

УДК 549.514.56-58:551.231(571.66)

Ф.Д. Сандалов¹, Н.В. Щипалкина², И.В. Пеков³, Н.Н. Кошлякова⁴,
С.Н. Бритвин⁵, Е.Г. Сидоров⁶

КРИСТОБАЛИТ И ТРИДИМИТ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ФУМАРОЛЫ АРСЕНАТНАЯ (ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА, РОССИЯ)

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9

ФГБУН Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
683006, Камчатский край, Петропавловск-Камчатский, бульвар Б.И. Пуйна, 9

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskie Gory, 1

St Petersburg State University, 199034, St Petersburg, University Embankment, 7/9

Institute of Volcanology and Seismology — Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
683006, Petropavlovsk-Kamchatsky, Piip Boulevard, 9

Охарактеризованы кристобалит и тридимит из активной фумаролы Арсенатная, вулкан Толбачик (Камчатка, Россия). Здесь эти минералы находятся в ассоциациях с фумарольными сильвином, санидином, касситеритом, гематитом, псевдобрукитом, йохиллеритом, тилазитом, бадаловитом. Кристобалит представлен тетрагональной α -модификацией; параметры элементарной ячейки для одного образца: $a = 4,975$ (7) Å, $c = 6,944$ (13) Å, $V = 171,89$ Å³. Тридимит представлен двумя модификациями — моноклинной (MC) и ромбической (PO-10). Параметры их элементарных ячеек: $a = 18,553$ (5), $b = 5,006$ (1), $c = 25,952$ (10) Å, $\beta = 117,68$ (2)°, $V = 2134,3$ (11) Å³ (моноклинная модификация); $a = 9,941$ (2), $b = 17,165$ (4), $c = 82,362$ (18) Å, $V = 14053,4$ (29) Å³ (ромбическая модификация). Минеральные ассоциации кристобалита и тридимита из фумаролы Арсенатная указывают на высокотемпературные условия образования этих минералов — не ниже 450–500 °С — при высокой степени участия HCl и HF в процессе газового метасоматоза базальта. Источником кремния выступил окружающий базальт, а сам этот элемент переносился, вероятно, в форме SiX₄, где X = F, Cl.

Ключевые слова: кристобалит, тридимит, минералы кремнезема, фумарола, газовый метасоматоз, вулкан Толбачик, Камчатка.

This article displays data on cristobalite and tridymite from the Arsenatnaya active fumarole, the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. The minerals occur in associations with fumarolic sylvite, sanidine, cassiterite, hematite, pseudobrookite, johillerite, tilasite, badalovite. Fumarolic cristobalite is tetragonal (α -modification); the unit-cell parameters for one of samples are: $a = 4,975$ (7) Å, $c = 6,944$ (13) Å, $V = 171,89$ Å³. There are two types of tridymite — monoclinic (MC) and orthorhombic (PO-10) — in the Arsenatnaya fumarole. The unit-cell parameters of these tridymite modifications are: $a = 18,553$ (5), $b = 5,006$ (1), $c = 25,952$ (10) Å, $\beta = 117,68$ (2)°, $V = 2134,3$ (11) Å³ (MC); $a = 9,941$ (2), $b = 17,165$ (4), $c = 82,362$ (18) Å, $V = 14053,4$ (29) Å³ (PO-10). Mineral assemblages of cristobalite and tridymite indicate high-temperature formation conditions of these minerals — not lower 450–500 °C — with a high participation degree of HCl and HF in process of basalt alteration by fumarolic gas. The surrounding basalt was a source of silicon. This element was, probably, transported in the form of SiX₄, where X = F, Cl.

Key words: cristobalite, trydimite, silica minerals, fumarole, gas metasomatosi, Tolbachik volcano, Kamchatka.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, аспирант; e-mail: fyodor.sandalov@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, канд. хим. н.; e-mail: estel58@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: igorekov@mail.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, вед. спец., канд. геол.-минер. н.; e-mail: nkoshlyakova@gmail.com

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра кристаллографии, профессор, докт. геол.-минер. н.; e-mail: sbritvin@gmail.com

⁶ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, лаборатория минералогии, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: mineral@kscnet.ru

Введение. Фумарола Арсенатная, расположенная на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (СП БТТИ), принадлежащем к вулканическому массиву Толбачик на Камчатке [Большое..., 1984], уникальна в минералогическом отношении. Арсенатную и расположенную рядом с ней фумаролу Ядовитую можно считать эталонными объектами для формации наземных эксгаляционных минералообразующих систем окислительного типа. В отложениях Арсенатной встречена самая богатая в мире (по видовому разнообразию) фумарольная арсенатная, силикатная, сульфатная, оксидная минерализация [Пеков и др., 2020]. Необычно велико здесь разнообразие эксгаляционных оксидов. В Арсенатной установлены гематит, тенорит, корунд, псевдобрукит, рутил, касситерит, различные шпинелиды, в том числе экзотические — купрошпинель CuFe_2O_4 , термаэрогенит CuAl_2O_4 [Pekov et al., 2018b], и минералы кремнезема — тримит, кристобалит и опал.

В статье охарактеризованы тримит и кристобалит из фумаролы Арсенатная, где они демонстрируют ряд интересных особенностей. Тримит и кристобалит как новые минералы были описаны Г. фон Ратом в вулканитах Сьерра-Сан-Кристобаль (Мексика) в 1861 и 1884 г. соответственно [Fronde, 1962]. Вулканическая формация выступает для этих модификаций кремнезема главной: кристобалит и тримит — довольно распространенные минералы эффузивных пород (андезитов, дацитов, базальтов) и вулканических туфов, отмечены они и среди вулканического стекла.

Кристобалит на вулканах формируется в постмагматическую стадию в результате газового метасоматоза пород и в процессе девитрификации стекла [Horwell et al., 2013; Иванова и др., 2018]; кроме того, он типичен для высокотемпературных фумарол ($t > 500$ °C), где может осаждаться напрямую из вулканического газа [Africano et al., 2003; Horwell et al., 2013]. Известны находки гипергенного кристобалита — продукта раскристаллизации опала [Минералы..., 1965]. В недавней статье [Inostroza et al., 2020] описаны кристобалитовые корки в фумаролах чилийских вулканов, где, по мнению авторов этой статьи, кристобалит образовался в результате гидротермального преобразования окружающих пород. При сернокислотном изменении вулканитов кристобалит может формироваться в ассоциации с пиритом и алунитом [Scher et al., 2012; Aguilera et al., 2016].

В целом образование этого минерала в гидротермальной среде при участии флюидов с высокой кислотностью хорошо описано в литературе [Papike et al., 1991; Africano, Bernard, 2000; Aguilera et al., 2016].

Тримит, как и кристобалит, образуется при пневматолитовом и гидротермальном процессах, а иногда и в результате изменения

стекловатой массы вулканических пород [Минералы..., 1965]. Для кристобалита характерны две модификации — кубическая (β -форма, высокотемпературная) и тетрагональная (α -форма, низкотемпературная); β -кристобалит стабилен при низком давлении и температуре 1470–1713 °C, тогда как тетрагональный кристобалит — метастабильная фаза, кристаллизующаяся в поле стабильности кварца [Боруцкий, 2010]. Кроме того, β -кристобалит трансформируется в низкотемпературную α -модификацию при температуре 170–270 °C [Боруцкий, 2010; Damby et al., 2014].

Для тримита, в отличие от кристобалита, установлено множество структурных модификаций, в частности наблюдается большое разнообразие ромбических и моноклинных низкотемпературных форм. Гексагональная модификация тримита (НР, устойчивая в интервале 380–1450 °C) является наиболее высокотемпературной [Graetsch, Flörke, 1991; Graetsch, 2009; Heaney et al., 2018]. Затем, при понижении температуры от 380 до 110 °C, происходит последовательная трансформация тримита в ромбические модификации: ОС → ОС (со сверхструктурой) → ОР. Когда температура опускается ниже 110 °C, устойчивыми становятся следующие три модификации: моноклинная (МС), моноклинная со сверхструктурой (МХ-1) и ромбическая (псевдоромбическая) L_2 – T_D (РО-10). Последняя представляет собой класс РО- n модификаций тримита, которые описываются как псевдоромбические, обладающие разной периодичностью укладки тетраэдрических кремнекислородных слоев. Для таких форм тримита (РО- n) параметры элементарных ячеек таковы: $a \sim 17,2$ Å, $b \sim 9,9$ Å, $c \sim n \cdot 8,2$ Å. Всего известно 11 таких сверхструктур, где $n = 1, 2, 5, 6$ и 10 [Heaney, 2018].

В работе [Konnert, Appleman, 1978] была впервые описана ромбическая модификация РО-10, причем указано, что она более стабильна в сравнении с моноклинными формами тримита — МС и МХ-1. Последняя разновидность достоверно не установлена в природе. Ее отсутствие среди минералов может быть обусловлено несколькими причинами: 1) меньшей плотностью структуры этой модификации по сравнению с остальными низкотемпературными формами и, значит, меньшей стабильностью [Graetsch, 2009]; 2) сложностью идентификации МХ-1-тримита при подготовке пробы (растирание образца в порошок) для рентгеновской дифрактометрии из-за легкости его перехода в МС-разновидность [Heaney, 2018].

В фумаролах ряда европейских вулканов — Санторин (Греция), Этна (Италия), Нисирос (Греция), Элдфелль (Исландия) — отмечены находки моноклинного тримита и кристобалита, нередко ассоциирующих с кристобалит-тримитовым опалом [Balić-Žunić et al., 2016]. В отложениях фумарол двух центральноамериканских вулканов — Сантьягuito в Гватемале и Изалько в Саль-

вадоре — тоже установлен кристобалит [Stoiber, Rose, 1974]. Кристобалит и тридимит отмечены и в толбачинских фумаролах, однако детальная минералогическая характеристика для этих находок не опубликована. На Втором конусе СП БТТИ был кратко описан моноклинный тридимит: он состоит из многослойных корочек толщиной до 1 см в порах обеленного шлака, а иногда встречаются тонкие бесцветные кристаллы гексагонального облика, нередко сдвойникованные [Большое..., 1984]. В высокотемпературных возгонах в фумаролах Первого и Второго конусов СП БТТИ установлен альфа-кристобалит в виде пылевидных налетов на лавах, измененных процессами газового метасоматоза [Большое..., 1984; Вергасова, Филатов, 2016].

Вулканический массив Толбачик и фумарола Арсенатная. Толбачинский вулканический массив расположен в восточной части Камчатского п-ова и относится к Ключевской группе вулканов. Под общим названием Толбачик обычно объединяют три крупные структуры: потухший андезитовый стратовулкан Острый Толбачик, действующий вулкан гавайского типа Плоский Толбачик и Толбачинский Дол — обширную активную зону площадного базальтового вулканизма с большим количеством разновозрастных шлаковых конусов. За последние полвека на Толбачике зафиксированы два базальтовых извержения, получившие названия БТТИ (наиболее мощное извержение, произошедшее в 1975–1976 гг.) [Большое..., 1984] и Трещинное Толбачинское извержение имени 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (ТТИ-50, которое произошло в 2012–2013 гг.) [Толбачинское..., 2017]. В результате событий 1975–1976 гг. возникло несколько моногенных вулканов — шлаковых конусов Северного и Южного прорыва, в том числе Второй конус СП БТТИ, к которому приурочена самая богатая фумарольная минерализация.

Фумарола Арсенатная находится в привершинной части Второго конуса СП БТТИ. Это активная фумарола окислительного типа; относимые к ней выходы газов занимают на поверхности площадь около 60 м². В отложениях этой фумаролы установлено 53 новых минеральных вида, а всего здесь идентифицировано 180 минералов; отметим, что в это число не входят еще более 40 недоизученных минеральных фаз [Пеков и др., 2020]. Впервые фумарола Арсенатная вскрыта нашим коллективом в ходе полевых работ в 2012 г. [Pekov et al., 2014]. Сложенная вулканическими бомбами и блоками базальтового шлака, она изобилует открытыми полостями-камерами, содержащими эксгаляционную минерализацию в разном количестве. По большей части камеры представляют собой разветвленные извилистые трещины шириной не более 10–15 см.

Фумарольные минералы образуют корки, покрывающие поверхность вулканических бомб и базальтового шлака, а часто нацело заполняют

поры и небольшие трещины в шлаке. Наиболее сильно минерализованный участок Арсенатной имеет протяженность 15 м при ширине до 1–1,5 м в южной части и 3–4 м в северной; самые богато минерализованные полости расположены на глубине от 0,3 до 4 м. Распределение минеральных ассоциаций характеризуется четкой вертикальной зональностью, обусловленной главным образом температурным режимом [Pekov et al., 2018a; Schipalkina et al., 2020b].

Фумарола Арсенатная приурочена к западному борту так называемого Микрограбена — крупной контракционной трещины, которая рассекает вершину Второго конуса практически в меридиональном направлении. Арсенатная — одна из самых горячих фумарол на Втором конусе СП БТТИ. Температура газов в ее свежевскрытых полостях, регулярно измерявшаяся нами с помощью хромель-алюмелевой термопары в ходе полевых работ 2012–2018 гг., колеблется от 350 до 490 °С, увеличиваясь с глубиной [Pekov et al., 2018a]. Отметим, что в 1976 г. в ходе и сразу после БТТИ температура фумарольного газа на Втором конусе достигала 700 °С [Меняйлов и др., 1980]; таким образом, происходит остывание фумарол этого конуса.

Материалы и методы исследований. Изучение микроморфологии, взаимоотношений и химического состава минералов проводилось в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxⁿ (площадь активной зоны кристалла 50 мм², сверхтонкое окно АТW-2). Разрешение прибора — 124 эВ, диаметр зонда — 3–5 мкм. Количественный энергодисперсионный анализ выполнялся на коллимированном детекторе при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 10 нА. Время накопления спектра (без учета «мертвого» времени) составляло 100 с. Порошковые рентгенограммы кристобалита и тридимита получены на дифрактометре «Rigaku R-AXIS Rapid II» с цилиндрическим детектором (монокроматизированное $\text{CoK}\alpha$ -излучение, 40 кВ, 15 мА, экспозиция 15 мин; геометрия Дебая—Шеррера, $d = 127,4$ мм). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора выполнено с помощью программного пакета *osc2tab* [Бритвин и др., 2017]. Минералы методом инфракрасной спектроскопии исследованы на фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ЛОМО, Россия) на кафедре минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Образцы были приготовлены в виде суспензии минерального порошка в вазелиновом масле. Для ИК-спектра вазелинового масла характерны

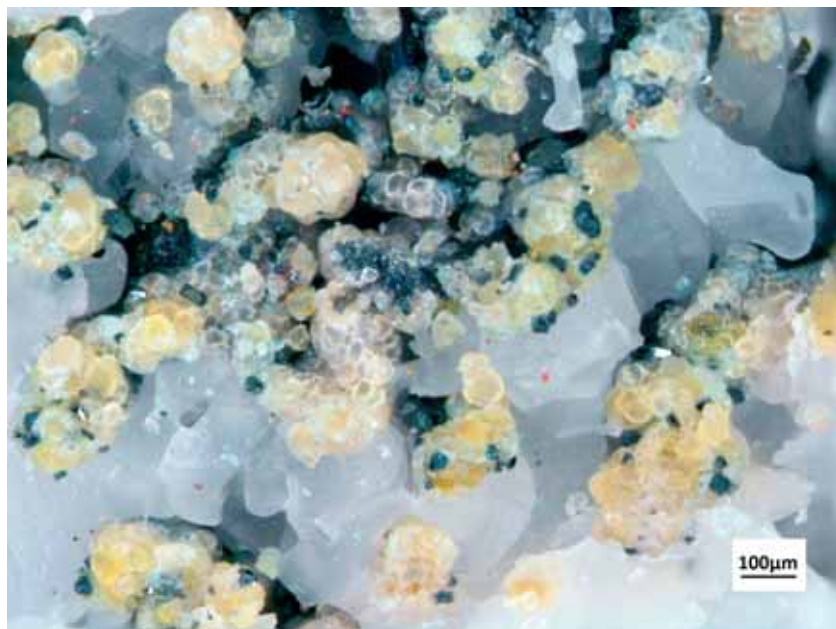


Рис. 1. Желтые и бесцветные сферолиты тетрагонального кристобалита с беловатым сильвином и черным гематитом из фумаролы Арсенатная

полосы поглощения в области $720\text{--}725\text{ см}^{-1}$, слабые полосы в области $970\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, полосы средней интенсивности в областях $1370\text{--}1460$, 2940 и 2850 см^{-1} . Диапазон съемки составлял $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, разрешение составляло см^{-1} , сигнал накапливался в течение 20 сканов. Спектры комбинационного рассеяния света (КР-, или рамановские спектры) получены на спектрометре «EnSpectr R532» с зеленым лазером (длина волны 532 нм) на кафедре минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Мощность лазерного пучка на выходе составляла 7 мВт , голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм , спектральное разрешение составляло 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна — около 10 мкм

при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение 70 с при усреднении по 20 экспозициям.

Кристобалит и тридимит из фумаролы Арсенатная. Оба этих минерала установлены в полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная, которая в разных участках прослеживается на глубине $1\text{--}2,5\text{ м}$ от дневной поверхности. Температура в разных полостях этой зоны на момент их вскрытия составляла от 250 до 450 °C [Pekov et al., 2018a]. Кристобалит и тридимит находятся в различных ассоциациях и демонстрируют разные формы выделения. По химическому составу они представляют собой практически чистый крем-

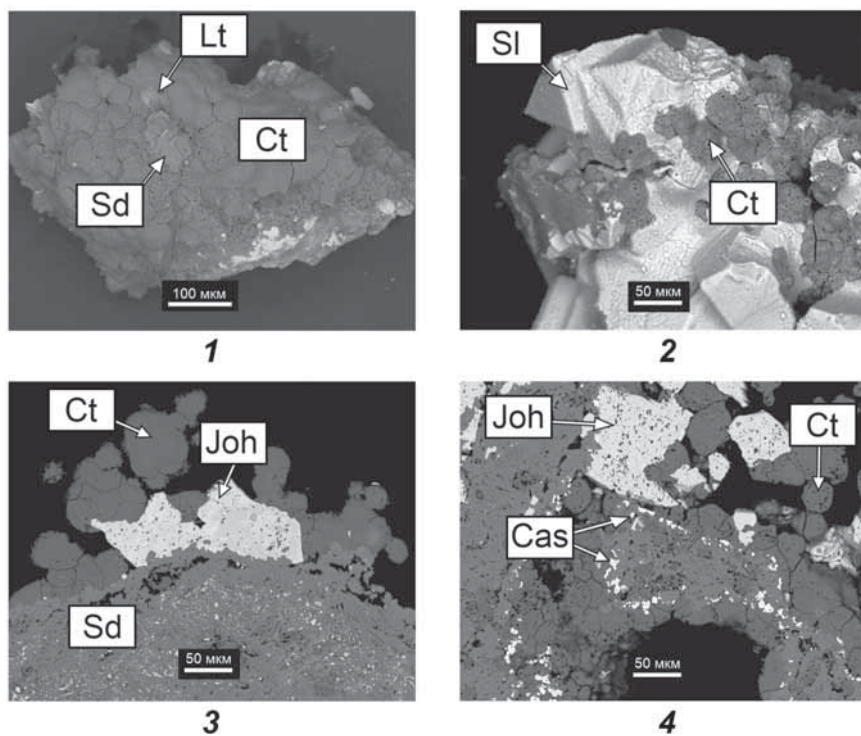
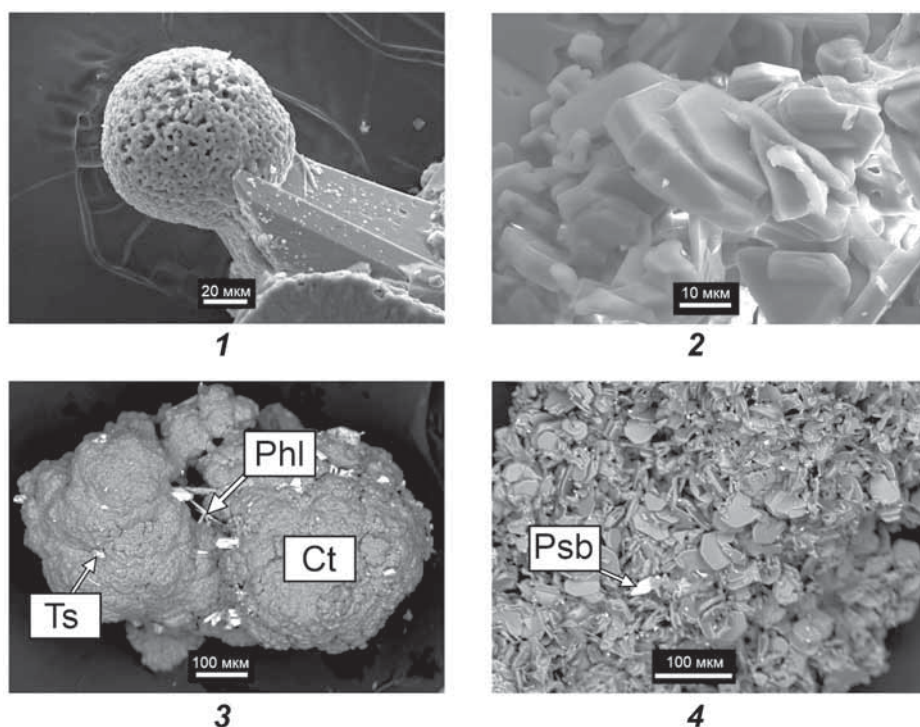


Рис. 2. Фото тетрагонального кристобалита (Ct) из фумаролы Арсенатная: 1, 3 и 4 — корки кристобалита с хорошо проявленной структурой типа «рыбья чешуя», образующейся при полиморфном переходе β -кристобалита в α -кристобалит; 2 — кавернозные почки кристобалита. Sl — сильвин, Sd — санидин, Lt — литидионит, Joh — йохиллерит, Cas — касситерит. РЭМ-изображения в отраженных электронах, 3 и 4 — полированные срезы

Рис. 3. Морфология тетрагонального кристобалита из фумаролы Арсенатная: 1 — сферолит (на йохиллерите); 2 — таблитчатые кристаллы; 3 — корка с фторфлогопитом (Phl) и тилазитом (Ts), 4 — сростки псевдогексагональных таблитчатых кристаллов с псевдобрукитом (Psb). Фото 3 и 4 — РЭМ-изображения в отраженных электронах, 1 и 2 — во вторичных электронах



незем, отвечая идеальной формуле SiO_2 : никаких элементов-примесей с атомными номерами выше, чем у Ве, на уровне, превосходящем порог их обнаружения рутинным электронно-зондовым методом, не обнаружено.

Кристобалит встречен в тесных сростаниях с санидином и сильвином. Как правило, он также ассоциирует с касситеритом, гематитом, псевдобрукитом, фторфлогопитом, литидионитом $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ и арсенатами — йохиллеритом $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, тилазитом $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ и бадаловитом $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$. Выделения кристобалита обладают различной морфологией и окраской. Так, обычные прозрачные бесцветные, белые либо желтые сферолиты размером около 0,05 мм (рис. 1). Реже встречаются почкообразные кавернозные агрегаты этого минерала до 0,1 мм на сильвиновой корке (рис. 2, 2). Иногда наблюдается обратная последовательность: сильвин нарастает на кристобалит. Наиболее распространены корки кристобалита толщиной до 70 мкм, обрастающие санидин и литидионит (рис. 2, 1) и нарастающие на тилазит (рис. 3, 3). Встречается кристобалит и в виде агрегатов таблитчатых кристаллов (размер кристаллов до 40 мкм), которые покрывают базальтовый шлак (рис. 3, 2). Эти кристаллы имеют псевдогексагональный облик (рис. 3, 4). По отношению к санидину и арсенатам кристобалит — более поздний минерал (рис. 3, 1). Характерная особенность кристобалитовых корок в фумароле Арсенатная — специфический тип трещиноватости, так называемая структура рыбьей чешуи [Hogwell et al., 2013] (рис. 2, 3, 4).

Во всех исследованных нами образцах из фумаролы Арсенатная кристобалит относится к тетрагональной модификации — α -кристобалиту, тогда

как кубическая модификация (β -кристобалит) не обнаружена. Это доказывается в первую очередь результатами порошковой рентгеновской дифрактометрии (табл. 1). В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек α -кристобалита для трех образцов из фумаролы Арсенатная. Отметим, что наши данные близки к литературным данным для α -кристобалита [Peacor, 1973]. На КР-спектрах (рис. 4, 2—5) видны типичные [Hogwell et al., 2013] полосы кристобалита с максимумами при 110, 227, 412 и 779 cm^{-1} . На ИК-спектрах также виден характерный для кристобалита [Chukanov, 2014] максимум поглощения при 621 cm^{-1} (рис. 5, 2). Отмеченные выше трещиноватые структуры фумарольных кристобалитовых корок («рыбья чешуя») напрямую связаны с полиморфным переходом: известно, что они образуются, когда высокотемпературная β -модификация кристобалита трансформируется в низкотемпературную α -форму при $\sim 170\div 210^\circ\text{C}$ [Damby et al., 2014].

Тридимит в фумароле Арсенатная представлен двумя модификациями: моноклинной (MC) и ромбической (PO-10), причем первая здесь более распространена. Для тридимита (MC) нами получены следующие параметры моноклинной элементарной ячейки (табл. 2): $a = 18,553(5)$, $b = 5,006(1)$, $c = 25,952(10)$ Å, $\beta = 117,68(2)^\circ$, $V = 2134,3(11)$ Å³. КР-спектр тридимита (MC) из этой фумаролы представлен на рис. 4, 1; в нем присутствуют полосы с максимумами при 351, 301, 434 и 207 cm^{-1} . Этот спектр схож с КР-спектром тридимита (MC), обнаруженного в импактном кратере Чезпик Бэй (Вирджиния, США) [Jackson et al., 2011]. Данными порошковой рентгеновской дифракции подтверждено наличие тридимита (PO-10) в фумароле Арсенатная (табл. 3). Он характеризуется следующими

параметрами элементарной ячейки: $a = 9,941(2)$, $b = 17,165(4)$, $c = 82,362(18)$ Å, $V = 14053,4(29)$ Å³. Тридимит (РО-10) образует таблитчатые кристаллы до 40 мкм, которые собраны в агрегаты размером до 90 мкм, нарастающие на санидин (рис. 6, 4). Тридимит (МС) проявляет большее разнообразие форм. Он встречается в виде сложных срастаний пластинчатых кристаллов (рис. 6, 1–3), а иногда образует игольчатые кристаллы до 0,1 мм в длину и их скопления в полостях базальтового шлака, которые наблюдаются совместно с массивными агрегатами пластинчатого тридимита неправильной формы (рис 6, 1). Тридимит (МС) находится в ассоциации с санидином, сильвином, касситеритом и литидионитом.

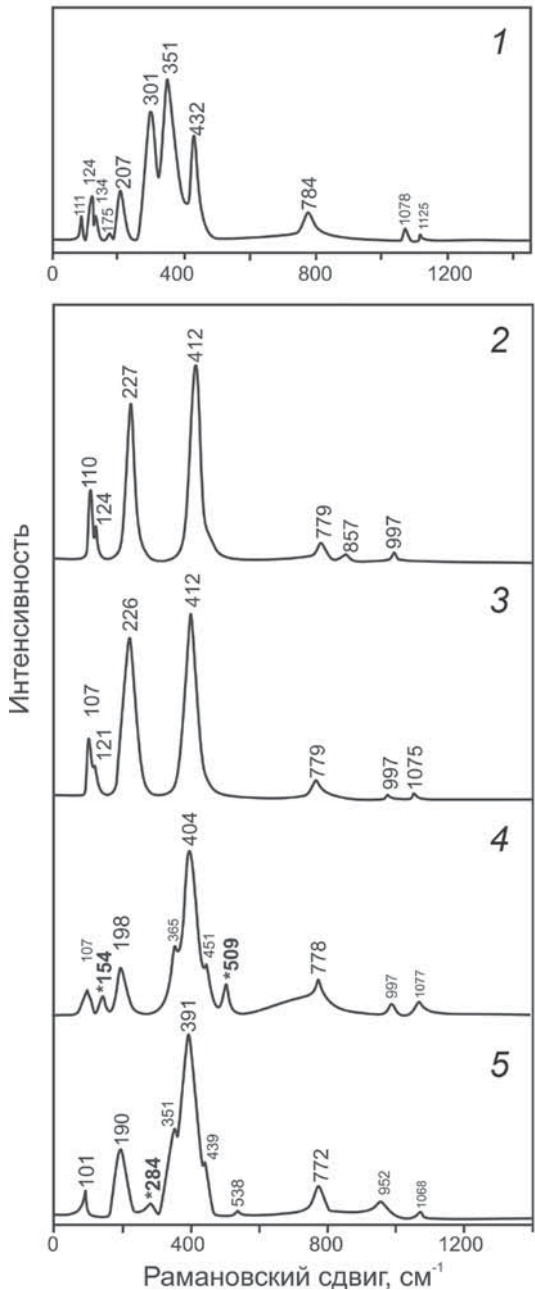


Рис. 4. КР-спектры моноклинного тридимита (1) и тетрагонального кристобалита (2–5) из фумаролы Арсенатная. Звездочкой обозначены полосы мышьяксо­держащего санидина, по [Schipalkina et al., 2020a]

Таблица 1

Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки тетрагонального кристобалита

hkl	1		2		3		4	
	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
101	4,057	100	4,042	100	4,051	100	4,045	100
111	3,147	8	3,140	11	3,142	7	3,138	7
102	2,859	10	2,844	8	2,850	7	2,846	9
200	2,493	14	2,484	13	2,488	12	2,487	12
112	2,480	5	—	—	—	—	—	—
211	2,124	3	2,118	2	2,121	2	2,119	2
202	2,028	3	2,023	2	2,023	2	2,023	2
113	1,941	5	1,933	3	1,936	3	1,933	3
212	1,879	5	1,873	3	1,875	3	1,874	3
203	1,701	3	1,695	2	1,696	1	1,695	2
301	1,617	4	1,613	3	1,614	3	1,613	3
311	1,538	3	1,535	2	1,536	1	1,535	2
302	1,500	3	1,496	2	1,498	1	1,497	2
312	1,437	3	1,433	2	1,434	1	1,433	2
214	1,374	3	1,367	1	1,370	1	1,367	1
Параметры тетрагональной элементарной ячейки	<i>a</i> = 4,986 Å		<i>a</i> = 4,975 (7) Å		<i>a</i> = 4,980 (2) Å		<i>a</i> = 4,976 (2) Å	
	<i>c</i> = 6,978 Å		<i>c</i> = 6,944 (13) Å		<i>c</i> = 6,953 (6) Å		<i>c</i> = 6,945 (6) Å	
	<i>V</i> = 173,47 Å ³		<i>V</i> = 171,89 (3) Å ³		<i>V</i> = 172,40 (1) Å ³		<i>V</i> = 171,90 (1) Å ³	

Примечания. 1 — по [Реасог, 1973], 2–4 — образцы из фумаролы Арсенатная (наши данные).

Таблица 2

Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки моноклинного тридимита

hkl	1		2	
	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
–311	4,338	100	4,324	100
400	4,106	82	4,102	52
–604	3,822	15	3,825	47
–513	3,460	3	3,457	1
204	3,398	5	3,390	2
–606	2,974	5	2,976	12
404	2,784	6	2,781	2
020	2,508	22	2,500	16
–608	2,311	7	2,311	6
–11,1,3	2,127	2	2,130	1
–12,0,2	2,091	2	2,091	4
–12,0,10	1,695	2	1,697	3
–15,1,5	1,635	2	1,630	2
–3,1,11	1,535	2	1,535	2
Параметры моноклинной элементарной ячейки	<i>a</i> = 18,547 Å		<i>a</i> = 18,553(5) Å	
	<i>b</i> = 5,015 Å		<i>b</i> = 5,006(1) Å	
	<i>c</i> = 25,938 Å		<i>c</i> = 25,952(10) Å	
	<i>V</i> = 2136,34 Å ³		<i>V</i> = 2134,3(11) Å ³	
	β = 117,68°		β = 117,68(2)°	

Примечания. 1 — по [Hirose, 2005], 2 — образец из фумаролы Арсенатная (наши данные).

Таблица 3

Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки ромбического тридимита

hkl	1		2	
	d, Å	I, %	d, Å	I, %
220	4,304	100	4.301	88
226	4,093	64	4.084	100
1,-3,13	3,901	1	3.916	6
2,2,10	3,810	56	3.808	25
240	3,252	24	3.250	19
0,-4,20	2,966	15	2.971	4
2,2,22	2,814	1	2.816	7
-3,1,19	2,596	1	2.611	21
400	2,484	11	2.484	17
Параметры ромбической элементарной ячейки	a = 9,932 Å		a = 9,941 (2) Å	
	b = 17,216 Å		b = 17,165 (4) Å	
	c = 81,864 Å		c = 82,362 (18) Å	
	V = 13997,87 Å ³		V = 14053,4 (29) Å ³	

Примечания. 1 — по [Konner, Appleman, 1978], 2 — образец из фумаролы Арсенатная (наши данные).

Результаты исследований и их обсуждение.

Кристаллит из фумаролы Арсенатная относится к тетрагональной α-модификации. Он встречается в виде сферолитов, пластинчатых кристаллов, а также корок, у которых иногда наблюдается структура типа рыбьей чешуи, возникшая в результате β→α полиморфного перехода: этот переход сопровождается уменьшением объема приблизительно на 5%, что и обуславливает растрескивание. Для синтетического кристаллита такая трансформация (β→α)

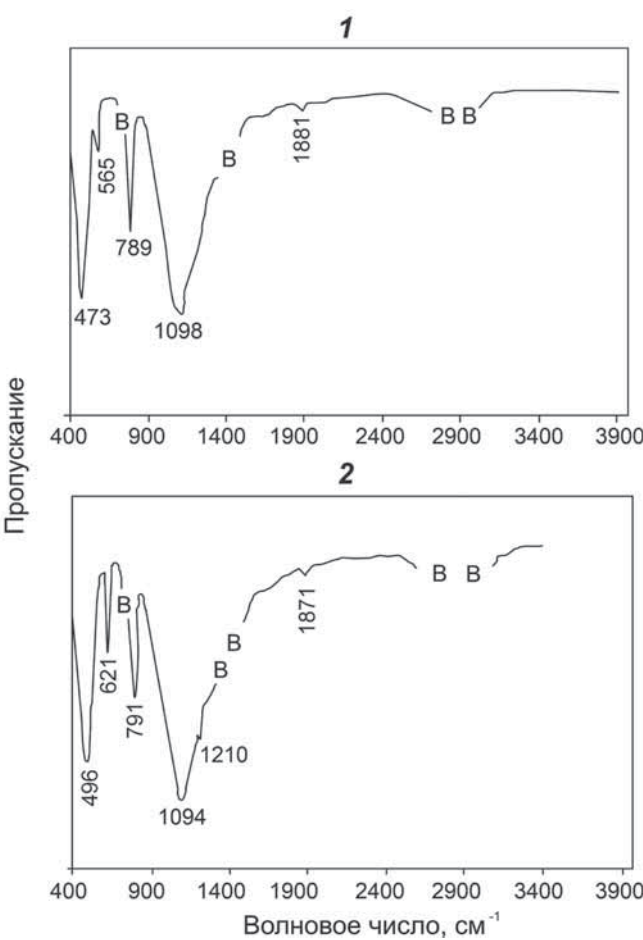
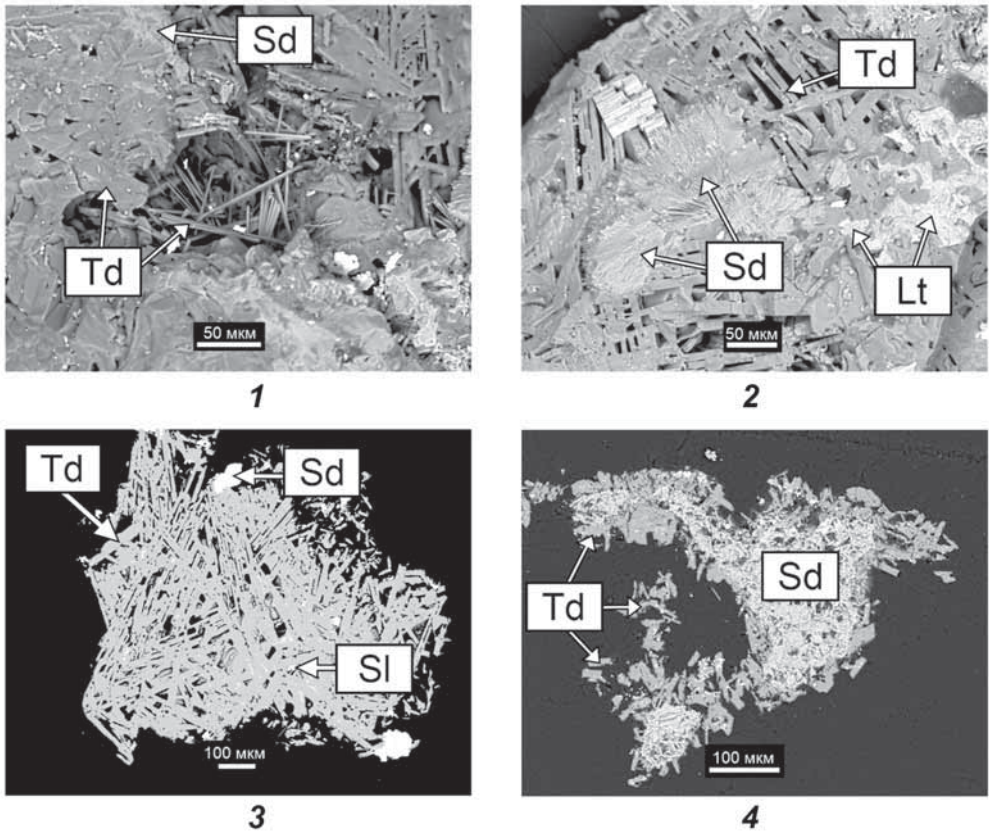


Рис. 5. ИК-спектры тридимита и кристаллита из фумаролы Арсенатная: 1 — моноклинный тридимит, 2 — тетрагональный кристаллит. Буквой В обозначены области пиков вазелинового масла, которое использовалось при подготовке проб

Рис. 6. Моноклинный и ромбический тридимит из фумаролы Арсенатная. На фотографиях 1–3 показан моноклинный тридимит (Td): 1 — игольчатые кристаллы в полостях и пластинчатые кристаллы с санидином (Sd); 2 — пластинчатые кристаллы, на которые нарастают санидин и литидионит (Lt); 3 — тот же образец с санидином и сильвином (Sl); 4 — каемка из кристаллов ромбического тридимита вокруг ажурных агрегатов санидина. РЭМ-изображения в отраженных электронах, 3 и 4 — полированные срезы



наблюдается при температуре 170–270 °C [Fronde, 1962], а для природного из поствулканических образований в литературе приводится интервал 170–210 °C [Damby et al., 2014]. Авторы указанной работы подробно описали особенности полиморфного перехода $\beta \rightarrow \alpha$ в кристобалите из вулканического пепла. Ими проведен сравнительный анализ порошковграмм двух модификаций кристобалита и установлены пределы вариаций межплоскостных расстояний для наиболее интенсивных рефлексов: для α -кристобалита это (101) с $d_{101}=3,982 \pm 4,081$ Å, а для β -формы — (111) с $d_{111}=4,082 \pm 4,137$ Å.

Кроме того, Д. Дэмби с соавторами заключили, что в вулканической системе вероятнее обнаружить α -модификацию фумарольного кристобалита, нежели β -форму, так как для стабилизации последней при низких значениях температуры необходимо значительное содержание примесных компонентов, например, не менее 6,3 масс.% Al_2O_3 [Damby et al., 2014]. У кристобалита из фумаролы Арсенатная на порошковых рентгенограммах отмечены следующие межплоскостные расстояния для главного рефлекса (d_{101} , $I = 100\%$): 4,042, 4,051 и 4,045 Å, которые, как показано выше, отвечают α -кристобалиту. Результаты ИК- и КР-спектроскопического изучения образцов исследованного нами α -кристобалита также хорошо согласуются с литературными данными для этого минерала [Peacor, 1973; Chukanov, 2014].

Для тридимита по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии здесь установлены две модификации — ромбическая (или, возможно, псевдоромбическая, PO-10 (pseudo-orthorhombic), или L_2-T_D) и моноклинная (МС или L_1-T_O). Эти полиморфы низкотемпературного тридимита, по данным [Graetsch, 2009], наиболее распространены в природе, причем ромбический (или псевдоромбический) тридимит (PO) встречается чаще [Smelik, Reeber, 1990]. Наиболее интенсивные рефлексы порошковых рентгенограмм для тридимита (PO-10) — $d_{226}=4,09$ и $d_{220}=4,30$ Å; кроме того, в рентгенограмме присутствует отражение с $d_{240}=3,25$ Å ($I \sim 20\%$). Для моноклинного тридимита наиболее интенсивны рефлексы $d_{004}=4,10 \pm 4,11$ и $d_{311}=4,32 \pm 4,34$ Å, а иногда проявляется рефлекс $d_{312}=3,22$ Å с $I = 3\%$ [Graetsch, Flörke, 1991]. У тридимита МС из фумаролы Арсенатная значения d для главных рефлексов (табл. 2) — 4,32 и 4,10 Å, тогда как у тридимита (PO-10) значения межплоскостных расстояний для главных рефлексов (табл. 3) составляют 4,30, 4,08 и 3,25 Å, что не противоречит рентгенодифракционным данным, полученным для этих модификаций другими исследователями [Konnert, Appleman, 1978; Hirose, 2005].

Тридимит и кристобалит в фумароле Арсенатная присутствуют в тех же минеральных ассоциациях, где встречаются сильвин, санидин, йохиллерит, фторфлогопит, тилазит, касситерит,

псевдобрукит. Совместное нахождение этих двух минералов кремнезема с касситеритом и силикатами указывает на высокотемпературные условия образования — не ниже 450–500 °C [Сандалов и др., 2018; Schipalkina et al., 2020b]. Известно, что в вулканических системах кремний может переноситься в газе в виде SiO и SiO_2 при температуре более 950 °C и давлении ~ 1 атм, ниже 900 °C этот элемент может находиться в газовой фазе, а кроме того, в соединениях с фтором — SiOF_2 или SiF_4 [Чураков и др., 2000].

Доминирование кислотных компонентов (HF , HCl) в составе фумарольных газов на Толбачике в самом начале постэруптивных процессов БТТИ [Меняйлов и др., 1980] и тесная ассоциация кристобалита и тридимита с сильвином, фторсиликатами и фторарсенатами могут указывать на перенос кремния в газовой фазе именно в соединениях с галогенами, в частности с фтором по реакции $\text{SiF}_4(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{тв}) + 4\text{HF}(\text{газ})$. Этот процесс образования кремнезема в ходе реакции тетрафторида кремния с парами воды хорошо описан для вулканических систем [Серафимова, 1979; Зеленский, 2003; De Hoog et al., 2005]. При снижении температуры происходит нарушение равновесия газ–порода, кремний выщелачивается газом из породы с образованием летучего SiF_4 , в результате окислительного распада которого могут формироваться минералы кремнезема [Зеленский, 2003]. Другой галоген — хлор — также, вероятно, участвует в переносе кремния, формируя с ним SiCl_4 при температуре < 750 °C [Allen et al., 2000; Shmulovich et al., 2006].

Мы предполагаем, что образование тридимита и кристобалита в фумароле Арсенатная и других фумаролах Толбачика происходило двумя способами, но в результате одного процесса — газового метасоматоза, действующего на базальт, причем участвовавшие в процессе газы были насыщены HCl и HF . В первом случае осаждение кристаллического кремнезема происходило, по сути, на месте, без существенного переноса Si . Кристобалит и тридимит кристаллизовались из насыщенного кремнеземом газа, для которого источником Si служил окружающий базальт. В результате замещения базальта, слагающего стенки фумарольных камер, образовались и ассоциирующие с минералами кремнезема силикаты — санидин и фторфлогопит.

Второй способ подразумевает, что выщелоченный из пород кремний мог переноситься на значительное расстояние, в первую очередь в форме SiF_4 , который затем разлагался с образованием корок SiO_2 на йохиллерите и других фумарольных арсенатах, псевдобруките, касситерите, сильвине. Мы предполагаем, что тридимит, как правило, возникал по первому механизму, судя по минеральным ассоциациям, а для осаждения кристобалита наиболее вероятным представляется второй способ.

В одной из фумарольных камер в той же полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная, было установлено высококремнеземистое стекло. Спустя некоторое время, уже после извлечения на поверхность, оно в атмосферных условиях трансформировалось в кристобалитовый опал (К-опал). Авторами работы [Horwell et al., 2013] в стекловатой матрице андезидацитов Суфриер-Хилс (о. Монтсеррат, Карибский архипелаг) отмечено присутствие «перьевидных» включений кристобалита с размерами <1–3 мкм. Эти исследователи предположили, принимая во внимание гипотезу [Jones, Segnit, 1972], что такие тонкие перьевидные включения кристобалита в стекле способствовали формированию фумарольного кристобалита, нарастающего на них эпитаксически. Возможно, и в массе толбачинского базальтового стекла существовали такие кристобалитовые затравки, благодаря которым именно кристобалит, а не тридимит, кристаллизовался из вулканического газа.

Закключение. Нами приведена минералогическая характеристика тетрагонального кристобалита, моноклинного и ромбического тридимита, найденных в отложениях активной фумаролы Арсенатная (вулканический массив Толбачик, Камчатка). Толбачинский тетрагональный кристобалит обладает многообразием форм — обнару-

жены корки, кавернозные агрегаты, пластинчатые кристаллы этого минерала; для моноклинного тридимита характерны сростки пластинчатых кристаллов и игольчатые выделения. Также отметим, что находка ромбического тридимита — первая в постмагматических образованиях камчатских вулканов. Все три модификации SiO_2 находятся в ассоциации с другими фумарольными оксидами (касситеритом, псевдобрукситом, гематитом), силикатами (санидином, фторфлогопитом), арсенатами (йохиллеритом, тилазитом) и хлоридами (сильвином). Нахождение кристобалита и тридимита в таких минеральных ассоциациях указывает на относительно высокотемпературные условия их образования, не ниже 450–500 °С, при высокой степени участия HCl и HF в этом процессе. Источником кремния выступил базальт, подвергшийся газовому метасоматозу, а перенос кремния, вероятно, осуществлялся в виде SiX_4 , где $X = \text{F}, \text{Cl}$.

Благодарности. Порошковое рентгенографическое изучение минералов осуществлено на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 / Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 633 с.

Боруцкий Б.Е. Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 5. Минеральные виды и метастабильное минералообразование // Нов. дан. минер. 2010. Т. 45. С. 153–166.

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Зап. РМО. 2017. Вып. 3. С. 104–107.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-экзгальсионной минерализации // Вулканология и сейсмология, 2016. Т. 2. С. 3–17.

Зеленский М.Е. Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпературных фумарол на вулкане Мутновский (Камчатка): Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 2003.

Иванова Д.А., Щербаков В.Д., Плечов П.Ю. и др. Кристобалит в экструзивных породах вулкана Безымянный // Новые данные о минералах. 2018. Т. 52, № 2. С. 51–59.

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

Минералы: Справочник. Т. 2. Вып. 2. Простые окислы / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской. М.: Наука, 1965. С. 210–225.

Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В. и др. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 5–6. С. 826–843. DOI: 10.15372/GiG2019167.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В. и др. Касситерит из фумарольных эксгальсий вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. 2019. Т. 53, № 3. С. 60–70.

Серафимова Е.К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М.: Наука, 1979. 168 с.

Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. (ТТИ-50) / Под ред. Е.И. Гордеева, Н.Л. Добрецова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. 421 с.

Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А. и др. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов на вулкане Кудрявый, Итуруп, Курилы // Геохимия. 2000. Вып. 5. С. 485–501.

Africano F., Bernard A., Korzhinsky M. High temperature volcanic gas geochemistry (major and minor elements) at Kudryavy Volcano, Iturup Island, Kuril Arc, Russia // *Vulcanica*. 2003. Vol. 1. P. 87–94.

Africano F., Bernard A. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan // *J. Volc. Geoth. Res.* 2000. Vol. 97, N 1–4. P. 475–495.

Aguilera F., Layana S., Rodriguez-Diaz A. et al. Hydrothermal alteration, fumarolic deposits and fluids from Lastarria Volcanic Complex: A multidisciplinary study // *And. Geol.* 2016. Vol. 43, N 2. P. 166–196.

Allen A.G., Baxter P.J., Ottley C.J. Gas and particle emissions from Soufrière Hills Volcano, Montserrat, West Indies: characterization and health hazard assessment // *Bull. Volc.* 2000. Vol. 62, N 1. P. 8–19.

Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P. et al. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. Updates in Volcanology — from volcano modelling to volcano geology. L.: InTech Open Access Publishers, 2016. P. 267–322.

- Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Dordrecht: Sprin. Verlag, 2014.
- Damby D.E., Llewellyn E.W., Horwell C.J. et al. The α - β phase transition in volcanic cristobalite // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47, N 4. P. 1205–1215.
- De Hoog J.C.M., Van Bergen M.J., Jacobs M.H.G. Vapour-phase crystallisation of silica from SiF_4 -bearing volcanic gases // Ann. Geophys. 2005. Vol. 48, N 4–5. P. 775–785.
- Fronzel C. The System of Mineralogy: Silica Minerals. 7th ed. N.Y.: Wiley, 1962. 334 p.
- Graetsch H., Flörke O.W. X-ray powder diffraction patterns and phase relationship of tridymite modifications // Z. Krist. — Cryst. Mater. 1991. Vol. 195, N 1–4. P. 31–48.
- Graetsch H.A. Modulated crystal structure of incommensurate low tridymite // Acta Cryst. 2009. Vol. 65, N 5. P. 543–550.
- Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V. Silica: Physical behavior, geochemistry, and materials applications // Walter de Gruyter GmbH and Co KG, 2018. Vol. 29. 626 p.
- Hirose T., Kihara K., Okuno M. et al. X-ray, DTA and Raman studies of monoclinic tridymite and its higher temperature orthorhombic modification with varying temperature // J. Miner. Petrol. S. 2005. Vol. 100, N 2. P. 55–69.
- Hoffman W., Laves F. Zur Polytypie und Polytropie von Tridymit // Naturwissenschaften. 1964. Vol. 51. P. 335.
- Horwell C.J., Williamson B.J., Llewellyn E.W. et al. The nature and formation of cristobalite at the Soufrière Hills volcano, Montserrat: implications for the petrology and stability of silicic lava domes // Bull. Volc. 2013. Vol. 75, N 3. P. 696.
- Inostroza M., Aguilera F., Menzies A. et al. Deposition of metals and metalloids in the fumarolic fields of Gualatiri and Lastarria volcanoes, northern Chile // J. Volc. Geotherm. Res. 2020. Vol. 393. P. 106803. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2020.106803.
- Jackson J.C., Horton Jr. J.W., Chou I., Belkin H.E. Monoclinic tridymite in clast-rich impact melt rock from the Chesapeake Bay impact structure // Amer. Miner. 2011. Vol. 96. P. 81–88.
- Jones J.B., Segnit E.R. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases // J. Geol. Soc. Austral. 1971. Vol. 18, N 1. P. 57–68.
- Konnert J.H., Appleman D.E. The crystal structure of low tridymite // Acta Cryst. 1978. B34 (2). P. 391–403.
- Papike J.J., Keith T.E., Spilde, M.N. et al. Geochemistry and mineralogy of fumarolic deposits, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska: Bulk chemical and mineralogical evolution of dacite-rich protolith // Amer. Miner. 1991. Vol. 76, N 9–10. P. 1662–1673.
- Peacor D.R. High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion // Z. Krist. 1973. Vol. 138. P. 274–298.
- Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V. et al. Fumarolic arsenates — a special type of arsenic mineralization // Eur. J. Miner. 2018a. Vol. 30. P. 305–322.
- Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N. et al. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermarogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Minerals. 2018b. Vol. 8, N 11. P. 498.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$ // Miner. Mag. 2014. Vol. 78, N 4. P. 905–917.
- Scher S., Williams-Jones A. E., Williams-Jones G. Fumarolic activity, acid-sulfate alteration, and high sulfidation epithermal precious metal mineralization in the crater of Kawah Ijen Volcano, Java, Indonesia // Econom. Geol. 2013. Vol. 108, N 5. P. 1099–1118.
- Shchipalkina, N.V., Pekov, I.V., Britvin, S.N. et al. Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine–filatovite solid solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Phys. Chem. Miner. 2020a. Vol. 47, N 1. P. 47.
- Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N. et al. Unusual silicate mineralization from fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Part I. Ino-, cyclo-, neso-, phyllosilicates // Eur. J. Miner. 2020b. Vol. 32. P. 101–119.
- Shmulovich K.I., Yardley B.W.D., Graham C.M. Solubility of quartz in crustal fluids: experiments and general equations for salt solutions and H_2O – CO_2 mixtures at 400–800 °C and 0.1–0.9 GPa // Geofluids. 2006. Vol. 6, N 2. P. 154–167.
- Smelik E.A., Reeber R.R. A study of the thermal behavior of terrestrial tridymite by continuous X-ray diffraction // Phys. Chem. Min. 1990. Vol. 17, N 3. P. 197–206.
- Stoiber R.E., Rose W.I.Jr. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes // Geoch. et Cosm. Acta. 1974. Vol. 38. P. 495–516.

Поступила в редакцию 17.12.2020

Поступила с доработки 27.01.2021

Принята к публикации 27.01.2021