

Кнасибфит $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$ редкий минерал вулканических эксгалляций
*М.А. Назарова¹, А.П. Шаблинский², Л.П. Вергасова¹, С.К. Филатов², С.В. Москалева¹,
Р.С. Бубнова³*

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006 Петропавловск-Камчатский, e-mail: nazarovatar@mail.ru*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, ИНОЗ, Кафедра кристаллографии 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*

³*Институт химии силикатов РАН, 199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

Представлены результаты минералого-кристаллохимических исследований первой находки на Камчатке минерала класса фторидов кнасибфита из отложений фумарол Большого трещинного Толбачинского извержения.

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 [1]), произошедшего в 1975-1976 гг. в южной зоне шлаковых конусов вулкана Плоский Толбачик. Впервые минерал кнасибфит класса фторидов был обнаружен в фумаролах кратера Ла Фосса, Липарские острова, Италия [7].

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 эксгалляционно-вулканогенным существенно медным рудопроявлением [4]. Минералы класса фторидов слагают здесь околорудные образования и, безусловно, интересны сами по себе, как редкие минералы [4].

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» в пределах основного фумарольного поля Второго конуса СП БТТИ [2]. Температура поверхности отбора соответствовала 100–200 °С. В работе [4] приводится температура и состав газов фумаролы «Ядовитая» на 1976 г. 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 давления [4]). Корочки, представленные, в основном, скрытокристаллической фазой (ральстонитом), с нижней стороны обрастали хорошо образованными микрокристаллами и легко поддавались разрушению пальцами. Формированию кристаллических агрегатов способствовали, видимо, благоприятные термодинамические условия природной камеры-ловушки в пределах воздушного пространства между отложениями и поверхностью глыбовой лавы.

Методы исследования

Минерал кнасибфит установлен на базе комплексного минералого-кристаллохимического изучения пробы Тол-34/77. При этом были использованы результаты микроскопического изучения пробы, химического анализа, рентгенографии моно и поликристаллов.

Проба Тол-34/77 предварительно просматривалась под бинокулярным микроскопом. Химическое исследование пробы проводилось 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 Vega 3, оснащённом энерго-дисперсионным детектором X-MAX-80 mm² при напряжении 20 kV, силе тока 0.730 нА и диаметре пучка 0.22 н.м. (аналитик С.В. Москалёва, ИВиС ДВО РАН). Обработка осуществлялась с использованием программного обеспечения AZtec. Также на базе сканирующей электронной микроскопии с препаратов с частицами, имеющими кристаллический налет, были сфотографированы некоторые минералы класса фторидов. Результаты рентгенофазового анализа получены при проведении съёмки на дифрактометре XRD-7000 Maxima Shimadzu (Cu K α , 30 kV, 30 mA, сцинтиляционный детектор NaI, аналитик Назарова М.А., ИВиС ДВО РАН).

Рентгеноструктурный анализ монокристалла кнасибфита выполнен (А.П. Шаблинский СПбГУ) на дифрактометре Bruker Каппа APEXDUO, оснащённом ССD детектором с использованием монохроматизированного MoK α -излучения; шаг по ω составлял 0,5. Были введены поправки на фактор Лоренца, поляризацию, поглощение и фоновое излучение с использованием программных комплексов APEX и SADABS [7].

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 прорастания. Скрытокристаллическая фаза была непрозрачной кремовато-белого цвета на свежем сколе. Кристаллическая фаза состояла из прозрачных бесцветных индивидов с сильным стеклянным блеском. Большинство кристаллов имело изометричный облик. Электронно-микроскопическое изображение кристалла кнасибфита и сопутствующих ему минералов меняйловита $Ca_4AlSi(SO_4)F_{13} \cdot 12H_2O$, гиератита K_2SiF_6 и, предположительно геклаита $KNaSiF_6$, представлены на рисунке. По данным микроскопических исследований здесь были также обнаружены гипс, тонкодисперсный гематит, который окрашивал корочку с поверхности в бледный грязно-розовый цвет, и единичные кристаллы черного цвета шпинелидов, являющиеся реликтами рудной фазы исходных изверженных пород (магнезиальные базальты умеренной щёлочности [1]).

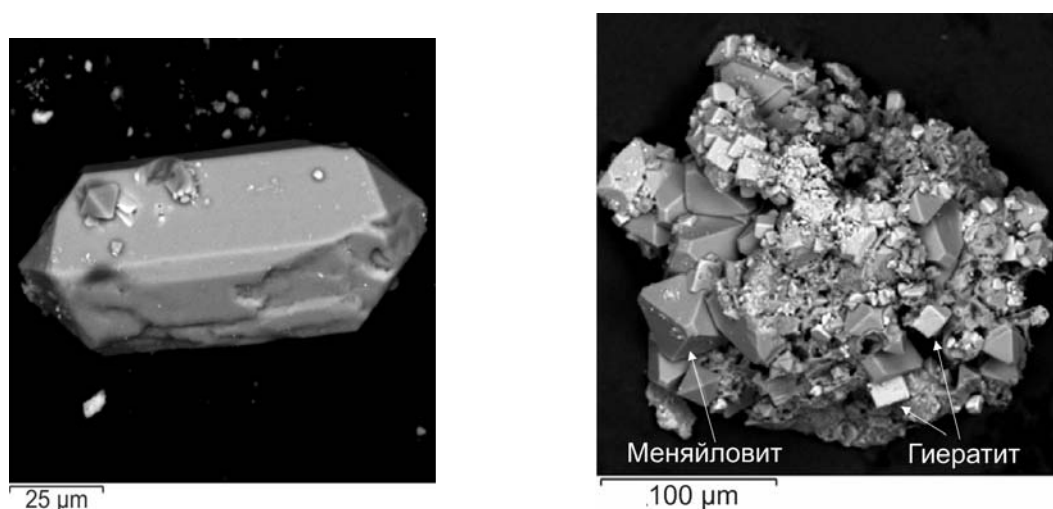


Рисунок. Электронно-микроскопическое изображение пробы Тол-34/77:
а - кристалл кнасибфита; б - агрегат кристаллов классов фторидов.

Количественный химический анализ корочек (Тол-34/77, в % масс.): SiO₂ 9,07, TiO₂ 0,40, Al₂O₃ 14,33, Fe₂O₃ 0,37, FeO 0,40, MnO 0,02, MgO 6,43, CaO 6,41, Na₂O 6,30, K₂O 9,82, H₂O⁻ 3,62, H₂O⁺ 16,23, P₂O₅ 0,02, SO₃ 3,53, Cl 0,35, F 39,65, O=F₂(-16,69), O=Cl₂(-0,07). Сумма 100,19. Методом водной вытяжки определено содержание H₃BO₃, которое составило 0,23 мг/л (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 угольное. Эмпирическая формула кнасибфита $(Na_{3,88}Mg_{0,01}K_{0,11})_{\Sigma 4}K_{3,06}Si_{2,98}Al_{0,1}BF_{22}$ рассчитана по 6 анализам (таблица).

Таблица. Химический состав кнасибфита с вулкана Толбачик

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 ₂ O ₃ (синт.)
F	57,87	56,64–58,53	0,71	CaF ₂

*- встречается только в одном анализе

Рентгенофазовый анализ был также проведен с использованием части пробы, обогащенной кристаллической фазой, в которой по данным химических исследований был установлен минерал кнасибфит. Тесное срастание кнасибфита с сопутствующими минералами меняйловитом, гиератитом (см. рис. 1 б), ральстонитом и геклаитом. Малые размеры (до 10 μm) кристаллов не позволили отбор мономинеральных фаз. На дифрактограмме присутствуют пики всех минеральных фаз, находящихся в ассоциации с кнасибфитом. Характеристики линии кнасибфита: 4,84 (14); 3,20 (86); 3,07 (14); 3,00 (72); 2,34 (88); 2,28 (51); 2,09 (49); 1,796 (31) определены по работе [7]. Линии ральстонита: 5,67 (17); 5,03 (40); 2,87 (74); 1,918 (42); 1,752 (41); 1,505 (18); 1,437 (19) находятся в соответствии с данными [PDF, карт. 18-1085]. Линии меняйловита: 9,67 (66); 5,88 (60); 5,03 (40); 4,17 (45); 3,82 (18); 3,20 (86); 2,54 (69); 2,17 (100); 1,821 (74) определены по работе [3]. Линии гиератита: 4,70 (70); 2,87 (74); 2,34 (88); 2,02 (80); 1,66 (16); 1,563 (18); 1,286 (14) сопоставлены с данными [PDF, карт. 07-0217].

Параметры элементарной ячейки кнасибфита по порошковым данным были рассчитаны в ромбической сингонии, пространственной группе *Imm 2*; $a = 17,14$ (1), $b = 5,530$ (4), $c = 9,185$ (9) Å, $V = 870,3$ (8) Å³.

Кристаллическая структура решалась методом изменения знака заряда, а затем была уточнена в программе Jana 2006 [8] до R-фактора 1,8 % на основе 943 независимых рефлексов. Уточнение кристаллической структуры подтвердило, что кнасибфит ромбический, пр. гр. *Imm 2*; $a = 17,181$ (2), $b = 5,537$ (4), $c = 9,205$ (7) Å, $V = 875$ (1) Å³.

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

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-12106. Монокристалльные рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Большое трещинное Толбачинское извержение // Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 638 с.
2. Вегасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-экспаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.
3. Вегасова Л.П., Семёнова Т.Ф., Епифанова В.Б. и др. Меняйловит $Ca_4AlSi(SO_4)F_{13} \cdot 12H_2O$ – новый минерал вулканических экспаляций // Вулканология и сейсмология. 2004. № 2. С. 3-8.
4. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности экспаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.

5. *Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 164 с.
6. *Bruker.* APEXII and SADABS. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. 2003.
7. *Demartin F., Gramaccioli C.M., Campostrini 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.
8. *Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L.* Jana 2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague. 2006.