

УДК 549.752.13+548.736.5+551.231 (571.66)

НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ ХЛАДНИИТА ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ХЛАДНИИТА

© 2023 г. Член-корреспондент РАН И. В. Пеков^{1,*}, Н. В. Зубкова¹, А. А. Агаханов², А. Г. Турчкова¹, Е. С. Житова³, академик РАН Д. Ю. Пуцаровский¹

Поступило 20.06.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принято к публикации 04.07.2023 г.

В эксгальциях активной фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка) установлена новая, необычная по химическому составу разновидность редкого фосфата из группы филловита — хладниита, обогащенная As^{5+} и лишенная Fe. Она входит в состав высокотемпературного (500–750°C) парагенезиса с кальцийохиллеритом, фторапатитом, метатенардитом, диопсидом, энстатитом, форстеритом и гематитом. Это новый генетический тип для минералов группы филловита. Решена кристаллическая структура толбачинского хладниита, $R1 = 4.32\%$. Минерал тригональный, $R-3$, $a = 14.9831(2)$, $c = 42.8050(7)$ Å, $V = 8322.1(3)$ Å³. Структурная формула: $M^{13}(Na_{0.56}\square_{0.44})_2^{M21}(Na_{0.81}Ca_{0.19})_2^{M31}(Na_{0.97}\square_{0.03})_6^{M12}(Ca_{0.64}Na_{0.36})_6^{M1}Mn^{M2}(Mg_{0.54}Ca_{0.46})^{M3-9}Mg_{30}^{M10}(Mg_{0.94}Ca_{0.06})_6^{M11}Mg_6(P_{33.53}As_{2.47})O_{144}$ ($Z = 3$). На материале всех находок хладниита в метеоритах и земных объектах разных генетических типов обсуждаются его кристаллохимические особенности и их связь с обстановками образования.

Ключевые слова: хладниит, группа филловита, фосфат, кристаллическая структура, фумарольные эксгальции, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S2686739723601485, EDN: WHMDIJ

Хладниит — минерал с идеализированной формулой $Na_3CaMg_{11}[PO_4]_9$ — относится к группе филловита, куда также входят филловит $Na_3CaMn_{11}^{2+}[PO_4]_9$, джонсомервиллит $Na_3CaFe_{11}^{2+}[PO_4]_9$ и галилейит $Na_3Fe^{2+}Fe_{11}^{2+}[PO_4]_9$. Все эти изоструктурные фосфаты тригональные, пространственная группа $R-3$, $a = 14.9–15.3$, $c = 41.7–43.3$ Å [1–8]. Такая запись их формул, с 36 атомами O на формулу ($Z = 12$), утверждена Международной минералогической ассоциацией лишь в 2021 г. после принятия новой номенклатуры группы филловита [8], исходно же хладниит был описан в 1994 г. с формулой $Na_2CaMg_7[PO_4]_6$ ($Z = 18$) [3]. Также отметим, что сторнесит-(Y),

охарактеризованный в 2006 г. в качестве нового минерала группы филловита с формулой $(Y,Ca)\square_2Na_6(Ca,Na)_8(Mg,Fe)_{43}(PO_4)_{36}$ ($Z = 3$) [6], был при разработке этой номенклатуры отнесен к редкоземельной разновидности хладниита и, соответственно, дискредитирован как самостоятельный минеральный вид [8].

Хладниит сначала был обнаружен в метеоритах — железных [3] и каменных [9], а затем и на Земле — в метаморфических породах [6] и в обогащенных фосфатами гранитных пегматитах [7, 8]. Химический состав образцов хладниита из объектов разного генезиса заметно различается (табл. 1).

Новая, необычная по химическому составу разновидность хладниита обнаружена нами в составе высокотемпературных фумарольных эксгальций на вулкане Толбачик (Камчатка), а именно в фумароле Арсенатной на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) 1975–1976 гг. Эта крупная активная фумарола окислительного типа, получившая известность благодаря уникальному разнообразию и своеобразию эксгальционных минералов, охарактеризована, в т.ч. в аспекте минералого-геохимической зонально-

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук, Москва, Россия

³Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия

*E-mail: igorpekov@mail.ru

Таблица 1. Химический состав хладниита из метеоритов (1–3) и земных объектов (4–7)

№	1	2	3	4	5	6	7
мас. %							
Na ₂ O	6.6	6.75	7.14	5.62	5.53	5.04	6.51 (6.19–6.81)
CaO	6.59	3.87	6.65	5.52	4.88	5.66	6.07 (5.82–6.45)
MgO	33.5	19.8	29.86	11.56	9.42	23.16	33.31 (32.68–33.87)
MnO	0.30	8.61	1.37	14.42	13.96	0.24	1.33 (1.11–1.52)
FeO	2.2	14.4	5.11	17.37	15.98	15.55	—
Fe ₂ O ₃					5.53		—
Y ₂ O ₃						1.43	—
SiO ₂	0.59	—	0.63			0.02	—
P ₂ O ₅	49.9	46.4	48.74	45.29	44.02	48.11	45.54 (44.86–46.65)
As ₂ O ₅							7.58 (6.38–8.37)
Сумма	99.68	99.89*	100.05*	100.15*	99.35*	99.53*	100.34
число атомов на формулу (а.ф.), рассчитанную на 36 атомов кислорода (Z = 12)							
Na	2.67	2.99	2.94	2.59	2.58	2.17	2.67
Ca	1.48	0.95	1.52	1.41	1.26	1.35	1.38
Mg	10.44	6.73	9.47	4.10	3.38	7.68	10.52
Mn	0.05	1.66	0.25	2.90	2.85	0.05	0.24
Fe ²⁺	0.38	2.75	0.91	3.45	3.22	2.89	—
Fe ³⁺					1.00		—
Y						0.17	—
Si	0.12	—	0.13			—	—
P	8.83	8.96	8.78	9.11	8.97	9.05	8.17
As							0.84
ΣM	15.02	15.09	15.18	14.51	14.30	14.33	14.81
ΣT	8.95	8.96	8.91	9.11	8.97	9.06	9.01

1 – железный метеорит Карлтон, Техас, США [3]; 2 – каменный метеорит GRA 95209, Вост. Антарктика [9]; 3 – железный метеорит Эльга, Якутия [10]; 4 – гранитный пегматит Таблада I, Кордоба, Аргентина [7]; 5 – гранитный пегматит Сапукайя, Минас Жерайс, Бразилия [8]; 6 – парагнейс, Ларсманн Хиллс, Вост. Антарктика: “сторнесит-(Y)” [6]; 7 – фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка: наши данные (среднее по 13 анализам, в скобках – разброс значений). *В сумму анализа входят также (мас. %): 2 – NiO 0.06 (= 0.01 а.ф. Ni); 3 – TiO₂ 0.55 (= 0.09 а.ф. Ti); 4 – ZnO 0.37 (= 0.06 а.ф. Zn); 5 – K₂O 0.01, Al₂O₃ 0.02 (= 0.01 а.ф. Al); 6 – SrO 0.02, Yb₂O₃ 0.24 (= 0.02 а.ф. Yb), UO₂ 0.01, SO₃ 0.05 (= 0.01 а.ф. S). ΣM – сумма всех катионов металлов, ΣT = P + As + Si + S. Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения, пустая ячейка – нет данных.

сти, в [11]. Несмотря то что после окончания БТТИ прошло почти полвека, многочисленные фумаролы Второго конуса остаются активными, и температура газа, регулярно измерявшаяся нами в период 2012–2022 гг., в них достигает 500°C.

Хладниит найден в июле 2017 г в глубокой (около 3 м от дневной поверхности) наиболее горячей зоне фумаролы Арсенатной, в богато минерализованных полостях, где температура в момент отбора проб составляла 450–480°C. Этот минерал образует бесцветные водяно-прозрачные со стекляннм блеском изометричные или вытянутые кристаллы размером до 0.5 мм (рис. 1 а) и их ажурные сростки до 2 мм. Кристаллы хладниита

(класс симметрии –3) образованы гранями двух гексагональных призм, нескольких ромбоэдров и пинакоида. Степень их совершенства разная – от достаточно четких многогранников (рис. 1 б) до грубых, иногда округлой формы индивидов. Они нарастают на стенки полостей, сложенные базальтовым шлаком, переработанным фумарольными газами. С хладниитом в составе эксгальационных инкрустаций тесно ассоциируют P-содержащий кальцийохиллерит NaCaMg₃[(As,P)O₄]₃, As-содержащий фторапатит Ca₅[(P,As)O₄]₃F, метатенардит, диопсид, энстатит, форстерит и гематит.

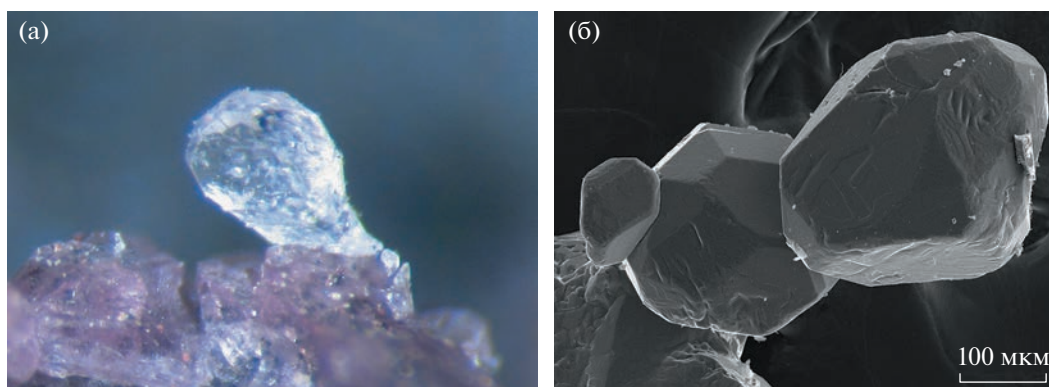


Рис. 1. Кристаллы хладниита из фумаролы Арсенатной (Толбачик): а — бесцветный кристалл размером 0.5 мм с бледно-сиреневым кальцийохиллеритом (фото: И.В. Пеков и А.В. Касаткин); б — сросток кристаллов (СЭМ-изображение во вторичных электронах).

Химический состав толбачинского хладниита определен электронно-зондовым методом на микроанализаторе JEOL 733 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА. Стандарты: Na — альбит, Mg — хромит, Ca — волластонит, Mn — Mn, P — LaPO₄, As — InAs. Содержания остальных элементов с атомными номерами >8 оказались ниже пределов обнаружения. Состав нашего образца приведен в табл. 1 (ан. 7) в сравнении с составами хладниита из других объектов. Все эмпирические формулы в табл. 1 рассчитаны по единой схеме в соответствии с действующей номенклатурой группы филловита [8].

Рентгеновское исследование монокристалла толбачинского хладниита выполнено на дифрактометре Xcalibur S CCD для полной сферы обратного пространства. Кристаллическая структура минерала определена и уточнена в программном комплексе SHELX [12] с использованием структурной модели филловита [2] в качестве исходной. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 2, координаты атомов, параметры атомных смещений, кратность и заселенность позиций — в табл. 3, межатомные расстояния — в табл. 4. Атомные позиции обозначены буквами *M* (катионы металлов), *P* (тетраэдрически координированные компоненты) и *O* (атомы кислорода), согласно [8]. По результатам уточнения структуры получена кристаллохимическая формула ($Z = 3$):

$$M^{13}(Na_{0.56}\square_{0.44})_2^{M^{21}}(Na_{0.81}Ca_{0.19})_2^{M^{31}}(Na_{0.97}\square_{0.03})_6^{M^{12}}(Ca_{0.64}Na_{0.36})_6^{M^1}Mn^{M^2}(Mg_{0.54}Ca_{0.46})^{M^{3-9}}Mg_{30}^{M^{10}}(Mg_{0.94}Ca_{0.06})_6^{M^{11}}Mg_6(P_{33.53}As_{2.47})O_{144}$$

Она хорошо соответствует электронно-зондовым данным (ан. 7 в табл. 1).

Атомная структура хладниита (рис. 2) топологически идентична структурам других членов

группы филловита. Различия между ними заключаются в характере и степени заселенности позиций, а также в конфигурации *M*-центрированных полиэдров. Структурные особенности филловитоподобных соединений подробно описаны в [2] с использованием схемы гексагональной мозаики из полиэдрических стержней, предложенной П.Б. Муром [13]. В этих структурах выделяются три типа вытянутых вдоль оси *c* стержней (I, II и III) из полиэдров *M*-катионов и тетраэдров PO₄; стержни I и III разорванные, т.е. содержат вакансии (рис. 3). Как и у других структурно изученных образцов минералов группы филловита, у толбачинского хладниита стержень I состоит из соединенных по общим граням *M*-полиэдров и вакансий ($\square$) в последовательности $^{VI}M1-\square-^{VI}M3-^{VI}M13-^{IX}M21-^{VI}M4-^{VI}M5-\square-^{VI}M2-\square-^{VI}M5-^{VI}M4-^{IX}M21-^{VI}M13-^{VI}M3-\square$ (римскими цифрами обозначены координационные числа *M*-катионов). Стержень II сформирован из соединенных через общие ребра и вершины *M*-полиэдров в последовательности $^{VIII}M12-^{VI}M9-^{VII}M31-^{VI}M8-^{VIII}M12-^{VI}M9-^{VII}M31-^{VI}M8-^{VIII}M12-^{VI}M9-^{VII}M31-^{VI}M8$, а стержень III объединяет тетраэдры (P,As)O₄ (в него входят все шесть кристаллографически неэквивалентных тетраэдров P: см. табл. 3), *M*-полиэдры и вакансии в последовательности $P6-^{VI}M11-P4-^{VI}M6-P1-\square-P5-^{VI}M7-P2-\square-^{VI}M10-P3-\square$.

Ранее были структурно исследованы четыре образца хладниита [4, 6–8]. Они представляют его различные химические разновидности, по составу отвечающие ан. 1, 4, 5 и 6 в табл. 1. В табл. 5 мы привели сравнительные данные по заселенности позиций *M* во всех пяти структурно изученных образцах хладниита. Сравнить заселение позиций *P* смысла нет, поскольку для нашего образца эта информация дана в табл. 3, а во всех ранее исследованных образцах позиции *P* заняты, по сути,

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры толбачинского хладниита

Формула (из структурных данных)	$\text{Na}_{10.71}\text{Ca}_{5.05}\text{Mg}_{42.18}\text{Mn}_{1.00}(\text{P}_{33.53}\text{As}_{2.47})\text{O}_{144}$
Формульный вес	5056.58
Температура, К	293 (2)
Излучение и длина волны, Å	MoK α ; 0.71073
Сингония, пространственная группа, Z	Тригональная, $R\bar{3}$, 3
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 14.9831$ (2) $c = 42.8050$ (7)
V , Å ³	8322.1 (3)
Расчетная плотность, г/см ³	3.027
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	2.037
F_{000}	7459
Размеры кристалла, мм	0.10 × 0.11 × 0.13
Поправка на поглощение	мультискан
$\theta_{\text{мин}} / \theta_{\text{макс}}$, град	2.719 / 28.282
Интервалы сканирования	$-19 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 19, -57 \leq l \leq 57$
Число измеренных рефлексов	48884
Число независимых рефлексов	4584 ($R_{\text{int}} = 0.0653$)
Число независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	4254
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	374
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0432, wR2^* = 0.0663$
R (по всем данным)	$R1 = 0.0499, wR2^* = 0.0682$
GoF	1.242
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}$, е/Å ³	0.80/−0.95

$$^*w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0098P)^2 + 58.1670P]; P = \{[\max \text{ of } (0 \text{ or } F_o^2)] + 2F_c^2\}/3.$$

только атомами фосфора. Из табл. 5 видно, что крупные катионы (Na^+ , Ca^{2+} , REE^{3+} и наиболее крупный из среднеразмерных — Mn^{2+}) концентрируются в первую очередь в позициях $M31$, $M21$, $M12$, $M13$ и $M1$, причем полиэдр $M13$ демонстрирует явную тенденцию к вакансионности. Исключением в какой-то мере можно считать образец из гранитного пегматита Сапукайя в Бразилии [8], где в позициях $M13$ и $M1$, наоборот, преобладает самый малый катион Mg^{2+} , а в $M4$ — крупный Na^+ . Такая инверсия может быть следствием искажения структуры в результате вхождения в минерал необычно большого общего количества Fe и Mn. В группе позиций $M2$ – 11 наиболее изоморфно емкими в отношении катионов крупнее Mg^{2+} можно считать $M2$, $M6$ – 7 и $M9$ – 11 .

Из табл. 1 видны две главные индивидуальные особенности химического состава толбачинского фумарольного хладниита — значительное обогащение As, замещающим P, и отсутствие примеси Fe. Это позволяет выделить новую безжелезистую

мышьяксодержащую разновидность минерала. Надо отметить, что в части катионов металлов (M) наш образец ближе к идеальной формуле $\text{Na}_3\text{CaMg}_{11}[\text{PO}_4]_9$, чем хладниит из всех ранее известных для этого минерала объектов: суммарное содержание примесей в M -позициях (т.е. любых M -катионов, кроме Na, Ca и Mg) в нем наименьшее. Эти примеси представлены в толбачинском хладниите только Mn (1.3 мас. % MnO), обособившимся в позиции $M1$ (табл. 1, 3 и 5).

Широкий изоморфизм между P^{5+} и As^{5+} характерен для многих минералов высокотемпературных парагенезисов толбачинских фумарол окислительного типа. Он зафиксирован здесь у представителем структурных типов апатита, титанита, вагнерита — см. обзор в [14]. В нашем случае интересно сравнить распределение P и As между тесно ассоциирующими (рис. 1а) и, судя по их взаимоотношениям, одновременно кристаллизовавшимися P-содержащим арсенатом кальцийохиллеритом $\text{NaCaMg}_3[(\text{As},\text{P})\text{O}_4]_3$ и As-содержащим фосфатом

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры смещений (U_{eq} , Å²) атомов, заселенность (s.o.f.) и кратность (Q) позиций в структуре толбачинского хладниита

Позиция	x	y	z	U_{eq}	s.o.f.	Q
M1	0.0	0.0	0.0	0.0019(2)	Mn _{1.00}	3
M2	0.0	0.0	0.5	0.0068(7)	Mg _{0.54(2)} Ca _{0.46(2)}	3
M3	0.0	0.0	0.10402(4)	0.0092(4)	Mg _{1.00}	6
M4	0.0	0.0	0.32485(4)	0.0087(3)	Mg _{1.00}	6
M5	0.0	0.0	0.39635(4)	0.0097(4)	Mg _{1.00}	6
M6	0.43132(8)	0.25383(8)	0.05191(2)	0.0113(2)	Mg _{1.00}	18
M7	0.11221(8)	0.57469(9)	0.03883(2)	0.0133(2)	Mg _{1.00}	18
M8	0.00275(8)	0.32325(8)	0.08160(2)	0.0079(2)	Mg _{1.00}	18
M9	0.25978(8)	0.32750(8)	0.08609(2)	0.0075(2)	Mg _{1.00}	18
M10	0.57631(9)	0.08057(8)	0.12418(3)	0.0173(4)	Mg _{0.940(9)} Ca _{0.060(9)}	18
M11	0.22464(9)	0.11063(9)	0.13516(3)	0.0201(3)	Mg _{1.00}	18
M12	0.26710(6)	0.29378(6)	0.00023(2)	0.0141(3)	Ca _{0.642(8)} Na _{0.358(8)}	18
M13	0.0	0.0	0.17628(9)	0.0134(13)	Na _{0.559(10)}	6
M21	0.0	0.0	0.24680(5)	0.0199(8)	Na _{0.811(15)} Ca _{0.189(15)}	6
M31	0.07871(12)	0.42914(12)	0.16524(3)	0.0215(5)	Na _{0.970(6)}	18
P1	0.18953(5)	0.43443(5)	0.02798(2)	0.0041(2)	P _{0.959(3)} As _{0.041(3)}	18
P2	0.53166(5)	0.11541(5)	0.03808(2)	0.0052(2)	P _{0.963(3)} As _{0.037(3)}	18
P3	0.54602(5)	0.09218(5)	0.19939(2)	0.0069(2)	P _{0.880(3)} As _{0.120(3)}	18
P4	0.22049(5)	0.12694(5)	0.21050(2)	0.0082(2)	P _{0.918(3)} As _{0.082(3)}	18
P5	0.22395(5)	0.46069(5)	0.22280(2)	0.0053(2)	P _{0.919(3)} As _{0.081(3)}	18
P6	0.46773(5)	0.21493(5)	0.27830(2)	0.0073(2)	P _{0.949(3)} As _{0.051(3)}	18
O1	0.16194(16)	0.38256(16)	−0.00461(5)	0.0105(4)	O _{1.00}	18
O2	0.25342(17)	0.55422(16)	0.02566(5)	0.0127(4)	O _{1.00}	18
O3	0.25529(17)	0.39725(17)	0.04559(5)	0.0129(5)	O _{1.00}	18
O4	0.08795(16)	0.41008(17)	0.04439(5)	0.0127(5)	O _{1.00}	18
O5	0.45555(16)	0.13013(16)	0.05876(5)	0.0123(4)	O _{1.00}	18
O6	0.55428(17)	0.03310(17)	0.05076(5)	0.0140(5)	O _{1.00}	18
O7	0.63883(16)	0.21713(16)	0.03847(5)	0.0109(4)	O _{1.00}	18
O8	0.48914(18)	0.09298(17)	0.00463(5)	0.0145(5)	O _{1.00}	18
O9	0.54310(17)	0.03150(17)	0.16981(5)	0.0151(5)	O _{1.00}	18
O10	0.63619(17)	0.20551(17)	0.19844(5)	0.0158(5)	O _{1.00}	18
O11	0.44108(17)	0.09176(17)	0.20202(5)	0.0136(5)	O _{1.00}	18
O12	0.54856(17)	0.03495(17)	0.22982(5)	0.0136(5)	O _{1.00}	18
O13	0.2373(2)	0.0844(2)	0.18007(6)	0.0319(7)	O _{1.00}	18
O14	0.12780(17)	0.14360(18)	0.20868(6)	0.0180(5)	O _{1.00}	18
O15	0.89277(16)	0.23562(16)	0.11435(5)	0.0120(4)	O _{1.00}	18
O16	0.19575(18)	0.04031(17)	0.23535(5)	0.0174(5)	O _{1.00}	18
O17	0.26663(18)	0.52752(18)	0.19388(5)	0.0175(5)	O _{1.00}	18
O18	0.10209(16)	0.39550(17)	0.22111(5)	0.0128(5)	O _{1.00}	18
O19	0.25454(17)	0.37565(17)	0.22366(5)	0.0129(5)	O _{1.00}	18
O20	0.25269(16)	0.52438(16)	0.25364(5)	0.0112(4)	O _{1.00}	18
O21	0.5310(2)	0.2434(2)	0.24820(7)	0.0329(7)	O _{1.00}	18
O22	0.37674(16)	0.10017(16)	0.27302(5)	0.0131(5)	O _{1.00}	18
O23	0.41992(18)	0.28365(17)	0.28296(5)	0.0153(5)	O _{1.00}	18
O24	0.5236(2)	0.2113(2)	0.30744(7)	0.0320(7)	O _{1.00}	18

Таблица 4. Избранные межатомные расстояния (Å) в структуре толбачинского хладниита

<i>M1</i> – O24	2.290(3) × 6	<i>M9</i> – O18	2.002(2)	<i>M31</i> – O9	2.319(3)
		– O22	2.014(2)	– O17	2.460(3)
<i>M2</i> – O17	2.149(2) × 6	– O3	2.042(2)	– O18	2.505(3)
		– O12	2.080(2)	– O19	2.511(3)
<i>M3</i> – O21	1.965(3) × 3	– O11	2.238(2)	– O9	2.516(3)
– O10	2.179(2) × 3			– O11	2.716(3)
		<i>M10</i> – O14	1.977(2)	– O17	2.730(3)
<i>M4</i> – O7	2.031(2) × 3	– O9	2.058(3)		
– O2	2.096(2) × 3	– O16	2.088(3)	<i>P1</i> – O4	1.545(2)
		– O18	2.119(2)	– O3	1.549(2)
<i>M5</i> – O20	1.985(2) × 3	– O19	2.302(3)	– O1	1.549(2)
– O2	2.193(2) × 3	– O13	2.594(3)	– O2	1.559(2)
<i>M6</i> – O22	2.014(2)	<i>M11</i> – O11	1.962(2)	<i>P2</i> – O6	1.532(2)
– O7	2.056(2)	– O13	1.990(3)	– O8	1.535(2)
– O16	2.059(3)	– O15	2.006(2)	– O5	1.544(2)
– O5	2.080(2)	– O10	2.019(3)	– O7	1.567(2)
– O1	2.125(2)	– O21	2.459(3)		
– O6	2.594(2)			<i>P3</i> – O9	1.547(2)
		<i>M12</i> – O23	2.356(2)	– O10	1.554(2)
<i>M7</i> – O8	1.965(2)	– O1	2.475(2)	– O12	1.570(2)
– O6	1.974(2)	– O1	2.528(2)	– O11	1.573(2)
– O20	2.031(2)	– O3	2.546(2)		
– O4	2.319(2)	– O24	2.550(3)	<i>P4</i> O13	1.525(3)
– O2	2.353(2)	– O8	2.586(2)	<i>P4</i> O14	1.531(2)
– O3	2.374(3)	– O4	2.740(2)	<i>P4</i> O15	1.561(2)
		– O22	2.805(2)	<i>P4</i> O16	1.572(2)
<i>M8</i> – O4	2.049(2)	<i>M13</i> – O14	2.470(3) × 3	<i>P5</i> O17	1.518(2)
– O15	2.059(2)	– O10	2.478(4) × 3	<i>P5</i> O19	1.555(2)
– O23	2.120(2)			<i>P5</i> O20	1.558(2)
– O19	2.120(2)	<i>M21</i> – O7	2.591(3) × 3	<i>P5</i> O18	1.584(2)
– O12	2.157(2)	– O14	2.615(3) × 3		
– O5	2.233(2)	– O16	2.727(2) × 3	<i>P6</i> O24	1.518(3)
				<i>P6</i> O21	1.529(3)
				<i>P6</i> O23	1.533(2)
				<i>P6</i> O22	1.588(2)

хладниитом $\text{Na}_3\text{CaMg}_{11}[(\text{P},\text{As})\text{O}_4]_9$. Эти оксосоли имеют один и тот же набор катионов металлов, но первый относится к структурному типу аллюодита [15], а второй – филловита. Их парагенезис четко указывает на относительное сродство этих структурных типов к As и P соответственно.

Толбачинский хладниит интересен не только необычными химическими особенностями и тем, что здесь найдены крупнейшие обособления это-

го минерала и впервые встречены его хорошо ограненные кристаллы. Вулканические эксгальции – новый генетический тип в целом для минералов группы филловита, находки которых ранее были известны только в метеоритах (все члены группы), гранитных пегматитах (филловит, джонсомервиллит, Fe–Mn-разновидности хладниита) и метаморфических породах (джонсомервиллит, Fe–REE-разновидность хладниита). Фу-

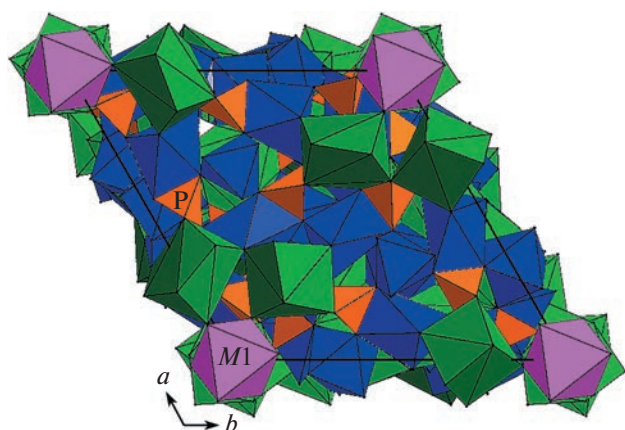


Рис. 2. Кристаллическая структура толбачинского хладниита. Mg-доминантные полиэдры ($M2-11$) синие, Са-доминантный ($M12$) темно-зеленый, Na-доминантные ($M13$, $M21$ и $M31$) светло-зеленые. Жирной черной линией показана элементарная ячейка.

маролы окислительного типа на Толбачике характеризуются сочетанием высоких температуры и фугитивности кислорода с атмосферным давлением. По данным [11], кристаллизация минералов в зоне, где найден хладниит, происходила в

температурном интервале $500-750^{\circ}\text{C}$. Именно окислительная среда обусловила главные индивидуальные особенности минерала из этого объекта – существенную примесь As^{5+} и “стерильность” в отношении железа, в отличие от всех других объектов, как земных, так и внеземных, где Fe^{2+} выступает главным примесным компонентом в этом фосфате (табл. 1). Практически все железо в фумарольных инкрустациях, содержащих хладниит, сосредоточено в гематите. В то же время марганец в хладниите двухвалентен, на что четко указывают межатомные расстояния $M1-O$ (табл. 4), т.е. эту обстановку нельзя назвать предельно окислительной. Отметим, что при близких РТ-параметрах, но в резко восстановительной обстановке, в горящем отвале угольной шахты в Копейске (Ю. Урал) образовался техногенный аналог галилейита $\text{Na}_3\text{Fe}_{12}^{2+}(\text{PO}_4)_9$ [16] – члена группы филловита, наиболее богатого Fe^{2+} .

В целом состав хладниита хорошо отражает химизм минералообразующей системы, что уже отмечалось, хотя и на менее представительном, чем сейчас, материале, в [7]. Так, образцы из гранитных пегматитов наиболее богаты одновременно Fe и Mn, из метаморфических пород – обога-

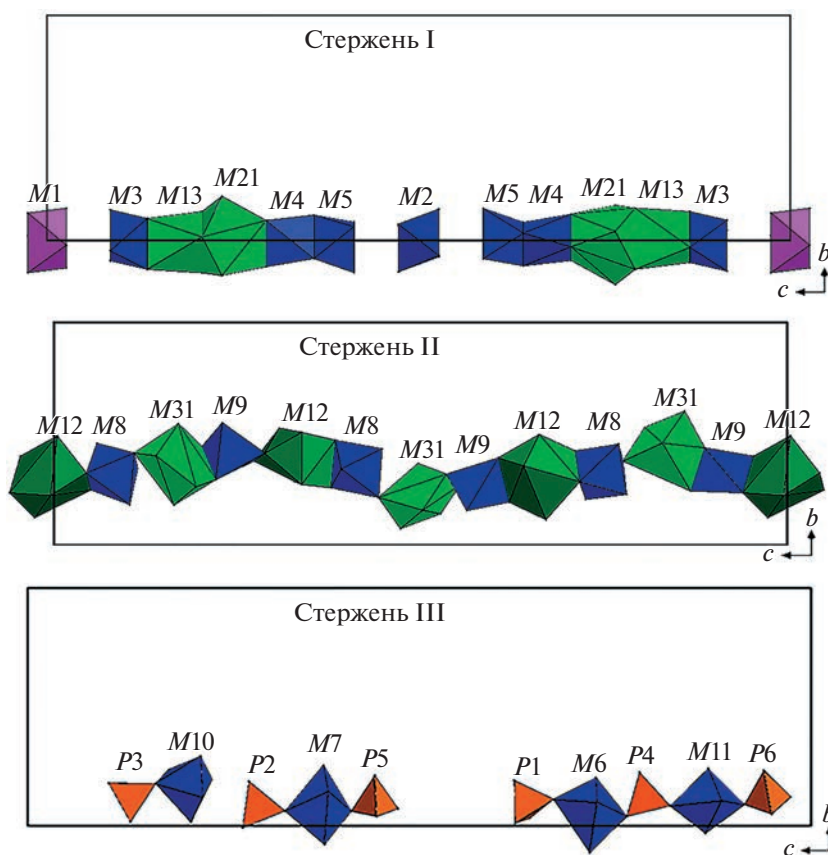


Рис. 3. Полиэдрические стержни в структуре хладниита.

Таблица 5. Распределение катионов по *M*-позициям в структурно изученных образцах хладниита из разных объектов

Позиция	метеорит Карлтон, Техас, США*	парагнейс, Ларсманн Хиллс, Вост. Антарктика	гранитный пегматит Таблада I, Кордоба, Аргентина	гранитный пегматит Сапукайя, Минас Жерайс, Бразилия	фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка
<i>M1</i>	Ca _{1.00}	Y _{0.68} Ca _{0.26} Yb _{0.06}	Mn _{0.59} Fe _{0.20} ²⁺ Ca _{0.18} Mg _{0.03}	Mg _{0.60} Mn _{0.40}	Mn _{1.00}
<i>M2</i>	Mg _{1.00}	Fe _{0.51} ²⁺ Mg _{0.49}	Mg _{0.80} Mn _{0.11} Ca _{0.09}	Mn _{0.54} Fe _{0.46} ²⁺	Mg _{0.54} Ca _{0.46}
<i>M3</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.97} Fe _{0.03} ²⁺	Mg _{0.94} Fe _{0.06} ²⁺	Mg _{0.90} Fe _{0.10} ²⁺	Mg _{1.00}
<i>M4</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.97} Fe _{0.03} ²⁺	Mg _{0.92} Fe _{0.08} ³⁺	Na _{0.90} □ _{0.10}	Mg _{1.00}
<i>M5</i>	Mg _{1.00}	Mg _{1.00}	Mg _{0.96} Ca _{0.04}	Mg _{0.70} Fe _{0.30} ³⁺	Mg _{1.00}
<i>M6</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.72} Fe _{0.28} ²⁺	Fe _{0.50} ²⁺ Mg _{0.40} Fe _{0.10} ³⁺	Fe _{0.60} ²⁺ Mg _{0.20} Ca _{0.20}	Mg _{1.00}
<i>M7</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.545} Fe _{0.455} ²⁺	Mn _{0.69} Ca _{0.15} Mg _{0.12} Zn _{0.04}	Mn _{0.50} Mg _{0.40} Fe _{0.10} ²⁺	Mg _{1.00}
<i>M8</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.89} Fe _{0.11} ²⁺	Mg _{0.56} Mn _{0.37} Ca _{0.07}	Mg _{0.50} Fe _{0.50} ²⁺	Mg _{1.00}
<i>M9</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.63} Fe _{0.37} ²⁺	Fe _{0.46} ²⁺ Mg _{0.30} Fe _{0.20} ³⁺ Mn _{0.04}	Mn _{0.50} Fe _{0.30} ²⁺ Mg _{0.20}	Mg _{1.00}
<i>M10</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.79} Fe _{0.21} ²⁺	Mn _{0.68} Fe _{0.20} ²⁺ □ _{0.12}	Mn _{0.80} Mg _{0.20}	Mg _{0.94} Ca _{0.06}
<i>M11</i>	Mg _{1.00}	Mg _{0.67} Fe _{0.33} ²⁺	Fe _{0.71} ²⁺ Mg _{0.29}	Fe _{0.60} ²⁺ Na _{0.20} Fe _{0.10} ³⁺ Ca _{0.10}	Mg _{1.00}
<i>M12</i>	Ca _{0.69} Na _{0.31}	Ca _{0.58} Na _{0.42}	Ca _{0.65} Na _{0.35}	Na _{1.00}	Ca _{0.64} Na _{0.36}
<i>M13</i>	Na _{0.81} □ _{0.19}	□ _{0.94} Na _{0.06}	□ _{0.52} Na _{0.48}	Mg _{0.60} Fe _{0.40} ³⁺	Na _{0.56} □ _{0.44}
<i>M21</i>	Na _{1.00}	Ca _{0.68} Na _{0.32}	Na _{0.60} Mn _{0.25} □ _{0.15}	Na _{0.90} Ca _{0.10}	Na _{0.81} Ca _{0.19}
<i>M31</i>	Na _{1.00}	Na _{1.00}	Na _{0.98} □ _{0.02}	Ca _{0.50} □ _{0.35} Fe _{0.15} ³⁺	Na _{0.97} □ _{0.03}
Источник	[4]	[6]	[7]	[8]	наши данные

* При уточнении структуры существенная примесь Fe (см. табл. 1) была авторами [4] проигнорирована. Судя по значениям параметров атомных смещений, приведенным в этой работе, железо, вероятно, входит в *M2*, а в меньшей степени в *M9*, *M5* и *M7*.

щены Fe и REE (Y), однако обеднены Mn, в метеоритах присутствует высокомагнезиальная, но все равно с ощутимой примесью Fe (а в каменных — еще и Mn) разновидность, тогда как кристаллизовавшийся в фумарольной системе окислительно-го типа хладниит совсем лишен Fe, но содержит As⁵⁺ (табл. 1).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 19-17-00050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Livingstone A.* Johnsomervilleite, a new transition-metal phosphate mineral from the Loch Quoich area, Scotland // *Mineral. Mag.* 1980. V. 43. P. 833–836.
2. *Araki T., Moore P.B.* Fillowite, Na₂Ca(Mn,Fe)₇(PO₄)₆: its crystal structure // *Amer. Mineral.* 1981. V. 66. P. 827–842.
3. *McCoy T.J., Steele I.M., Keil K., Leonard B.F., Endreß M.* Chladniite, Na₂CaMg₇(PO₄)₆: A new mineral from the Carlton (IIICD) iron meteorite // *Amer. Mineral.* 1994. V. 79. P. 375–380.
4. *Steele I.M.* Crystal structure of chladniite, Na₂CaMg₇(PO₄)₆, from Carlton (IIICD) iron meteorite // 25th Lunar and Planetary Science Conference (LPSC XXV). 1994. P. 1337–1338.
5. *Olsen E.J., Steele I.M.* Galileiite: A new meteoritic phosphate mineral // *Meteorit. Planet. Sci.* 1997. V. 32. P. A155–A156.
6. *Grew E., Armbruster Th., Medenbach O., Yates M.G., Carson C.J.* Stornesite-(Y), (Y,Ca)□₂Na₆(Ca,Na)₈(Mg,Fe)₄₃(PO₄)₃₆, the first terrestrial Mg-dominant member of the fillowite group, from granulite-facies paragneiss in the Larsemann Hills, Prydz Bay, East Antarctica // *Amer. Mineral.* 2006. V. 91. P. 1412–1424.

7. Vallcorba O., Casas L., Colombo F., Frontera C., Rius J. First terrestrial occurrence of the complex phosphate chladniite: crystal-structure refinement by synchrotron through-the-substrate microdiffraction // *Eur. J. Mineral.* 2017. V. 29. P. 287–293.
8. Hatert F., Grew E.S., Vignola P., Rotiroti N., Nestola F., Keller P., Baijot M., Bruni Y., Franolet A.-M., Dal Bo F., Depret M. Crystal chemistry and nomenclature of fillowite-type phosphates // *Can. Mineral.* 2021. V. 59. P. 781–796.
9. Floss C. Fe,Mg,Mn-bearing phosphates in the GRA 95209 meteorite: Occurrences and mineral chemistry // *Amer. Mineral.* 1999. V. 84. P. 1354–1359.
10. Litasov K.D., Podgornykh N.M. Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite // *J. Raman Spectr.* 2017. V. 48. P. 1518–1527.
11. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchepalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates — A special type of arsenic mineralization // *Eur. J. Mineral.* 2018. V. 30. P. 305–322.
12. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. V. C71. P. 3–8.
13. Moore P.B. Complex crystal structures related to glaserite, $K_3Na(SO_4)_2$: evidence for very dense packings among oxysalts // *Bull. Minéral.* 1981. V. 104. P. 536–547.
14. Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Вигасина М.Ф., Агаханов А.А., Назарова М.А. Новый изоморфный ряд вагнерит–арсеновагнерит // Докл. РАН. Науки о Земле. 2022. Т. 507. № 1. С. 56–60.
15. Hatert F. A new nomenclature scheme for the alluaudite supergroup // *Eur. J. Mineral.* 2019. V. 31. P. 807–822.
16. Шарыгин В.В. Фосфатные включения в когените из “черных блоков” террикона шахты 45 г. Копейска, Челябинский угольный бассейн // Минералогия техногенеза. 2016. Миасс, 2016. С. 34–54.

A NEW VARIETY OF CHLADNIITE FROM VOLCANIC EXHALATIONS. GENETIC CRYSTAL CHEMISTRY OF CHLADNIITE

Corresponding Member of the RAS I. V. Pekov^{a, #}, N. V. Zubkova^a, A. A. Agakhanov^b, A. G. Turchkova^a,
E. S. Zhitova^c, and Academician of the RAS D. Yu. Pushcharovskiy^a

^aLomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russian Federation

^bFersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

^cInstitute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russian Federation

[#]E-mail: igorpekov@mail.ru

A new, unusual Fe-free and As⁵⁺-enriched variety of chladniite, a rare phosphate of the fillowite group was found in exhalations of the active Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. It belongs to the high-temperature (500–750°C) paragenesis with calciojohillerite, fluorapatite, metathénardite, diopside, enstatite, forsterite and hematite. This genetic type is novel for fillowite-group minerals. The crystal structure of Tolbachik chladniite is solved, $R1 = 4.32\%$. It is trigonal, $R = 3$, $a = 14.9831(2)$, $c = 42.8050(7)$ Å, $V = 8322.1(3)$ Å³. The structural formula is: $M^{13}(Na_{0.56}\square_{0.44})_2^{M^{21}}(Na_{0.81}Ca_{0.19})_2^{M^{31}}(Na_{0.97}\square_{0.03})_6^{M^{12}}(Ca_{0.64}Na_{0.36})_6^{M^{11}}Mn^{M^2}(Mg_{0.54}Ca_{0.46})^{M^{3-9}}Mg_{30}^{M^{10}}(Mg_{0.94}Ca_{0.06})_6^{M^{11}}Mg_6(P_{33.53}As_{2.47})O_{144}$ ($Z = 3$). The crystal chemical features of chladniite and their correlation with mode of occurrence are discussed for all chladniite findings known in meteorites and terrestrial objects of different genetic types.

Keywords: chladniite, fillowite group, phosphate, crystal structure, fumarolic sublimates, Tolbachik volcano