



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)

Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

Н Д М

Новые данные о минералах, том 53, вып. 3 (2019), 60–70

Касситерит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности

Сандалов Ф.Д.^{1,*}, Кошлякова Н.Н.¹, Пеков И.В.¹,
 Япаскурт В.О.¹, Ханин Д.А.^{1,2}, Сидоров Е.Г.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

* E-mail: fyodor.sandalov@yandex.ru

В настоящей работе впервые охарактеризован касситерит фумарольного генезиса. Он найден в отложениях активной фумаролы Арсенатной (второй шлаковый конус северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–76 гг., Толбачинский дол, вулканический массив Толбачик, Камчатка), где тесно ассоциирует с «солевыми» минералами – сильвином, галитом – и щелочными сульфатами группы афтиталита, а также с безводородными арсенатами Ca, Mg, Na, Fe и Cu. Касситерит здесь представлен «пушистыми» мягкими радиально-лучистыми агрегатами тонкоиглочатых до волосовидных кристаллов в полостях, что является следствием быстрой кристаллизации из газовой фазы. Также он образует сагенитовую решетку на гематите, что зафиксировано для касситерита впервые. Эксгальционный касситерит характеризуется необычно высокими содержаниями примесных компонентов: титана (до 21.1 мас.% TiO₂), сурьмы (до 9.3 мас.% Sb₂O₃), железа (до 5.8 мас.% Fe₂O₃) и меди (до 0.5 мас.% CuO), изоморфно замещающих олово. Наиболее часто в нем реализуется изовалентная схема изоморфизма Sn⁴⁺ → Ti⁴⁺. Зафиксированы также совместное вхождение Sb⁵⁺ и трехвалентных компонентов по трипугитовой схеме [2Sn⁴⁺ → Sb⁵⁺ + (Fe,Al)³⁺] и вхождение двухвалентных катионов, в первую очередь меди, по схеме 3Sn⁴⁺ → 2Sb⁵⁺ + Cu²⁺; предполагается, кроме того, гетеровалентная схема с участием кислородных вакансий: 2Sn⁴⁺ + O²⁻ → 2(Fe,Al)³⁺ + [vac]⁰. В фумаролах Толбачика распространен оловосодержащий (до 7.1 мас.% SnO₂) гематит, в том числе содержащий эмульсионную вкрапленность касситерита или решетчатые образования, сложенные его ламелями. Это позволяет считать, что при высоких температурах (450–750 °C) гематит и касситерит в данной системе образуют твердый раствор (Fe,Sn)₂₋₃O₃, где, по нашим эмпирическим данным, x < 0.025. При снижении температуры он может распадаться на гематит без олова (или с его низким содержанием) и касситерит.

Ключевые слова: касситерит, олово в гематите, изоморфизм, эксгальционное минералообразование, фумарола, вулкан Толбачик, Камчатка.

Введение

Касситерит SnO₂ является самым распространенным собственным минералом олова и главным рудным минералом этого металла. Известно много

генетических типов касситеритовой минерализации, большинство из которых так или иначе связано с кислыми магматическими породами, преимущественно оловоносными гранитами (Минералы, 1965).

Авторами настоящей работы касситерит в существенных количествах обнаружен в возгонах активной фумаролы, порожденной вулканом Толбачик на Камчатке. Это ранее неизвестный генетический тип оловянной минерализации: в литературе не удалось найти сведений о находках касситерита в природных фумарольных системах на современных вулканах. Вместе с тем возможность прямого осаждения SnO_2 из вулканического газа была недавно показана В.М. Окрутинным с соавторами: эта фаза вместе с Na_2SO_4 , Fe_2O_3 , FeWO_4 и сульфидами ряда ZnS-CdS зафиксирована в составе новообразований в кварцевых трубах, помещенных в активные фумаролы Авачинского вулкана на Камчатке (Окрутин и др., 2015).

Нами касситерит установлен в отложениях фумаролы Арсенатной на втором шлаковом конусе северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–76 гг. (СП БТТИ) – моногенном вулкане, сформировавшемся в 1975 году и имеющем превышение над Толбачинским долом около 300 м и объем приблизительно 0.1 км^3 (Большое... 1984). Образцы с касситеритом были собраны нами в ходе полевых работ 2014–2018 гг. Характеристике этого материала и посвящена настоящая статья.

Методы исследования

Исследование микроморфологии и химического состава фумарольного касситерита и ассоциирующих с ним минералов проводилось в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ им. М.В. Ломоносова на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max³ (площадь активной зоны кристалла 50 мм^2 , сверхтонкое окно ATW-2) с разрешением 124 эВ. 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. Диаметр зонда 3–5 мкм. Использованные эталоны: Al – MgAl_2O_4 , Ti – MnTiO_3 , Fe – FeS_2 , Sn – SnO_2 , Sb – Sb_2S_3 , Cu – CuO , Mn – MnO . Для большинства элементов анализировались линии K-серий, только для Sn и Sb использовались линии L-серий. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Условия нахождения

Толбачик представляет собой вулканический массив на востоке Камчатки, в южной части Ключевской группы вулканов, которая является самым большим вулканическим центром в Курило-Камчатском вулканическом поясе. Под общим названием «Толбачик» обычно объединяются потухший

стратовулкан Острый Толбачик, действующий вулкан гавайского типа Плоский Толбачик и зона ареального вулканизма Толбачинский дол, где располагается большое количество шлаковых конусов – моногенных вулканов. Самое известное и мощное из его исторических извержений – Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ) – происходило с 6 июля 1975 г. по 10 декабря 1976 г. в Толбачинском доле. В результате этого геологического события образовались шлаковые конуса северного и южного прорывов БТТИ, на которых сформировались фумарольные поля (Большое... 1984), активные по сей день и характеризующиеся широким разнообразием эксгальационных минералов (Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Pekov et al., 2018; Пеков и др., в печати).

Состав фумарольных газов на втором конусе СП БТТИ довольно сложный: H_2O , HF, HCl, H_2 , CO_2 и др. В первые годы после извержения содержание в этих газах (с температурой до $700 \text{ }^\circ\text{C}$) кислотных компонентов было достаточно высоким (Меняйлов и др., 1980). Позднее оно понизилось и в настоящее время не превышает 1%, тогда как основной их объем составляет нагретый атмосферный воздух (Zelenski et al., 2011). Температура газов, как показывают результаты наших измерений, выполненных с помощью хромель-алюмелевой термопары, в настоящее время достигает $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Образование минералов класса оксидов, вероятно, происходило при десублимации продуктов гидролиза хлоридных и фторидных комплексов соответствующих металлов (Серафимова, 1979).

Стоит отметить, что возгоны фумарол БТТИ являются концентраторами многих халькофильных элементов: Cu, Pb, Zn, As, Se и др. На примере осаждения больших количеств минералов меди на фумарольных площадках второго конуса СП БТТИ была показана возможность существенного концентрирования таких металлов эксгальационным путем (Набоко, Главатских, 1980; Вергасова, Филатов, 1993). В то же время собственные минералы олова в фумаролах Толбачика до наших работ не отмечались.

Фумарола Арсенатная находится в привершинной части второго конуса СП БТТИ. Эта фумарола представляет собой систему камер (открытых полостей между блоками базальтового шлака и вулканическими бомбами), как сильно минерализованных, так и практически лишенных эксгальационных минералов. По форме большая часть камер – это трещины (обычно не шире 10–15 см), часто извилистые и разветвленные. Минералы возгонов формируют инкрустации на поверхности шлака и вулканических бомб, а также заполняют небольшие трещины и поры в шлаке. Минерализованная зона, относящаяся к фумароле Арсенатной, располагается на глубине от 0.3 до 4 м и прослежена по длине на 15 м при ширине до 1–1.5 м в южной части и 3–4 м в северной. Она простирается вдоль крупной контракционной трещины, секущей вершину второго

конуса приблизительно в меридиональном направлении (под западным бортом так называемого микрогабена). В настоящее время Арсенатная является одной из самых горячих фумарол Второго конуса БТТИ. Температура, измерявшаяся нами в период с 2012 по 2018 г. в различных полостях непосредственно после их вскрытия, варьирует от 350 до 490 °С, увеличиваясь с глубиной. Все эксгаляционные минералы кристаллизовались в сильно окислительных условиях, о чем свидетельствуют высоковалентные состояния серы, молибдена, мышьяка, ванадия, железа (S^{6+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , Fe^{3+}) и ряда других элементов в них (Pekov et al., 2014, 2018). Минеральные ассоциации, встречающиеся в Арсенатной, распределены неравномерно, лишь в северной части фумаролы довольно четко проявлена минеральная зональность, характеристика которой дана в работе (Pekov et al., 2018).

Касситерит встречается в нескольких зонах на глубине от 1 до 2.5 м от дневной поверхности, причем участками он принадлежит к числу главных минералов эксгаляционных корок. Площадь инкрустаций, в которых касситерит выступает ведущим компонентом, достигает нескольких сотен квадратных сантиметров.

Общая характеристика касситерита из фумаролы Арсенатной

Касситерит в фумароле Арсенатной образует желтые разных оттенков, оранжевые и красные корки, состоящие из кристаллов различной формы, выросших на измененный фумарольными газами базальтовый шлак. Он встречается в разных ассоциациях и морфологически весьма разнообразен.

Чаще всего касситерит находится в ассоциации с гематитом (рис. 1), реже с другими оксидами: псевдобрукситом, рутилом, теноритом (рис. 2). Сильвин, галит и щелочные сульфаты семейства афтиталита – афтиталит $KNa_3(SO_4)_2$, метатенардит Na_2SO_4 и беломаринаит $KNaSO_4$ – часто ассоциируют с касситеритом, как правило, нарастая на него и на гематит (приложение 2, рис. 7). Нередко касситерит нарастает на санидин (приложение 2, рис. 8). В ассоциации с касситеритом обычны фторфлогопит и ангидрит.

Касситерит нередко тесно ассоциирует с различными фумарольными арсенатами: йохиллеритом (приложение 2, рис. 9), кальциййохиллеритом, бадаловитом, тилазитом, свабитом, арсеновагнеритом и др. Иногда касситерит находится в виде обильных мелких включений в гематите и йохиллерите (приложение 2, рис. 10). В агрегатах другого арсената группы аллюодита – бадаловита встречен Sb-содержащий касситерит в виде тонких «запечатанных» корок (приложение 2, рис. 11); в касситерите из других ассоциаций примесная сурьма в существенном количестве не обнаружена.

Наиболее часто касситерит представлен «пушистыми» мягкими радиально-лучистыми агрегатами

(приложение 2, рис. 12), состоящими из тонкоигольчатых, иногда волосовидных кристаллов. На такие агрегаты нарастают изометричные кристаллы гематита (приложение 2, рис. 13). Иногда касситерит нарастает на бочонковидные кристаллы гематита. Радиально-лучистые агрегаты являются самыми крупными из компактных выделений касситерита в Арсенатной: его кристаллы здесь обычно имеют длину до 1 мм. Встречаются полые касситеритовые иглы длиной до 5 мм (приложение 2, рис. 7), которые, скорее всего, представляют собой псевдоморфозы касситерита по более ранним Sn-содержащим минералам, возможно, арсенатам.

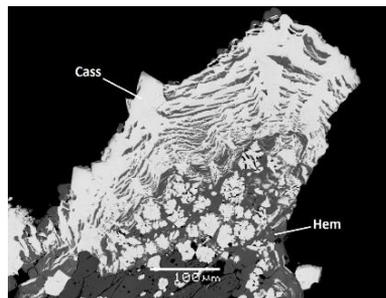


Рис. 1. Чередующиеся корки касситерита (Cass) и гематита (Hem). Образец ПН12. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

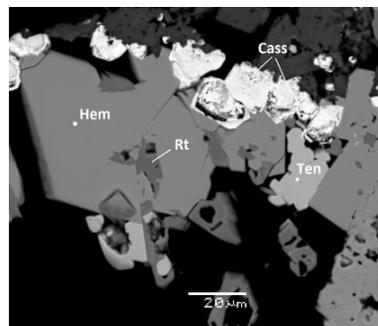


Рис. 2. Кристаллы касситерита (Cass) в сростании с другими фумарольными оксидами: гематитом (Hem), рутилом (Rt) и теноритом (Ten). Образец Тр-194. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

Кристалломорфология фумарольного касситерита разнообразна. Для него, в частности, характерны двойники по {101}: коленчатые и циклические. Коленчатые двойники иногда образуют сагенитовую решетку на изометричных кристаллах гематита, которая развивается в плоскости, параллельной грани {001} его кристаллов (рис. 3). Нередко сагенитовый касситерит сростается с индивидами гематита шаровидной или бочонковидной формы. Размер коленчатых двойников до 0.5 мм. Циклические двойники касситерита образуют скопления, на которые нарастают изометричные кристаллы гематита (приложение 2, рис. 14). Также касситерит образует сноповидные агрегаты, состоящие из тон-

коигольчатых индивидов, которые обрастают кристаллы псевдобрукита или же дают корки на базальтовом шлаке совместно с изометричными кристаллами гематита (приложение 2, рис. 15). Длина касситеритовых игл не превышает здесь 0.01 мм.

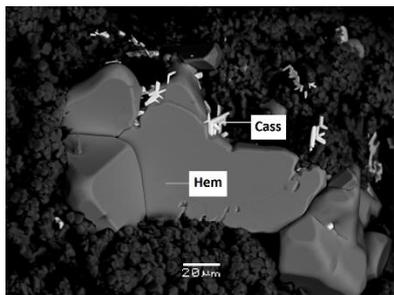


Рис. 3. Сдвойникованные кристаллы касситерита (Cass), образующие сагенитовую решетку на Ti-содержащем гематите (Hem) в плоскости, параллельной граням {001} его кристаллов. Образец Т4711. РЭМ-фото в отраженных электронах.

Химический состав

Выборка анализов, представителью отражающих вариации химического состава касситерита из фумаролы Арсенатной, приведена в табл. 1. Другие анализы даны в приложении 1. Расчет эмпирических формул произведен на сумму атомов металлов (ΣM), равную 1. В связи с использованием столь малого базиса расчета формул их коэффициенты даны с точностью до третьего знака после запятой. Во всех случаях суммарный положительный заряд у М оказывается немного меньше идеального значения 4.000, что связано с замещением Sn⁴⁺ более низковалентными компонентами. Мы предполагаем,

что это может компенсироваться присутствием небольшого количества вакансий в позициях O²⁻ (такое явление, в частности, характерно для рутила TiO₂, изоструктурного с касситеритом: Третьяков, 1974), и записываем формулы соответствующим образом.

Минерал содержит примеси Ti, Fe, Al, Sb, Cu и Mn, причем некоторые из них присутствуют иногда в очень существенных количествах. Минимальное зафиксированное содержание примесей составляет 0.01 атома на формулу (а.ф.), таким образом, здесь встречается в том числе почти беспримесная разновидность касситерита с составом (Sn_{0.982}Fe³⁺_{0.018}) Σ ₁O_{1.991} (табл. 1, ан. № 7). Наиболее богатая примесями разновидность касситерита, зафиксированная нами в фумароле Арсенатной, содержит всего лишь 0.53 а.ф. Sn; ее эмпирическая формула (Sn_{0.526}Ti_{0.319}Fe³⁺_{0.071}Sb_{0.070}Al_{0.010}Mn_{0.004}) Σ ₁O_{1.998} (табл. 1, ан. № 1).

Для всех изученных образцов эксталяционного касситерита из Арсенатной характерна примесь железа от 0.4 до 5.8 мас.% Fe₂O₃ = 0.01–0.10 а.ф. Fe (приложение 1, табл. П1, ан. № 27, 9). Реже встречается примесь титана от 0.12 до 21.1 мас.% TiO₂ = 0.01–0.32 а.ф. Ti (приложение 1, табл. П1, ан. № 9, 1). В подчиненном количестве присутствует примесный алюминий: до 0.7 мас.% Al₂O₃ = 0.02 а.ф. Al (приложение 1, табл. П1, ан. № 9). Фумарольный касситерит иногда содержит примесь сурьмы от 0.8 до 9.3 мас.% Sb₂O₅ = 0.01–0.07 а.ф. Sb (приложение 1, табл. П1, ан. № 18, 1). Встречаются примеси меди (до 0.5 мас.% CuO = 0.01 а.ф. Cu) и марганца (до 0.2 мас.% MnO = <0.01 а.ф. Mn).

Таблица 1. Химический состав касситерита из фумаролы Арсенатной (представительные электронно-зондовые анализы)

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7
	Tr-202_01	Tr-194_01	TH113_02	T4707_04	T4707H_05	Tk-240_01	T4710K_04
Мас.%							
MnO	0.23	-	-	-	-	-	-
CuO	-	0.54	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.42	-	0.68	-	0.27	0.30	-
Fe ₂ O ₃	4.69	2.47	5.83	2.46	4.06	2.62	0.99
TiO ₂	21.06	15.59	0.12	4.38	-	2.04	-
SnO ₂	65.58	82.86	92.24	94.64	94.73	96.35	100.83
Sb ₂ O ₅	9.30	-	-	-	-	0.82	-
Сумма	101.28	101.46	98.87	101.48	99.06	102.13	101.82
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов $\Sigma M = 1$							
Mn	0.004	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0.009	-	-	-	-	-
Al	0.010	-	0.019	-	0.008	0.008	-
Fe	0.071	0.040	0.104	0.043	0.074	0.047	0.018
Ti	0.319	0.249	0.002	0.077	-	0.036	-
Sn	0.526	0.702	0.875	0.880	0.918	0.902	0.982
Sb	0.070	-	-	-	-	0.007	-
O	1.998	1.989	1.938	1.978	1.959	1.976	1.991
O[vac]*	0.002	0.011	0.062	0.022	0.041	0.024	0.009

Примечание. Значения ниже пределов обнаружения отмечаются знаком «-»;

* - предполагаемое содержание кислородных вакансий.

Обсуждение результатов

Касситерит фумарольного генезиса, обнаруженный на Толбачике, обладает целым рядом индивидуальных черт, отличающих его от касситерита из других геологических формаций. Это минеральные ассоциации, морфология и химический состав.

Наиболее интересной особенностью минеральных ассоциаций касситерита в Арсенатной представляется его нахождение в тесных сростаниях с водорастворимыми «солевыми» минералами – сильвинитом, галитом – и сульфатами семейства афтиталита. Уникален установленный здесь парагенезис касситерита с разнообразными безводородными арсенатами Ca, Mg, Na, Fe и Cu, в частности, с арсенатами группы аллюодита.

Из морфологических особенностей фумарольного касситерита в первую очередь отметим широкое распространение «пушистых» сфероидов и пучков, сложенных тонкоигольчатыми до волосовидных кристаллами. Волокнистый касситерит обычен в составе деревянистого олова (Минералы, 1965), но там это массивные, компактные твердые образования, сильно отличающиеся от ажурных агрегатов фумарольного минерала. Очевидно, такая морфология обусловлена быстрым ростом из газовой фазы в открытом пространстве. Впервые для касситерита отмечено образование на гранях {001} кристаллов гематита четкой сагенитовой решетки, очень похожей на сагенитовые решетки, которые часто образует на гематите и ильмените рутил (Минералы, 1965).

Яркой индивидуальностью обладает касситерит из возгонов фумаролы Арсенатной в части химического состава. Он характеризуется очень высокими содержаниями трех замещающих олово примесных компонентов: титана (до 21.1 мас.% TiO₂), сурьмы (до 9.3 мас.% Sb₂O₅) и железа (до 5.8 мас.% Fe₂O₃). Значимы и содержания некоторых других примесей: Al, Cu, Mn.

Титан входит в касситерит по изовалентной схеме: Sn⁴⁺ → Ti⁴⁺. Железо и алюминий в отсутствие сурьмы замещают олово, вероятно, по гетеровалентной схеме с участием кислородных вакансий: 2Sn⁴⁺ + O²⁻ → 2(Fe,Al)³⁺ + [vac]⁰, где [vac]⁰ – вакансия. Реже реализуется трипутиговая схема замещений: 2Sn⁴⁺ → Sb⁵⁺ + (Fe,Al)³⁺ (рис. 4, 5). В литературе не удалось найти данных об образцах касситерита со столь существенным содержанием трипутигового минала. Также для фумарольного касситерита предполагается гетеровалентная схема замещений с участием двухвалентных катионов: 3Sn⁴⁺ → 2Sb⁵⁺ + (Cu,Mn)²⁺.

Интересно отметить, что в возгонах Арсенатной и расположенной неподалеку от нее фумаролы Ядовитой найден и изучен нами (Sandalov et al., 2018) изоструктурный касситериту рутил, в котором реализуются в основном схемы изоморфизма практически без участия кислородных вакансий. В большинстве образцов фумарольного толбачинского ру-

тила наблюдается примесь сурьмы, и ведущей схемой замещений в фумарольном рутите является трипутиговая: 2Ti⁴⁺ → Sb⁵⁺ + M³⁺ (где M³⁺ = Fe >> Al, Cr), тогда как в касситерите из Арсенатной главенствует изовалентная схема: олово замещается на титан. Количество трипутигового минала, входящего в структуру фумарольного рутила, может быть весьма большим, вплоть до перехода в поле составов собственно трипутигита – изоструктурного рутила и касситериту минерала с формулой конечного члена Fe³⁺Sb⁵⁺O₄, установленного нами в фумароле Ядовитой (он представлен здесь титановой разновидностью с Sb+Fe > 2Ti, содержащей до 53 мас.% Sb₂O₅ и до 27 мас.% Fe₂O₃). Для рутила из Арсенатной характерно содержание Sb₂O₅ до 14.4 мас.%, что соответствует 0.07 а.ф. Sb, а железа – до 8.2 мас.% Fe₂O₃ = 0.09 а.ф. Fe, что близко к максимальному содержанию (в атомных количествах) данных примесей в касситерите из этой фумаролы.

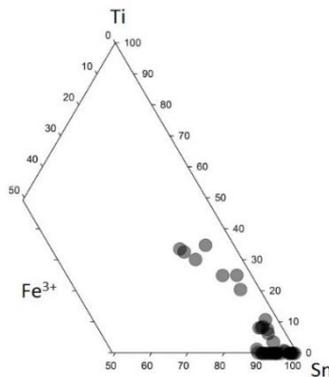


Рис. 4. Соотношения олова, титана и железа в экзальционном касситерите из фумаролы Арсенатной.

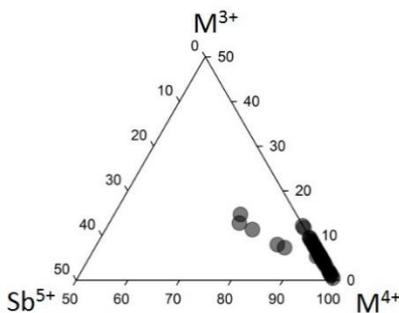


Рис. 5. Соотношения трех-, четырех- и пятивалентных компонентов в экзальционном касситерите из фумаролы Арсенатной (M⁴⁺ = Sn+Ti, M³⁺ = Fe+Al).

Отдельный интерес представляют взаимоотношения касситерита и гематита в возгонах фумаролы Арсенатной. Тесная ассоциация этих двух минералов наблюдается во многих образцах, а для некоторых кристаллов гематита характерна внутренняя неоднородность, которая проявляется в виде (1) концентрической зональности в содержании

изоморфной примеси олова и (2) зонального распределения обильных мелких – обычно не более 1 мкм – вросток касситерита (приложение 2, рис. 16). Встречаются зональные кристаллы гематита с эмульсионной вкрапленностью касситерита (приложение 2, рис. 17). Для зональных кристаллов гематита характерны выделенные нами две морфогенетические разновидности включений касситерита: мелкие выделения по зонам роста и крупные обособления в кавернах и трещинах, где касситерит заполняет свободное пространство (приложение 2, рис. 18). В незональных кристаллах гематита касситерит может образовывать ориентированные включения (приложение 2, рис. 19), что связано с захватом растущим кристаллом гематита мелких индивидов касситерита, которые выделяются на его поверхности. В частности, встречены «запечатанные» корки касситерита в гематите, которые могут маркировать границу между разными генерациями последнего.

Также наблюдаются «решетки» касситерита в гематите, интерпретируемые нами как структуры распада твердого раствора $(Fe,Sn)_{2-x}O_3$ (рис. 6).

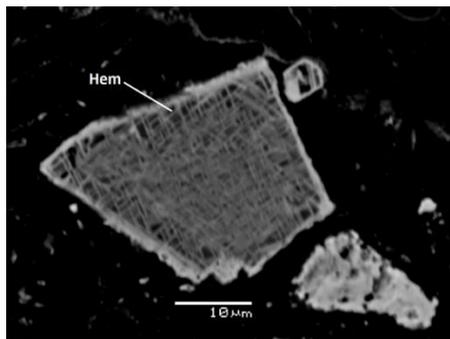


Рис. 6. Предполагаемые структуры распада твердого раствора оловосодержащего гематита. Светлая решетка образована ламеллами касситерита. Образец ТН1. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

Стоит отметить, что именно гематит – наиболее обильный из оксидных минералов в исследуемых фумарольных системах Толбачика – является в них главным концентратом олова. Так, в отложениях палеофумарол горы 1004 – древнего шлакового конуса, расположенного в 2 км южнее второго конуса СП БТИ, было отмечено до 4.5 мас.% SnO_2 (Серафимова, Ананьев, 1992), нами же примесь олова (до 7.1 мас.% SnO_2) постоянно фиксируется в гематите из фумаролы Арсенатной (Сандалов и др., 2017).

Таким образом, гематит и касситерит при высоких температурах в данной системе определенно могут образовывать между собой твердый раствор, предположительно с участием катионных вакансий: $(Fe,Sn)_{2-x}O_3$, где, по нашим эмпирическим данным (табл. 2), $x < 0.025$.

Температурный интервал, в котором возникает данный твердый раствор, вероятно, находится

между 450 и 750 °С, судя по ассоциации этих оксидных минералов с членами протяженного твердого раствора сильвин – галит (Pekov et al., 2018). При таких высоких температурах (и низком давлении) касситеритовый компонент входит в структуру гематита в количествах до нескольких мол.%, но, как только твердый раствор начинает остывать, гематит полностью или частично «избавляется» от олова. При этом образуются мелкие обильные вростки касситерита в гематите либо распадные «решетки», подобные той, что показана на рис. 6. Возможно, сагитовая решетка касситерита на гематите имеет такую же природу: сначала возникает система ориентированных ламелей распада касситерита в гематите, а затем они дорастают на поверхности кристалла гематита до полногранных кристаллов касситерита. Однако касситерит и гематит определенно образуются в фумарольных эксталяциях и в результате «равноправного» роста: во многих случаях касситерит выделяется в виде крупных обособлений вместе с кристаллами гематита.

Таблица 2. Химический состав оловосодержащего гематита из фумаролы Арсенатной (представительные электронно-зондовые анализы)

№ анализа	1	2	3	4
	T4711K_03	T4711M_01	T4709H_03	TKH_01
	Мас.%			
MgO	0.55	0.81	0.83	0.69
Al ₂ O ₃	0.13	0.77	0.2	0.44
Mn ₂ O ₃	-	-	-	0.27
Fe ₂ O ₃	93.54	91.93	91.36	93.49
TiO ₂	0.83	-	-	-
SnO ₂	5.03	6.76	6.79	6.38
Сумма	100.08	100.27	99.18	101.27
	Формульные коэффициенты, рассчитанные на 3 атома кислорода			
Mg	0.022	0.032	0.033	0.027
Al	0.004	0.024	0.006	0.013
Mn	-	-	-	0.005
Fe	1.888	1.858	1.873	1.874
Ti	0.054	-	-	-
Sn	0.017	0.072	0.074	0.068
O	3	3	3	3
ΣM*	1.984	1.987	1.987	1.988

Примечание. Значения ниже пределов обнаружения отмечаются знаком «-»;

* – сумма всех катионов.

Основные результаты и выводы

В зонах активной фумаролы Арсенатной (второй шлаковой конус северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения, Толбачинский дол, вулканический массив Толбачик, Камчатка) обнаружен в существенных количествах касситерит. Это новый для данного минерала генетический тип, где касситерит, в частности, тесно ассоциирует с «солевыми» минералами – сильвинном, галитом – и щелочными сульфатами группы афтиталита, а также с безводородными арсенатами Ca, Mg, Na, Fe и Cu.

Фумарольный касситерит обладает необычными

для этого минерала из других геологических формаций особенностями морфологии. В частности, он дает в полостях «пушистые» мягкие радиально-лучистые агрегаты тонкоигльчатых до волосовидных кристаллов, что обусловлено быстрой кристаллизацией из газовой фазы. Этот минерал в фумароле Арсенатной также образует сагенитовую решетку на гематите, чего ранее для касситерита не отмечалось.

Касситерит из возгонов фумаролы Арсенатной характеризуется необычно высокими содержаниями примесных титана (до 21.1 мас.% TiO₂), сурьмы (до 9.3 мас.% Sb₂O₅) и железа (до 5.8 мас.% Fe₂O₃), изоморфно замещающих олово. Наиболее часто в нем реализуется изовалентная схема изоморфизма Sn⁴⁺ → Ti⁴⁺. Также зафиксированы: гетеровалентная схема с предположительным участием кислородных вакансий 2Sn⁴⁺ + O²⁻ → 2(Fe,Al)³⁺ + [vac]⁰; совместное вхождение Sb⁵⁺ и трехвалентных компонентов по трипугитовой схеме 2Sn⁴⁺ → Sb⁵⁺ + (Fe,Al)³⁺; вхождение двухвалентных катионов, в первую очередь меди, по схеме 3Sn⁴⁺ → 2Sb⁵⁺ + Cu²⁺. В ассоциирующем с фумарольным касситеритом и изоструктурном ему рутиле трипугитовая схема замещений является доминирующей.

Список литературы:

Верасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксталяций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // Записки Всероссийского Минералогического Общества. 1993. Вып. 4. С. 68–76.

Верасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулкано-генно-эксталяционной минерализации. Вулканология и сейсмология. 2016. Вып. 2. С. 3–17.

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

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 165 с.

Округан В.М., Малик Н.А., Москалева С.В., Плутахина Е.Ю., Чубаров М.В., Козлов В.В. Новые данные о минералах в продуктах фумарольной деятельности Авачинского вулкана (2013–2014 гг.) // Материалы ежегодной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский, 2015. С. 253–260.

Пеков И.В., Азаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Янаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика, в печати.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит в фумарольных эксталяциях вулкана Толбачик (Камчатка) // Международная научная конференция «Юбилейный съезд Российского минералогического общества: 200 лет РМО». СПб, 2017. Ч. 2. С. 316.

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

В фумаролах Толбачика распространен оловосодержащий (до 7.1 мас.% SnO₂) гематит, в том числе содержащий эмульсионную вкрапленность касситерита или решетчатые образования, сложенные его ламелями. Это позволяет считать, что при высоких температурах (между 450 и 750 °С) гематит и касситерит в данной системе образуют твердый раствор (Fe,Sn)_{2-x}O₃, где, по нашим эмпирическим данным, x < 0.025; при снижении температуры он может распадаться на гематит без олова (или с его низким содержанием) и касситерит.

Благодарности

Авторы благодарны рецензентам Е.А. Власову и В.В. Шарьгину за ценные замечания, которые помогли улучшить статью.

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050, в части минералогических исследований и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 18-05-00051, в части изучения химического состава касситерита и гематита.

Серафимова Е.К., Ананьев В.В. Оловосодержащий гематит горы 1004 (Толбачинский дол, Камчатка) // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Часть 1. Владивосток, 1992. С. 115–121.

Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Издательство МГУ, 1974. 364 с.

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (ред. С.А. Федотов). М.: Наука, 1984. 633 с.

Минералы. Справочник. Том 2. Выпуск 2. Простые окислы (ред. Ф.В. Чухров). М.: Наука, 1965. С. 265–269.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. Eur. J. Miner. 2018. V. 30. p. 305–322.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, Na₇(Fe³⁺,Mg,Cu)₄(AsO₄)₆. Mineralogical Magazine. 2014. V. 78(4). P. 905–917.

Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Rutile as a concentrator of antimony in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // Proceedings of XXXV International Conference "Magmatism of the Earth and related strategic metals deposits". Moscow, 2018. P. 263–264.

Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovskiy D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, Cu₃(VO₄)₂, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // Eur. J. Miner. 2011. V. 23(3). P. 475–481.

Приложение 1

Таблица III. Химический состав касситерита из фумаролы Арсенатной

№ анализа	1 Tp-202_01	2 6369_01	3 Tp-194_01	5 T4707H_01	6 T4707K_04	7 T4707_03	8 T4707K_05	9 TH113_02	10 T4711HM_05
Мас.%									
MnO	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	0.54	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.42	-	-	-	-	-	0.26	0.68	0.15
Fe ₂ O ₃	4.69	3.12	2.47	1.86	3.56	2.84	3.19	5.83	3.55
TiO ₂	21.06	12.15	15.59	6.05	4.61	4.79	4.63	0.12	2.62
SnO ₂	65.58	82.81	82.86	90.65	90.88	91.10	91.31	92.24	92.54
Sb ₂ O ₅	9.30	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	101.28	98.08	101.46	98.56	99.05	98.73	99.39	98.87	98.86
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов $\Sigma = 1$									
Mn	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-
Al	0.010	-	-	-	-	-	0.007	0.019	0.004
Fe	0.071	0.053	0.040	0.033	0.063	0.051	0.056	0.104	0.047
Ti	0.319	0.205	0.249	0.108	0.082	0.086	0.082	-	0.064
Sn	0.526	0.742	0.702	0.859	0.855	0.863	0.855	0.875	0.885
Sb	0.070	-	-	-	-	-	-	-	-
O	1.998	1.974	1.989	1.983	1.968	1.975	1.968	1.938	1.974
O[vac]*	0.002	0.026	0.011	0.017	0.032	0.025	0.032	0.062	0.026

Таблица III (продолжение).

№ анализа	11 T6372_02	12 Tk-197_01	13 T4707_04	14 T4707H_05	15 TH112_01	16 T4707H_06	17 T4711H_05	18 Tk-240_01	19 TH107_01	20 TH115_01
Мас.%										
Al ₂ O ₃	-	0.22	-	0.27	-	0.20	0.47	0.30	-	-
Fe ₂ O ₃	5.22	4.63	2.46	4.06	5.41	3.37	1.71	2.62	5.09	4.21
TiO ₂	-	-	4.38	-	-	-	0.50	2.04	-	-
SnO ₂	94.18	94.59	94.64	94.73	94.80	94.95	95.30	96.35	97.06	97.38
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	0.82	-	-
Сумма	99.40	99.44	101.48	99.06	100.21	98.52	97.98	102.13	102.15	101.59
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов $\Sigma = 1$										
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	0.006	-	0.008	-	0.006	0.014	0.008	-	-
Fe	0.095	0.084	0.043	0.074	0.097	0.063	0.032	0.046	0.090	0.076
Ti	-	-	0.077	-	-	-	0.009	0.036	-	-
Sn	0.905	0.910	0.880	0.918	0.903	0.931	0.945	0.902	0.910	0.924
Sb	-	-	-	-	-	-	-	0.007	-	-
O	1.953	1.955	1.978	1.959	1.951	1.966	1.977	1.976	1.955	1.962
O[vac]*	0.047	0.045	0.022	0.041	0.049	0.034	0.023	0.024	0.045	0.038

Таблица III (продолжение).

№ анализа	21 TK207_02	22 T4711M_03	23 TKH_02	24 T4710K_03	25 T6372_03	26 T4711H_04	27 Tk-228_01	28 T4711MO_06
Мас.%								
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.40	-	-
Fe ₂ O ₃	3.13	2.46	3.17	1.15	3.17	1.61	0.36	0.77
TiO ₂	-	-	-	-	-	0.31	-	-
SnO ₂	97.68	98.65	99.33	99.40	99.74	99.86	100.13	100.20
Сумма	100.81	101.11	102.50	100.55	102.91	102.18	100.49	100.97
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов $\Sigma = 1$								
Al	-	-	-	-	-	0.011	-	-
Fe	0.057	0.045	0.057	0.022	0.056	0.029	0.007	0.014
Ti	-	-	-	-	-	0.006	-	-
Sn	0.943	0.955	0.943	0.978	0.944	0.954	0.993	0.986
O	1.971	1.978	1.972	1.989	1.972	1.980	1.997	1.993
O[vac]*	0.029	0.022	0.028	0.011	0.028	0.020	0.003	0.007

Таблица III (окончание).

№ анализа	29	30	31	32
	T4710_03	T4711M_02	T4710_02	T4710K_04
Мас.%				
Fe ₂ O ₃	0.65	2.45	0.98	0.99
SnO ₂	100.43	100.46	100.72	100.83
Сумма	101.08	102.91	101.70	101.82
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов $\Sigma = 1$				
Fe	0.012	0.044	0.018	0.018
Sn	0.988	0.956	0.982	0.982
O	1.994	1.978	1.991	1.991
O[vac]*	0.006	0.022	0.009	0.009

Примечание. Значения ниже пределов обнаружения отмечаются знаком «-»;

* - предполагаемое содержание кислородных вакансий.

Приложение 2

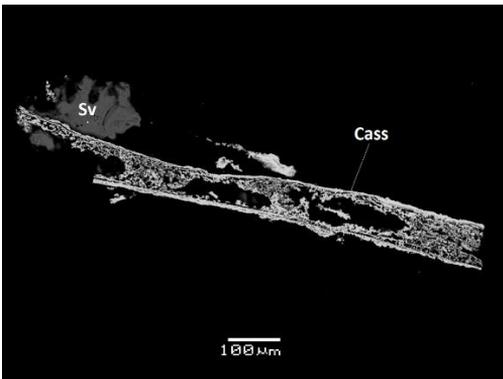


Рис. 7. Полая игла, образованная касситеритом (Cass) и, скорее всего, представляющая собой псевдоморфозу по Sn-содержащему арсенату (?); Sv – сильвин. Образец 6378. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

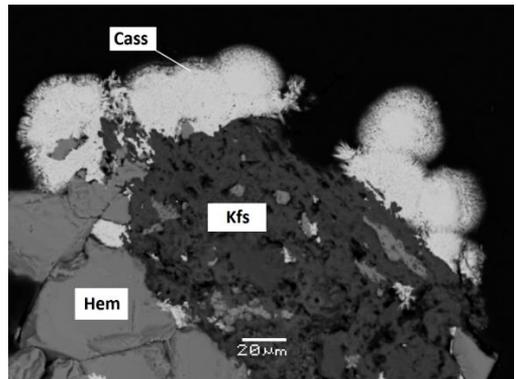


Рис. 8. Сферолиты мелкоигольчатого касситерита (Cass) на гематите (Hem) и санидине (Kfs). Образец T4711. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

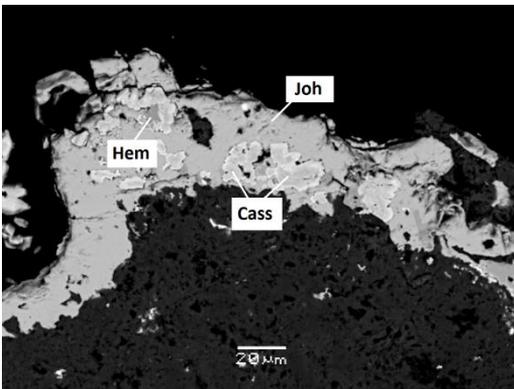


Рис. 9. Кристаллы касситерита (Cass) и гематита (Hem), врастающие в йохиллерит (Joh). Образец TP. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

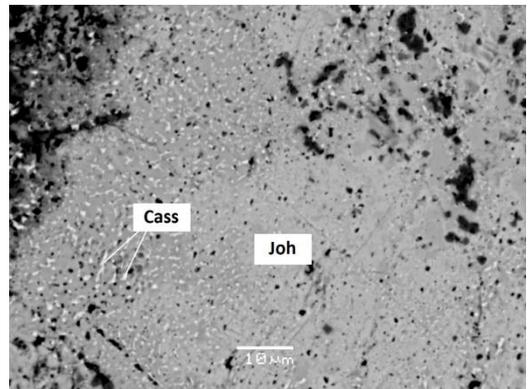


Рис. 10. Обильные мелкие включения касситерита (Cass) в йохиллерите (Joh). Образец TH2. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

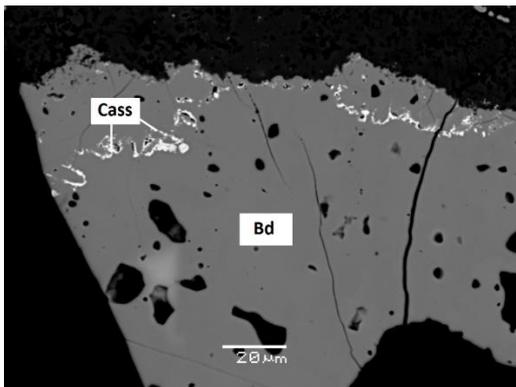


Рис. 11. Тонкие корки касситерита (Cass), «запечатанные» в бадаловите (Bd). Образец Т6373. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

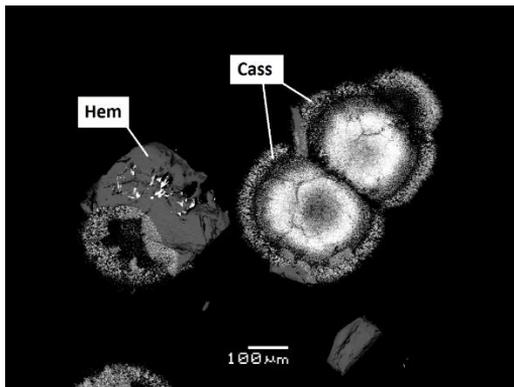


Рис. 12. Поперечное сечение радиально-лучистых сферолитов тонкоигольчатого касситерита (Cass). В левой части снимка виден нарастающий на касситерит кристалл гематита (Hem). Образец Т4709. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

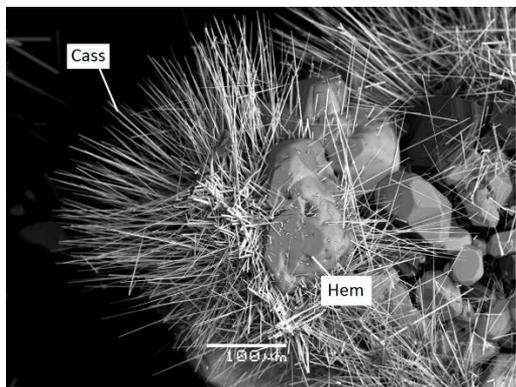


Рис. 13. Игольчатые кристаллы касситерита (Cass), пронизывающие кристаллы более позднего гематита (Hem). Образец Т4711М. РЭМ-фото в отраженных электронах.

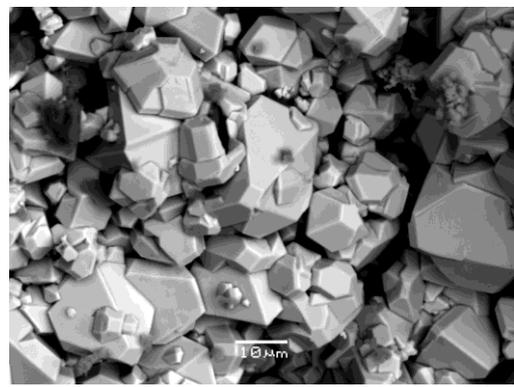


Рис. 14. Скопление циклических двойников касситерита. Образец Т4707. РЭМ-фото в отраженных электронах.

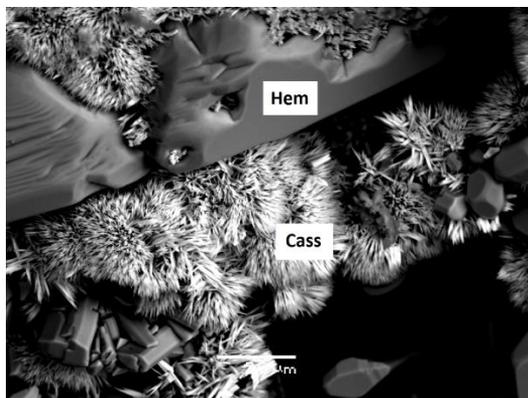


Рис. 15. Сноповидные агрегаты и сферолиты тонкоигольчатых кристаллов касситерита (Cass) с гематитом (Hem). Образец Т4711Н. РЭМ-фото в отраженных электронах.

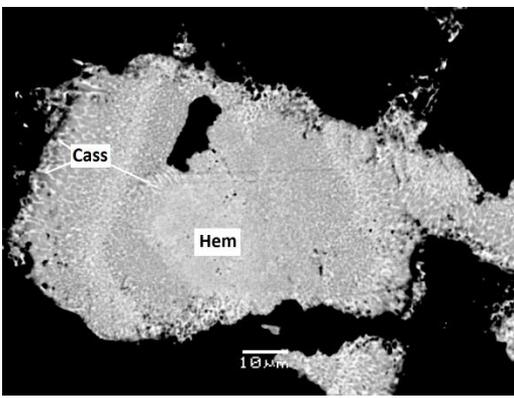


Рис. 16. Концентрически-зональный кристалл гематита (Hem) с обильными мелкими вросками касситерита (Cass). Ростовая зональность, хорошо заметная по разнице в яркости изображения, обусловлена различным содержанием примесного олова в гематите. Образец Т4711. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

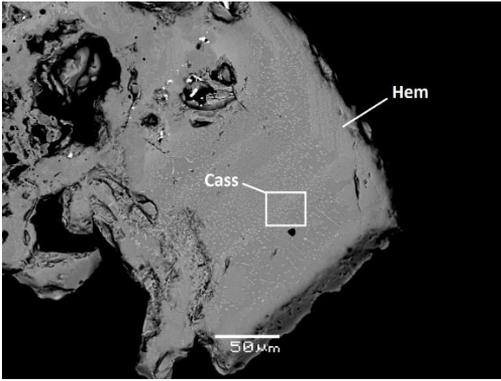


Рис. 17. Концентрически-зональный кристалл оловосодержащего гематита (Hem) с эмульсионной вкрапленностью касситерита (Cass). Ростовая зональность, заметная по разнице в яркости изображения, обусловлена различным содержанием примесного олова в гематите. Образец Т4709. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

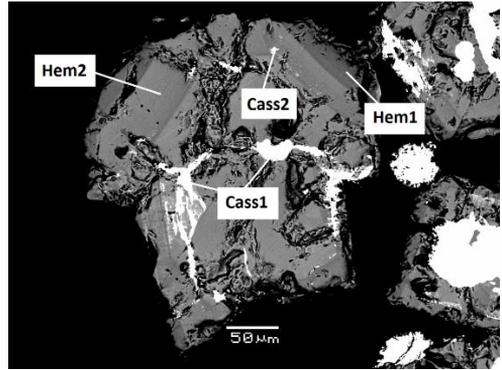


Рис. 18. Концентрически-зональный кристалл гематита с касситеритом. Зональность в кристалле гематита обусловлена разным содержанием олова: темная зона (Hem1) содержит меньше Sn, светлая зона (Hem2) им относительно обогащена. Наблюдаются две морфогенетические разности касситерита: мелкие включения (Cass2) по зонам роста гематита и крупные обособления в кавернах и трещинах (Cass1). Образец Т4711. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

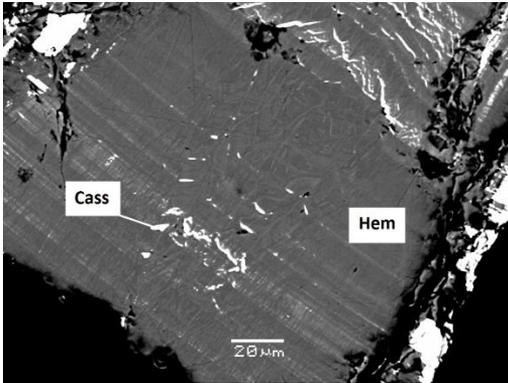


Рис. 19. Ориентированные включения касситерита (Cass) в кристалле гематита (Hem). Также видны обогащенные оловом тонкие зоны роста – серия параллельных светло-серых полосок на темном фоне не содержащего Sn гематита. Образец Т4707. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.