

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ФРЕДРИКССОНИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА
ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА), ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ХИМИКО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

© 2025 г. Д. чл. М. О. Булах^{1, *}, д. чл. С. Н. Бритвин², Н. В. Зубкова¹, В. О. Япаскурт¹,
А. А. Агаханов³, д. чл. Л. П. Аникин⁴, почетный член И. В. Пеков¹

¹ Московский государственный университет, геологический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия

³ Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр-т, 18-2, Москва, 119071, Россия

⁴ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006, Россия

* e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию: 22.03.2025

После доработки: 21.04.2025

Принята к публикации: 05.05.2025

Фредрикссонит — Mn^{3+} -доминантный оксоборат группы людвигита — обнаружен в эксгалициях активной фумаролы Арсенатной на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения, вулкан Толбачик, Камчатка. Ранее этот минерал был известен лишь в обогащенных Mn скарноидах рудного района Филипстад в Швеции. В фумароле Арсенатной фредрикссонит в виде красно-рыжих длиннопризматических и игольчатых кристаллов длиной до 0.05 мм находится в эксгалиционных инкрустациях, сформировавшихся при температурах не ниже 550 °С, в ассоциации с ангидритом, минералами ряда берцелиит–шеферит, свабитом, тилазитом, кальцийохиллеритом, магнезиоферритом, гематитом, Mn^{3+} -содержащим людвигитом, боратами группы рабдоборита, диоксидом, форстеритом и повеллитом. Толбачинский фредрикссонит представлен наиболее богатой Fe^{3+} из известных на сегодня разновидностью почти без Fe^{2+} и Mn^{2+} . Его химический состав (мас. %): 40.96 MgO , 0.28 CuO , 26.57 Mn_2O_3 , 13.03 Fe_2O_3 , 17.78 V_2O_5 , 1.41 As_2O_5 , сумма 100.63; эмпирическая формула в расчете на 5 атомов O : $(Mg_{1.97}Cu_{0.01})_{\Sigma 1.98}(Mn^{3+}_{0.65}Fe^{3+}_{0.33})_{\Sigma 0.99}[B_{0.99}As_{0.02}O_3]O_2$. Параметры ромбической (пр. гр. *Pbam*) элементарной ячейки толбачинского фредрикссонита: $a = 9.2078(12)$, $b = 12.4458(13)$, $c = 2.9812(3)$ Å, $V = 341.64(7)$ Å³. На монокристалле решена кристаллическая структура фредрикссонита из фумаролы Арсенатной ($R = 6.95\%$); он изоструктурен другим членам группы людвигита. Обсуждаются условия образования богатых Mn^{3+} оксоборатов этой группы.

Ключевые слова: фредрикссонит, группа людвигита, оксоборат магния и марганца, марганцевая минерализация, фумарола, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605525030056

ВВЕДЕНИЕ

Статья продолжает серию наших работ, посвященных боратной минерализации в высокотемпературных фумаролах окислительного типа, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке.

Толбачинские фумаролы занимают по разнообразию минералов бора первое место в мире среди объектов, представляющих наземные вулканогенно-экспаляционные системы. В активных фумаролах большинства вулканов борная минерализация представлена одним-двумя минеральными видами, причем чаще всего это борные кислоты — как правило, сассолин H_3BO_3 , иногда метаборит или клинометаборит HBO_2 (Набоко, 1959; Серафимова, 1979; Balić-Žunić et al., 2016 и ссылки в этой работе). Существенно реже встречаются борфториды щелочных металлов или аммония (авагдрит $\text{K}[\text{BF}_4]$, ферручит $\text{Na}[\text{BF}_4]$, барбериит $\text{NH}_4[\text{BF}_4]$ и кнасибфит $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$), а также триборат амегинит $\text{NaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_4$ (Garavelli et al., 1997; Balić-Žunić et al., 2016). В фумаролах кратера Ла-Фосса на о-ве Вулкано (Липарский архипелаг, Италия), которые по видовому разнообразию борной минерализации занимают второе место после фумарол Толбачика, из перечисленных минералов известно шесть; седьмым можно считать встречающийся здесь вонсенит, найденный не в фумаролах, но тоже, вероятно, кристаллизовавшийся из газовой фазы (Camprostrini et al., 2011).

В толбачинских фумарольных экспаляциях выявлено уже одиннадцать (с учетом описываемого здесь фредрикссонита) собственных минералов бора, из которых девять относятся к химическому классу боратов. В целом борная минерализация в фумарольных системах вулкана Толбачик весьма оригинальна: образующиеся здесь минералы как в структурном отношении, так и по набору катионов отличаются от минералов бора в фумаролах других вулканов.

Начало исследования борной минерализации на вулкане Толбачик было положено лишь немногим более десятилетия назад — в 2012—2013 гг., когда в высокотемпературных инкрустациях фумаролы Арсенатной на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975—1976 гг. (далее — СП БТТИ) был обнаружен флюоборит $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$ и открыт новый хлорборат чубаровит $\text{KZn}_2[\text{BO}_3]\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2015). В предшествующий период изучения толбачинских фумарол о находках в них каких-либо минералов бора не сообщалось. В это же время в возгонах бескорневой фумаролы на лавовом потоке Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг., названном в честь 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (далее — ТТИ-50), был открыт новый представитель группы людвигита — маринаит $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ (Chaplygin et al., 2016). Позднее в экспаляциях фумаролы Арсенатной были описаны три новых минерала группы рабдоборита с общей формулой $\text{Mg}_{12}\text{M}^{6+}_{1/5}\text{O}_6[(\text{BO}_3)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{F}_{2-x}]$, где $\text{M} = \text{V}^{5+}$, Mo^{6+} , W^{6+} ($x < 1$) (Pekov et al., 2020) — представители оригинального структурного типа. Чубаровит, маринаит и члены группы рабдоборита пока остаются эндемиками фумарол Толбачика.

Из числа боратов, известных в других генетических обстановках, в фумароле Арсенатной помимо флюоборита (который представлен здесь крайне фтористой разновидностью: Булах и др., 2021а) встречаются людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ и юаньфулиит $\text{MgFe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}$ (Булах и др., 2021б). Собственные минералы бора, не относящиеся к классу боратов, представлены в фумаролах Толбачика кнасибфитом, установленным в фумароле Ядовитой на Втором шлаковом конусе СП БТТИ (Шаблинский и др., 2019), и сассолином, который найден Л. П. Аникиным в фумаролах на лавовом потоке ТТИ-50 (наши неопубликованные данные).

Как показано в работе (Булах и др., 2021б), одной из особенностей толбачинского людвигита является присутствие значимой примеси Mn^{3+} — до 11.3 мас. % Mn_2O_3 , что отвечает 0.29 атома на формулу (далее — а. ф.). Вскоре после опубликования этих данных в фумароле Арсенатной нами был обнаружен Mn^{3+} -доминантный член группы людвигита — фредрикссонит, которому и посвящена настоящая работа.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФРЕДРИКССОНИТЕ

Фредрикссонит — ромбический (пространственная группа *Pbam*) оксоборат с идеализированной формулой $Mg_2Mn^{3+}[VO_3]O_2$ — открыт в скарноидах (кальцифирах) знаменитого железо-марганцевого месторождения Лонгбан в рудном районе Филипстад (провинция Верmland, Швеция) (Dunn et al., 1983). Кристаллическая структура этого минерала впервые решена П. Бернсом с соавторами (Burns et al., 1994) для образца состава $(Mg_{1.98}Fe^{2+}_{0.02})_{\Sigma 2.00}(Mn^{3+}_{0.78}Fe^{3+}_{0.20}Al_{0.02})_{\Sigma 1.00}[VO_3]O_2$. Как и у других членов группы людвигита, в основе структуры фредрикссонита лежат октаэдры четырех типов (*M1*, *M2*, *M3*, *M4*), связанные по ребрам в цепочки, которые, в свою очередь, объединены в гофрированные квазислои. Эти слои, в свою очередь, соединяются в псевдокаркас, в каналах которого размещаются треугольные группы $[VO_3]$. Октаэдры *M1*, *M2*, *M3* в фредрикссоните центрированы катионами Mg, а *M4* — трехвалентными катионами — Mn^{3+} вместе с примесными Fe^{3+} и Al. Октаэдры $Mn^{3+}O_6$ искажены вследствие эффекта Яна–Теллера (Burns et al., 1994; Hawthorne et al., 1996).

Помимо месторождения Лонгбан, фредрикссонит на сегодня описан лишь в двух объектах того же рудного района Филипстад — в месторождениях Нордмарк и Якобсберг (Enholm, 2016). Несущие марганцевую минерализацию скарноиды здесь сформировались, предположительно, в процессах регионального метаморфизма раннепротерозойских вулканогенно-осадочных железо-марганцевых руд, заключенных в карбонатных толщах (Boström et al., 1979; Bollmark, 1999). В этих объектах фредрикссонит ассоциирует с кальцитом, доломитом, бруситом, форстеритом, клиногумитом, Mn-содержащим флогопитом, аделитом $CaMg(AsO_4)(OH)$, гаусманнитом и якобитом (Dunn et al., 1983; Enholm, 2016).

В природе известны еще три оксобората с идеализированной формулой $Mg_2Mn^{3+}[VO_3]O_2$, являющиеся полиморфами фредрикссонита (в части конечного члена) и структурно родственные ему, — это ромбические (пр. гр. *Pnmm*) ортопинакиолит (Randmets, 1960; Takéuchi et al., 1978) и такеучиит (Bonin, O’Keeffe, 1980) из группы ортопинакиолита, а также моноклинный (пр. гр. *C2/m*) пинакиолит (Flink, 1891; Moore, Araki, 1974; Hansen et al., 1988) из группы пинакиолита. Все они тоже открыты в кальцифирах месторождения Лонгбан. Пинакиолит позднее был обнаружен также в марганцевом месторождении Нью-Росс в Канаде, где он встречается в ассоциациях с манганитом, гематитом, пиролюзитом, родохрозитом, баритом и кварцем в секущих гранодиориты гидротермальных жилах (Bishop, Wright, 1974). Ортопинакиолит и такеучиит известны только в пределах рудного района Филипстад.

Ко времени открытия фредрикссонита в скарноидах Лонгбана среди синтетических соединений уже был известен и структурно изучен его аналог состава $Mg_{1.93}Mn_{1.07}[VO_3]O_2$, полученный путем отжига стехиометричной смеси MgO , Mn_2O_3 и V_2O_5 в воздушной среде при 950 °C (Norrestam et al., 1989). Недавно сообщено и о двухэтапном способе твердофазного синтеза этого оксобората: при отжиге Mn_2O_3 и H_3VO_5 в аналогичных условиях сначала получают Mn_2VO_4 со структурой варвикита, который затем перетерают с MgO и H_3VO_5 , нагревают до 1100 °C и выдерживают при этой температуре в течение суток (Бельская и др., 2024).

**ФРЕДРИКССОНИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ТОЛБАЧИКА:
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОБСТАНОВКА НАХОЖДЕНИЯ,
МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ**

Фредрикссонит установлен в образцах, отобранных нами в июле 2022 г. на глубоких горизонтах фумаролы Арсенатной, в т. н. Белой зоне (получившей свое название по главному минералу обильных инкрустаций — снежно-белому ангидриту), находящейся на глубине 3—3.5 м от дневной поверхности. Строение и минеральная зональность

фумаролы Арсенатной охарактеризованы в статьях (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020); участок, где найден фредрикссонит, находится в пределах зоны, описанной в последней из процитированных работ как зона VIb. Температура, измеренная с помощью хромель-алюмелевой термопары в фумарольных камерах, откуда были извлечены образцы с фредрикссонитом, в момент отбора составляла 420–450 °С.

Фредрикссонит образует длиннопризматические или игольчатые, вытянутые вдоль [001] кристаллы красно-рыжего цвета с сильным блеском, нередко собранные в хаотические сростки, нарастающие на корочки белого ангидрита или врастающие в них (рис. 1). Длина индивидов не превышает 0.05 мм, а толщина — 5 мкм. На вершины некоторых кристаллов нарастают кристаллы арсенудинаита $\text{NaMg}_4[(\text{As}, \text{V})\text{O}_4]_3$, причем ориентированно, явно эпитаксически: ось [001] тетрагонального кристалла арсенудинаита (см. Pekov et al., 2022) перпендикулярна удлинению кристалла (т. е. направлению [001]) фредрикссонита (рис. 1, б, в). С этими минералами ассоциируют также ванадатно-арсенатные гранаты ряда берцелиит $(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$ — шеферит $(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3$, свабит $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$, кальцийохиллерит $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, тилазит $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$, магнезиоферрит, гематит, обогащенный Mn^{3+} людвицит, бораты группы рабдоборита, диопсид, форстерит, повеллит, барит, а также более поздние метатенардит Na_2SO_4 и беломаринаит KNaSO_4 .

Химический состав фредрикссонита определен методом электронно-зондового микроанализа в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ с помощью электронного микроскопа Jeol IT-500, оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments). Анализ выполнен при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0.7 нА; диаметр зонда 1 мкм. Как стандарты использовались следующие вещества: В — данбурит, Mg — диопсид, Mn, Fe, Cu — чистые металлы, As — InAs. Концентрации остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения. Химический состав толбачинского фредрикссонита приведен в табл. 1. При расчете эмпирической формулы этого бората для Mn и Fe принято трехвалентное состояние — в соответствии со структурными данными (см. ниже), что хорошо согласуется с высокоокислительными условиями минералообразования в фумароле Арсенатной (Pekov et al., 2018).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТОЛБАЧИНСКОГО ФРЕДРИКССОНИТА

Рентгеновское исследование монокристалла фредрикссонита размерами $5 \times 5 \times 30$ мкм выполнено при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku Xta-LAB Synergy-S, оснащенный монохроматическим микрофокусным MoK α источником излучения PhotonJet-S ($\lambda = 0.71073$ Å) и гибридным фотонным счетчиком NuPiX 6000HE для более чем половины сферы обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.42.49 (Rigaku OD, 2022). Данные монокристалльного эксперимента приведены в табл. 2. Изученный кристалл ромбический, пространственная группа *Pbam*, параметры элементарной ячейки $a = 9.2078(12)$, $b = 12.4458(13)$, $c = 2.9812(3)$ Å, $V = 341.64(7)$ Å³. Кристаллическая структура фредрикссонита определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015) до заключительного значения $R = 0.0695$ для 371 отражения с $I > 2\sigma(I)$. Позиция Mn уточнена как $\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}$, согласно данным электронно-зондового анализа. Координаты атомов в структуре толбачинского фредрикссонита, приведенные в соответствие с таковыми из работы (Burns et al., 1994) для удобства сравнения со структурой лонгбанского образца, даны в табл. 3, как и параметры эквивалентных смещений атомов, а избранные межатомные расстояния — в табл. 4.

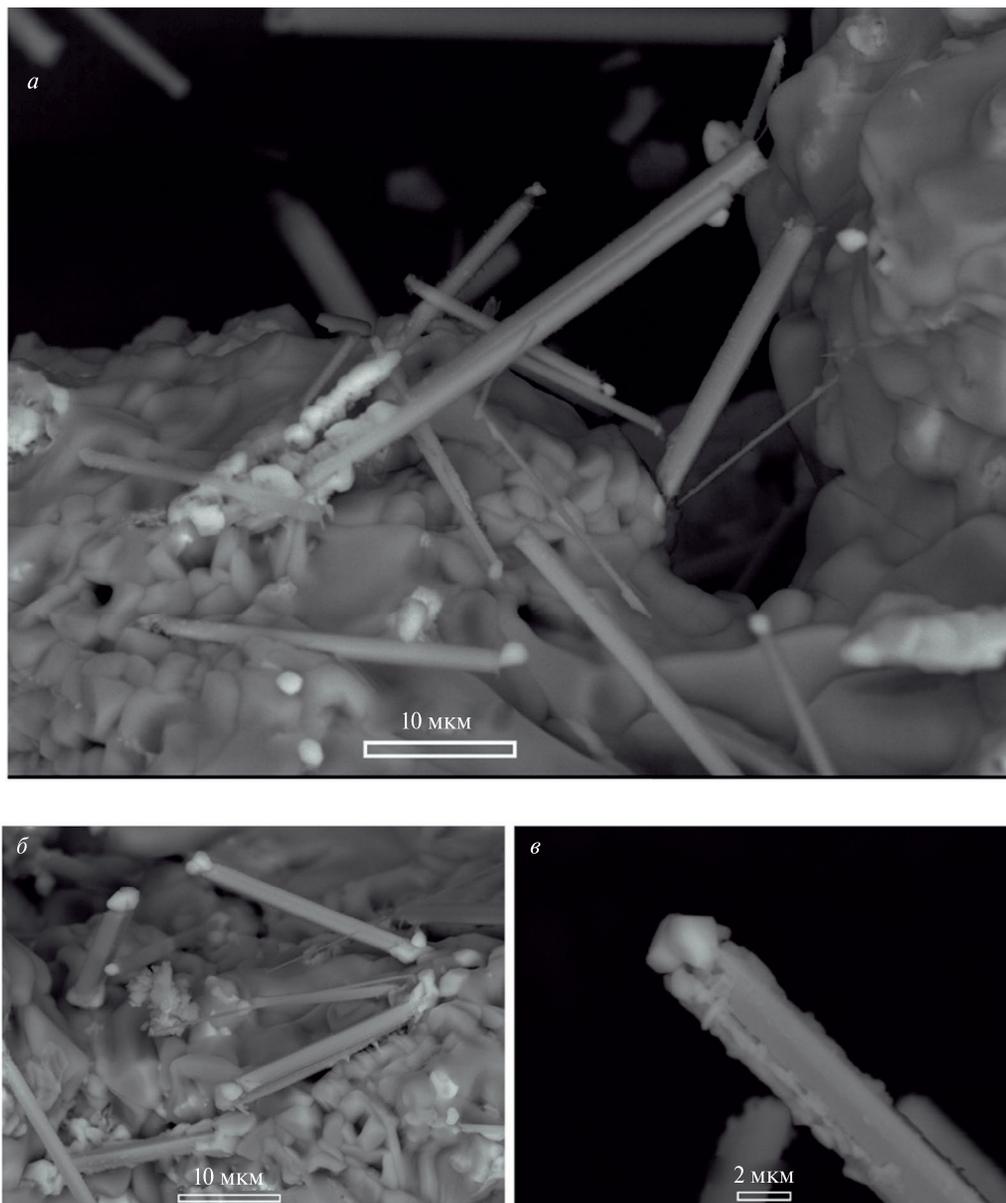


Рис. 1. Длиннопризматические и игольчатые кристаллы фредрикссонита на корках ангидрита. На рис. (б) и (в) видны кристаллы арсенудинита (наиболее яркие), выросшие на вершины кристаллов фредрикссонита. Фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик. Изображения получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) в режиме вторичных электронов (SE).

Fig. 1. Long-prismatic and acicular fredrikssonite crystals on anhydrite crusts. Figures (б) and (в) show arsenudinite crystals (the brightest) overgrowing the terminations of fredrikssonite crystals. Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano. SEM (SE) images.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) фредрикссонита и людовигита из фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка), а также опубликованные в литературе анализы фредрикссонита из месторождений рудного района Филиппстад (Швеция)

Table 1. Chemical composition (wt %) of fredrikssonite and ludwigite from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka) and published analyses of fredrikssonite from deposits of the Filipstad ore district (Sweden)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MgO	40.96	41.01	41.60	42.30	40.30	41.52	39.76	40.08	41.96	42.31	40.83	40.83
FeO	—	—	—	—	—	0.62	—	—	—	—	—	—
CuO	0.28	0.57	0.29	0.32	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	0.10	0.16	1.90	0.49	3.12	1.46	1.40	1.88	2.30	2.30
V ₂ O ₃	—	—	0.14	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	0.35	0.18	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn ₂ O ₃	26.57	11.25	4.85	2.98	35.50	32.07	35.52	32.24	35.18	32.18	31.71	32.83
Fe ₂ O ₃	13.03	28.02	31.31	30.92	5.40	8.26	3.14	8.88	5.54	5.73	5.88	5.88
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	0.22	—	—	0.24	0.32	0.32
SnO ₂	—	—	0.77	2.23	—	—	—	—	—	—	—	—
As ₂ O ₅	1.41	—	0.85	0.70	—	—	1.04	1.01	0.91	0.85	0.87	0.87
Sb ₂ O ₅	—	—	0.82	1.81	—	—	—	—	0.05	—	0.16	0.16
B ₂ O ₃	17.78	16.58	17.30	17.05	17.90	18.08*	18.97	18.30	17.42	18.76	19.54	19.54
Сумма	100.63	97.78	98.21	98.76	101.00	101.04	101.76	102.06	102.49	101.95	101.61	102.73
Формульные коэффициенты в расчете на 5 атомов кислорода												
Mg	1.97	2.05	2.05	2.09	1.92	1.98	1.86	1.89	1.98	1.98	1.90	1.89
Fe ²⁺	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—
Cu	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	—	0.00	0.01	0.07	0.02	0.12	0.05	0.05	0.07	0.09	0.08

Таблица 1. Окончание

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V	—	—	0.00	0.00	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	—	0.01	0.01	0.00	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn ³⁺	0.65	0.29	0.12	0.07	0.86	0.78	0.86	0.78	0.85	0.77	0.75	0.77
Fe ³⁺	0.33	0.71	0.78	0.77	0.13	0.20	0.07	0.21	0.13	0.14	0.14	0.14
Ti	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	0.01	0.01
Sn	—	—	0.01	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—
As	0.02	—	0.01	0.01	—	—	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Sb	—	—	0.01	0.02	—	—	—	—	0.00	—	0.00	0.00
B	0.99	0.96	0.99	0.98	0.99	1.00	1.03	1.00	0.95	1.01	1.05	1.05
ΣM	2.96	3.07	2.99	3.00	2.98	3.00	2.92	2.93	3.01	2.97	2.89	2.89

Примечания. $\Sigma M = \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Cu} + \text{Al} + \text{V} + \text{Cr} + \text{Sn} + \text{Sb}$. Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения для наших анализов и отсутствия данных — для литературных. 1 — фредрикссонит, фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик; 2—4 — людовигит, фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик (Булах и др., 2021б); 5—12 — фредрикссонит из скановидов рудного района Филлипстад, Швеция; 5—10 — Лонгбан (5 — Dunn et al., 1983, 6 — Burns et al., 1994, 7—10 — Enholm, 2016), 11 — Якобсберг, 12 — Нордмарк (Enholm, 2016). * Количество бора рассчитано по стехиометрии. В анализе 6 соотношение FeO и Fe₂O₃ приведено по данным рентгеноструктурного анализа; в прочих анализах железно и марганец приняты трехвалентными.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры фредрикссонита из фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик
Table 2. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of fredrikssonite from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano

Формула	$\text{Mg}_2(\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})[\text{VO}_3]\text{O}_2$
Формульная масса	194.67
Температура, К	293(2)
Излучение и длина волны, Å	MoK α ; 0.71073
Сингония, пространственная группа, Z	Ромбическая, $Pbm, 4$
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 9.2078(12)$ $b = 12.4458(13)$ $c = 2.9812(3)$
$V, \text{Å}^3$	341.64(7)
Коэффициент поглощения $\mu, \text{мм}^{-1}$	4.302
F(000)	377
Поправка на поглощение	Мультискан
$\Theta_{\text{мин}} / \text{макс}, ^\circ$	3.274 / 28.276
Интервалы сканирования	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16, -3 \leq l \leq 3$
Число наблюдаемых рефлексов	7481
Число независимых рефлексов	498 ($R_{\text{int}} = 0.1573$)
Число независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	371
Число уточняемых параметров	57
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0695, wR2^* = 0.1441$
R (по всем данным)	$R1 = 0.1050, wR2^* = 0.1597$
GoF	1.080
$\Delta\rho_{\text{макс}} / \text{мин}, \text{e}/\text{Å}^3$	1.59 / -0.90

$$* w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0810P)^2 + 2.1383P]; P = \{[\max(0, F_o^2)] + 2 F_{\bar{h}}^2\} / 3$$

Таблица 3. Координаты и параметры эквивалентных смещений ($U_{eq}, \text{Å}^2$) атомов в структуре фредрикссонита из фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик

Table 3. Coordinates and equivalent displacement parameters ($U_{eq}, \text{Å}^2$) of atoms in fredrikssonite from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano

Позиция	x	y	z	U_{eq}
$M1 = \text{Mg}_{1.00}$	0	0	0	0.0035(9)
$M2 = \text{Mg}_{1.00}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0033(9)
$M3 = \text{Mg}_{1.00}$	0.0040(3)	0.2806(2)	0	0.0048(7)
$M4 = \text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}$	0.74109(16)	0.38462(11)	$\frac{1}{2}$	0.0097(5)
O1	0.8540(7)	0.0446(5)	$\frac{1}{2}$	0.0079(14)
O2	0.3832(7)	0.0778(6)	0	0.0107(14)
O3	0.6277(7)	0.1434(5)	$\frac{1}{2}$	0.0090(14)
O4	0.1106(7)	0.1423(5)	0	0.0073(14)
O5	0.8557(7)	0.2362(5)	$\frac{1}{2}$	0.0080(14)
B	0.2773(12)	0.3600(8)	$\frac{1}{2}$	0.008(2)

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре фредрикссонита из fumarole Арсенатной, вулкан Толбачик

Table 4. Selected interatomic distances (Å) in the structure of fredrikssonite from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano

$M1 - O4$	$2.043(6) \times 2$	$M4 - O4$	$1.944(4) \times 2$
– O1	$2.083(4) \times 4$	– O2	$2.038(5) \times 2$
$\langle M1-O \rangle$	2.070	– O5	2.127(7)
		– O1	2.175(7)
$M2 - O2$	$2.078(5) \times 4$	$\langle M4-O \rangle$	2.044
– O3	$2.138(7) \times 2$		
$\langle M2-O \rangle$	2.098		
		$B - O3$	1.378(13)
$M3 - O4$	1.981(7)	– O1	1.381(12)
– O2	2.085(8)	– O5	1.398(13)
– O5	$2.096(5) \times 2$	$\langle B-O \rangle$	1.386
– O3	$2.101(5) \times 2$		
$\langle M3-O \rangle$	2.077		

Структура исследованного кристалла показана на рис. 2. В структурном отношении толбачинский фредрикссонит в целом аналогичен лонгбанскому (Burns et al., 1994).

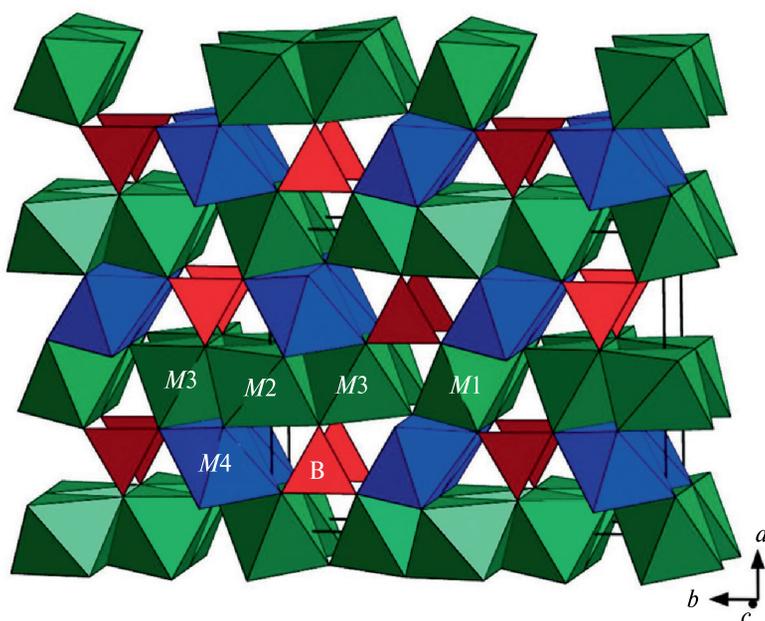


Рис. 2. Кристаллическая структура фредрикссонита. Сплошной линией показана элементарная ячейка. Содержимое позиций M см. в табл. 2.

Fig. 2. The crystal structure of fredrikssonite. The solid line shows the unit cell. The contents of the M positions are shown in Table 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фумарольный генетический тип — новый для фредрикссонита. Вместе с тем вулкан Толбачик — единственный, кроме месторождений рудного района Филипстад, объект в мире, где встречен этот редчайший оксоборат, и, таким образом, наша находка для него — четвертая в мире и первая в России.

Как отмечено ранее, полиморфы фредрикссонита — пинакиолит, ортопинакиолит и такеучиит — в природе тоже крайне редки. Для образования минералов такого состава требуются (1) обогащенность минералообразующей среды марганцем и бором; (2) значительная температура; (3) высокая фугитивность кислорода. Согласно данным работ (Huebner, 1969; Huebner, Sato, 1970), кривая равновесия манганозит MnO — гаусманнит $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ в координатах температура — lgf_{O_2} проходит близ линии магнетит-гематитового буфера (рис. 3). Редкость сочетания в природе этих факторов, вероятно, и определяет малую распространенность обсуждаемых минералов. Как известно, наибольшее разнообразие эндогенных боратов проявлено в объектах магнезиально-скарновой формации, где марганец хоть и редко находится в высоких концентрациях (если речь не идет об объектах наподобие Лонгбана), но все же может

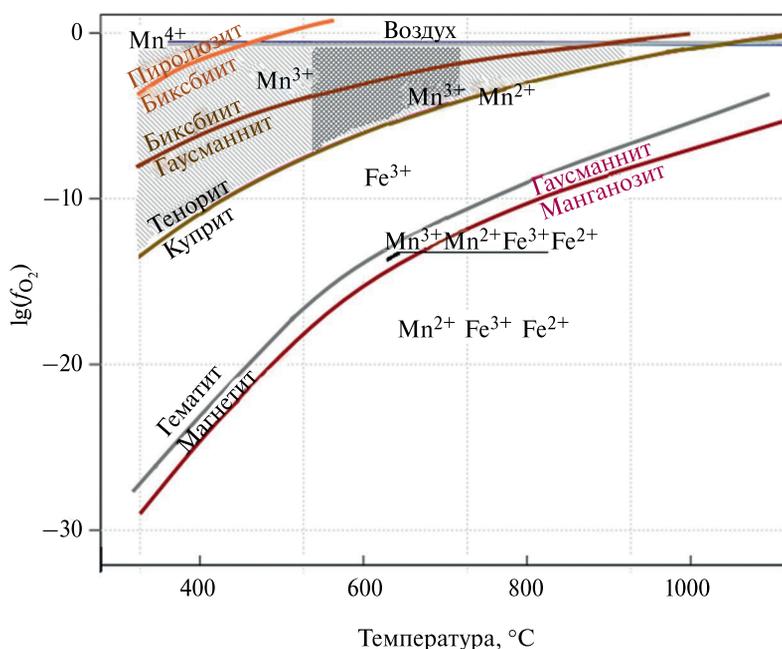


Рис. 3. Система кислородных буферов, контролирующая развитие Mn- и Fe- минерализации, и предполагаемые условия формирования минеральных ассоциаций в фумаролах СП БТТИ (тонкая косая штриховка; более темной штриховкой в клетку показана вероятная область кристаллизации инкрустаций Белой зоны фумаролы Арсенатной) в координатах температура (°C) — фугитивность кислорода lgf_{O_2} (детали см. в работе Булах и др., 2023а). Линии буферов манганозит MnO — гаусманнит $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$, гаусманнит — биксбиит Mn_2O_3 и биксбиит — пиролюзит MnO_2 приведены по данным (Huebner, 1969).

Fig. 3. The system of oxygen buffers which control the composition of Mn- and Fe- mineralization, and the assumed conditions of the formation of mineral assemblages in the fumaroles of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption 1975–1976 (thin oblique shading; darker shading shows the probable crystallization conditions of encrustations of the White zone of the Arsenatnaya fumarole) in the coordinates temperature (°C) — oxygen fugacity lgf_{O_2} (for details see Bulakh et al., 2023a). The buffer lines of manganosite MnO — hausmannite $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$, hausmannite — bixbyite Mn_2O_3 and bixbyite — pyrolusite MnO_2 are shown according to (Huebner, 1969).

играть роль значимой примеси в магнетите, членах ряда ильменит–гейкилит, MgFe-силикатах, а иногда образует и собственные минералы — якобит, гельвин, пирофанит и др. (см., напр.: Шабынин, 1973; Иващенко, Голубев, 2015; Ятимов и др., 2024). Тем не менее в «обычных» скарнах неизвестны находки не только фредрикссонита и его полиморфов, но и людвигита со сколь-нибудь значимой долей фредрикссонитового компонента — такой людвигит описан тоже лишь в рудном районе Филипстад (Holstam, 2001; Enholt, 2016) и в фумарольных отложениях на Толбачике (Булах и др., 2021б): см. табл. 1.

Вероятно, это связано с тем, что главенствующая степень окисления марганца в типичных скарнах — Mn^{2+} . Замещение магнетита гематитом (т. е. переход к обстановке, в которой могут появляться минералы Mn^{3+}), отмеченное в некоторых скарновых объектах, происходит обычно на поздних — пневматолито-гидротермальной и гидротермальной — стадиях развития минеральных ассоциаций, когда температура уже, по-видимому, недостаточно высока для кристаллизации высокомагнезиальных оксоборатов. Так, по экспериментальным данным (Кравчук и др., 1966; Некрасов и др., 1970), хорошо согласующимся с результатами исследований природных парагенезисов (Александров, 1982), людвигит с содержанием менее 25 мол.% вонсенинтового компонента $Fe^{2+}_2Fe^{3+}[VO_3]O_2$, образуется при температурах не ниже 500 °С, людвигит почти без Fe^{2+} — при 700 °С.

Синтез аналога фредрикссонита осуществлен в еще более высокотемпературных условиях (см. выше). В фумароле Арсенатной формирование инкрустаций происходило в высокоокислительной обстановке — при фугитивности кислорода не ниже буфера куприт Cu_2O — тенорит CuO (Пеков и др., 2020; Булах и др., 2023а). Температура в Белой зоне фумаролы при отборе образцов с фредрикссонитом составляла 420—450 °С, но формирование этой минеральной ассоциации осуществлялось, предположительно, при температуре не ниже 550 °С (см. Булах и др., 2023б). При становлении скарноидов рудного района Филипстад отдельные этапы минералообразования тоже характеризовались значительным окислительным потенциалом среды, что привело к появлению разнообразных минералов Mn^{3+} , As^{5+} и Sb^{5+} (Bollmark, 1999).

Фредрикссонит из фумаролы Арсенатной представлен обогащенной трехвалентным железом разновидностью, содержащей 13.0 мас. % Fe_2O_3 , что отвечает 0.33 а. ф. Fe^{3+} . Как показывают опубликованные анализы, количество примесного Fe^{3+} в фредрикссоните из кальцифиров рудного района Филипстад варьирует в пределах 3.1—8.9 мас. % Fe_2O_3 , что соответствует 0.07—0.21 а. ф. Fe^{3+} ; другой значимой примесью здесь является Al, практически отсутствующий в толбачинских боратах ряда людвигит — фредрикссонит (табл. 1). Наиболее высокомарганцевая разновидность минерала, близкая к конечному члену $Mg_2Mn^{3+}[VO_3]O_2$, таким образом, в природе пока не встречена, но до толбачинской находки не было известно и столь богатых примесным Fe^{3+} образцов фредрикссонита.

В эмпирических формулах фредрикссонита в работе (Enholt, 2016) марганец исходя из баланса зарядов поделен на двух- и трехвалентный; предполагаемое количество Mn^{2+} варьирует от 0.02 до 0.36 а. ф. С учетом несколько завышенных сумм анализов присутствие Mn^{2+} в шведских образцах не исключено, однако указанный способ расчета дает сильно заниженные относительно стехиометричных величин суммы *M*-катионов и избыток бора, поэтому в табл. 1 взятые из литературы анализы нами пересчитаны кислородным методом с расчетом всего Mn в форме Mn^{3+} . В толбачинском фредрикссоните, как показывают наши структурные данные, Mn^{2+} не играет сколь-нибудь существенной роли.

Стоит отметить, что в разных минералах из инкрустаций различных фумарол Толбачика марганец проявляет разные степени окисления: +2, +3 и +4, и это хорошо согласуется с нашими оценками фугитивности кислорода для фумарол СП БТТИ

(рис. 3), полученными на основании данных о продуктах окислительного распада оливина (Булах и др., 2023a). В верхней части той же Белой зоны фумаролы Арсенатной недавно открыт новый арсенат группы аллюодита с видообразующим Mn^{2+} — манганохатертит (Koshlyakova et al., 2024). На Северном фумарольном поле Первого шлакового конуса СП БТТИ, в инкрустациях, сформировавшихся при относительно невысоких температурах (200—400 °С), известны биксбиит Mn_2O_3 , салтонсиит $K_3NaMn^{2+}Cl_6$ и голландит $Ba(Mn^{4+}, Mn^{2-3+})_8O_{16}$, а в качестве продукта их гипергенного изменения описан рентгеноаморфный вернадит $(Mn^{4+}, Mn^{2-3+})(O, OH)_2 \cdot nH_2O$ (Turchkova et al., 2017).

Примечательно, что в целом собственные минералы Mn в эксгаляциях толбачинских фумарол весьма редки, по большей же части этот элемент находится здесь как изоморфная примесь в силикатах, арсенатах и ванадатах с видообразующим Mg, а также в гематите, шпинелидах и минералах группы лангбейнита.

По данным работы (Zelenski et al., 2014), в высокотемпературном вулканическом газе ТТИ-50 марганец характеризовался умеренной летучестью: его коэффициент обогащения lgEF при температуре 1060 °С был равен 0.83, что близко к lgEF для Fe (0.61) и Si (0.93), — однако собственно концентрация Mn в газе оказалась весьма мала — всего 0.32 ppm (для сравнения: Fe 12.4 ppm, Si 74 ppm). В фумарольном газе Второго конуса СП БТТИ этот элемент не определен (Меняйлов и др., 1980). Базальт, в котором заключены минерализованные полости фумаролы Арсенатной, содержит около 0.2 мас. % MnO (Большое..., 1984), и, по-видимому, именно он служил источником данного компонента для формирующихся минеральных корок: в тех полостях, где встречаются фредрикссонит и обогащенный Mn людвигит, по базальту развиваются преимущественно анортоклазовые метасоматические агрегаты, вследствие чего марганец из породы выносятся (см. Булах и др., 2023б).

Обогащенность фумарольного газа Cu обусловлено присутствие в наших боратах ряда людвигит-фредрикссонит ее пусть и небольшой (0.3—0.6 мас. % CuO: ан. 1—4 в табл. 1), но все же значимой примеси, нетипичной для минералов группы людвигита других генетических типов; подчеркнем также, что именно в фумарольных эксгаляциях Толбачика открыт маринаит $Cu_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$ (Chaplygin et al., 2016).

Еще одной интересной примесью в толбачинском фредрикссоните является мышьяк (1.4 мас. % As_2O_3), фиксировавшийся и ранее в ряде образцов фредрикссонита из шведских месторождений (0.8—1.0 мас. % As_2O_5 ; Enholm, 2016): табл. 1. Положение его в структуре этого бората неясно.

С одной стороны, как в фумароле Арсенатной, так и в скарноидах Филипстада фредрикссонит нередко тесно ассоциирует с арсенатами, так что можно было бы предположить, что примесь As связана с захватом их вrostков при электронно-зондовом анализе. Однако все ассоциирующие с этими боратами арсенаты содержат много Ca (свабит, тилазит, берцелиит-манганберцелиит), который в анализах боратов не обнаруживается, поэтому это предположение не подтверждается.

С другой стороны, As в сопоставимых количествах часто фиксируется и в других оксоборатах из обоих объектов — в толбачинском людвигите (табл. 1), в пинакиолите, ортопинакиолите и блаттерите из Филипстада (Enholm, 2016); таким образом, As скорее всего входит в структуру этих минералов. Предположение о пятивалентном состоянии мышьяка обусловлено окислительными условиями минералообразования. З. Энхольм относит примесный As^{5+} по аналогии с Sb^{5+} — типичным компонентом людвигитоподобных боратов — к катионам M в октаэдрической координации (Enholm, 2016). По нашему мнению, здесь скорее вероятен другой механизм вхождения As^{5+} — с замещением части треугольных анионных групп $[BO_3]^{3-}$ тетраэдрами $[AsO_4]^{3-}$, как это происходит в минералах группы радборита (Pekov et al., 2020), ассоциирующих

с фредрикссонитом. К сожалению, рентгеноструктурный анализ при столь небольшой концентрации As (0.02 а. ф.) не позволяет решить данный вопрос.

Сколь-либо убедительного объяснения причин ориентированного (вероятно, эпитактического) нарастания кристаллов арсенудинаита на кристаллы фредрикссонита нам найти не удалось. Главным катионом у обоих минералов является октаэдрически координированный Mg, однако мотивы, образуемые октаэдрами MgO_6 , в них сильно различаются; не прослеживается и очевидно соизмеримых величин в метрике элементарных ячеек этих двух минералов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В эксгальциях фумаролы Арсенатной на вулкане Толбачик обнаружен Mn^{3+} -доминантный представитель группы людвигита — фредрикссонит, который ранее был известен лишь в кальцифирах рудного района Филипстад в Швеции. Таким образом, установлен новый для Mg-Mn³⁺-оксоборатов группы людвигита генетический тип.

Толбачинский фредрикссонит представлен самой богатой Fe^{3+} (из известных на сегодня) разновидностью с эмпирической формулой $(Mg_{1.97}Cu_{0.01})_{\Sigma 1.98}(Mn^{3+}_{0.65}Fe^{3+}_{0.33})_{\Sigma 0.99}[V_{0.99}As_{0.02}O_3]O_2$. Структурные данные подтверждают, по сути, полное отсутствие в нем Fe^{2+} и Mn^{2+} . Весьма типичной для фредрикссонита как из фумаролы Арсенатной, так и из проявлений рудного района Филипстад оказалась примесь мышьяка (0.8—1.4 мас. % As_2O_5). Мы предполагаем, что этот компонент входит в структуру фредрикссонита по “рабдоборитовой” схеме $[VO_3]^{3-} \rightarrow [AsO_4]^{3-}$.

Кристаллизация фредрикссонита в фумароле Арсенатной происходила в высокоокислительной обстановке при температурах, предположительно, не ниже 550 °С. Малая распространенность фредрикссонита, его полиморфов (пинакиолита, ортопинакиолита и такеучиита) и обогащенного Mn^{3+} людвигита в природе, вероятно, связана с необычными для богатых одновременно В и Mn геологических объектов условиями, необходимыми для возникновения этих минералов, — сочетанием высокой температуры и значительной фугитивности кислорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ им. М. В. Ломоносова, госбюджетная тема № 121061600049-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Александров С. М. Геохимия бора и олова в месторождениях магнезиально-скарновой формации. М.: Наука, **1982**. 291 с.

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975—1976 / под ред. С. А. Федотова. М.: Наука, **1984**. 637 с.

Бельская Н. А., Казак Н. В., Васильев А. Д., Еремин Е. В., Мошкина Е. М., Великанов Д. А., Безматерных Л. Н., Гаврилкин С. Ю., Овчинников С. Г. Структурное разнообразие и фазовые переходы в боратах со смешанной валентностью $Mg_{2-x}Mn_{1+x}VO_5$ ($0.0 < x < 0.4$) // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. **2024**. Т. 120. Вып. 7. С. 530—538.

Булах М. О., Пеков И. В., Чуканов Н. В., Япаскурт В. О., Кошлякова Н. Н., Бритвин С. Н., Сидоров Е. Г. Максимально фтористый флюоборит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик // ЗРМО. **2021a**. Т. 50. № 2. С. 42—56.

Булах М. О., Пеков И. В., Кошлякова Н. Н., Сидоров Е. Г. Людвигит и юаньфулит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. **2021b**. Т. 150. № 6. С. 67—87.

Булах М. О., Пеков И. В., Кошлякова Н. Н., Назарова М. А. Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 1. Процессы и продукты изменения оливина // ЗРМО. **2023a**. Т. 152. № 3. С. 1—35.

Булах М. О., Пеков И. В., Кошлякова Н. Н., Назарова М. А. Изменение базальта в высокотемпературных fumarолах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 2. Газовые метасоматиты // ЗРМО. 20236. Т. 152. № 5. С. 14—65.

Иващенко В. И., Голубев А. И. Новые аспекты минералогии и металлогении Питкярантского рудного района // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 127—148.

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

Набоко С. И. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций / Тр. Лаб. вулканологии. 1959. Вып. 16. 300 с.

Кравчук Т. А., Некрасов И. Я., Григорьев А. П. Условия образования минералов людвигит-вонсенитового ряда по экспериментальным данным // ЗВМО. 1966. Т. 95. Вып. 3. С. 272—286.

Некрасов И. Я., Григорьев А. П., Григорьева Т. А., Бровкин А. А., Диман Е. Н., Новгородов П. Г., Сукнев В. С., Никишова Л. В. Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, 1970. 288 с.

Пеков И. В., Агаханов А. А., Зубкова Н. В., Кошлякова Н. Н., Щипалкина Н. В., Сандалов Ф. Д., Япаскурт В. О., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 5—6. С. 826—843.

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

Шаблинский А. П., Вергасова Л. П., Филатов С. К., Москалева С. В., Назарова М. А., Бубнова Р. С. Находка минерала кнасибфита $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$ на вулкане Толбачик (Камчатка) и уточнение его кристаллической структуры // Вулканология и сейсмология. 2020. № 3. С. 46—55.

Шабынин Л. И. Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1973. 214 с.

Ятимов У. А., Блинов И. А., Рассомахин М. А., Лебедева С. М., Сафаралиев Н. С. Минералы титана в рудах и скарнах магнетит-полиметаллического месторождения Акташ, Западный Карамазар, Таджикистан // Минералогия. 2024. Т. 10. № 4. С. 172—185.

Fredrikssonite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia), its Crystal Structure and Chemical-Genetic Features

M. O. Bulakh^{1,*}, S. N. Britvin², N. V. Zubkova¹, V. O. Yapaskurt¹, A. A. Agakhanov³,
L. P. Anikin⁴, I. V. Pekov¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

² St Petersburg State University, St Petersburg, Russia

³ Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

⁴ Institute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

* e-mail: aregon27@mail.ru

Fredrikssonite, a Mn^{3+} -dominant oxoborate of the ludwigite group, has been found in exhalations of the Arsenatnaya fumarole at the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Earlier this mineral was known only in Mn-enriched skarnoids of the Filipstad ore district in Sweden. In the Arsenatnaya fumarole, fredrikssonite occurs as reddish-rufous long-prismatic and acicular crystals up to 0.05 mm long in sublimate incrustations formed at temperatures not lower than 550 °C, in association with anhydrite, minerals of the berzeliite-schäferite series, svabite, tilasite, calciojohillerite, magnesioferrite, hematite, Mn^{3+} -containing ludwigite, rhabdoborite-group borates, diopside, forsterite, and powellite. Tolbachik fredrikssonite is represented by the Fe^{3+} -richest variety known today, almost free of Fe^{2+} and Mn^{2+} . Its chemical composition (wt.%) is: 40.96 MgO, 0.28 CuO, 26.57 Mn_2O_3 , 13.03 Fe_2O_3 , 17.78 B_2O_3 , 1.41 As_2O_5 , total 100.63; the empirical formula calculated based on 5 O atoms per

formula unit is: $(\text{Mg}_{1.97}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.98}(\text{Mn}^{3+}_{0.65}\text{Fe}^{3+}_{0.33})_{\Sigma 0.99}[\text{B}_{0.99}\text{As}_{0.02}\text{O}_3]\text{O}_2$. The parameters of the orthorhombic (space group *Pbam*) unit cell are: $a = 9.2078(12)$, $b = 12.4458(13)$, $c = 2.9812(3)$ Å, $V = 341.64(7)$ Å³. The crystal structure of fredrikssonite from the Arsenatnaya fumarole is solved on a single crystal ($R = 6.95\%$); it is isostructural to other members of the ludwigite group. The formation conditions of Mn^{3+} -rich oxoborates of this group are discussed.

Keywords: fredrikssonite, ludwigite group, magnesium and manganese oxoborate, manganese mineralization, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

Alexandrov S. M. Geochemistry of Boron and Tin in Deposits of the Magnesian-Skarn Formation. Moscow: Nauka, **1982**. 291 p.

Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S. P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In: K. Nemeth (Ed.), *Updates in Volcanology — From Volcano Modelling to Volcano Geology*, **2016**. P. 267–322.

Belskaya N. A., Kazak N. V., Vasiliev A. D., Eremin E. V., Moshkina E. M., Velikanov D. A., Bezmaternykh L. N., Gavrilkin S. Yu., Ovchinnikov S. G. Structural diversity and phase transitions in borates with mixed valence $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($0.0 < x < 0.4$). *JEPT Letters*. **2024**. Vol. 120. P. 509–516 (in Russian).

Bishop D. G., Wright J. D. Geology and trace elements studies of manganese occurrence in Nova Scotia. *Nova Scotia Department of Mines, Econ. Geol. Series*. **1974**. Paper 74–1.

Bollmark B. Some aspects of the origin of the Långban deposits. In: *Långban: the mines their minerals, geology and explorers*. Stockholm, **1999**. P. 43–49.

Bonin J.-O., O’Keeffe M. Takéuchiite, a new oxyborate mineral from Långban, Sweden. *Amer. Miner.* **1980**. Vol. 65. P. 1130–1133.

Boström K., Rydell H., Joensuu O. Långban — an exhalative sedimentary deposit? *Econ. Geol.* **1979**. Vol. 74. P. 1002–1011.

Bulakh M. O., Pekov I. V., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Koshlyakova N. N., Britvin S. N., Sidorov E. G. Extremely fluorine-rich fluoborite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021a**. Vol. 150. N 2. P. 42–56 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposites*. **2022a**. Vol. 64. N 7. P. 432–441).

Bulakh M. O., Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Sidorov E. G. Ludwigite and yuanfuliite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021b**. Vol. 150. N 6. P. 67–87. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposites*. **2022b**. Vol. 64. N 8. P. 607–621).

Bulakh M. O., Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Nazarova M. A. Basalt alteration in high-temperature oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). Part 1. Processes and products of olivine alteration. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. Vol. 152. N 3. P. 1–35. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposites*. **2024a**. Vol. 66. N 8. P. 1057–1082).

Bulakh M. O., Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Nazarova M. A. Basalt alteration in high-temperature oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). Part 2. Gas metasomatites. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. Vol. 152. N 5. P. 14–65. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposites*. **2024b**. Vol. 66. N 8. P. 1057–1082).

Burns P. C., Cooper M. A., Hawthorne F. C. Jahn-Teller-distorted Mn^{3+}O_6 octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$. *Canad. Miner.* **1994**. Vol. 32. P. 397–403.

Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C. M., Russo M. Volcano: The Secoli di Mineralogia. Cremona, Italy: Associazione Micro-mineralogica Italiana, **2011**. 343 p.

Chaplygin I. V., Yudovskaya M. A., Pekov I. V., Zubkova N. V., Britvin S. N., Vigasina M. F., Puscharovskiy D. Yu., Belakovskiy D. I., Griboedova I. G., Kononkova N. N., Rassulov V. A. Marinaite, IMA 2016-021. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. P. 917.

Dunn P. J., Peacor D. R., Simmons W. B., Newbury D. Fredrikssonite, a new member of pinakiolite series from Långban, Sweden. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*. **1983**. Vol. 105 (4). P. 335—340.

Enholm Z. Mineral Chemistry and Paragenesis of Oxyborates in Metamorphosed Fe-Mn Oxide Deposits. Uppsala University, Sweden, **2016**. 98 p.

Flink G. Ueber Pinakiolith und Trimerit, zwei neue Mineralien aus den Mangangruben Schwedens. *Z. Krist.* **1891**. Vol. 18. P. 361—376.

Garavelli A., Laviano R., Vurro F. Sublimate deposition from hydrothermal fluid at the Fossa crater — Vulcano, Italy. *Eur. J. Miner.* **1997**. Vol. 9. P. 423—432.

Hansen S., Hålenius U., Lindqvist B. Antimony-rich pinakiolite from Långban, Sweden: a new structural variety. *Neues Jahrb. Mineral., Montash.* **1988**. P. 231—239.

Hawthorne F. C., Burns P. C., Grice J. D. The crystal chemistry of boron. In: *Boron: mineralogy, petrology and geochemistry, Reviews in Mineralogy*. Mineral Society of America, **1996**. Vol. 33. P. 41—115.

Holstam D. Crystal chemistry of a manganian ludwigite. *Neus Jahrbuch für Mineralogie — Monatshefte*. **2001**. N 11. P. 520—528.

Huebner J. S. Stability relations of rhodochrosite in the system manganese-carbon-oxygen. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 54. P. 457—481.

Huebner J. S., Sato M. The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 934—952.

Ivashchenko V. I., Golubev A. I. New aspects of mineralogy and metallogeny of the Pitkyaranta ore region. *Proc. KarSC RAS*. **2015**. N 7. P. 127—148 (in Russian).

Koshlyakova N. N., Pekov I. V., Agakhanov A. A., Bullock E., Belakovskiy D. I., Zubkova N. V., Chukanov N. V., Britvin S. N., Bulakh M. O., Burns P. C., Hazen R. M., Zhitova E. S. Manganohatertite, IMA 2023-098. CNMNC Newsletter 77. *Miner. Mag.* **2024**. Vol. 88. N 2. P. 203—209.

Kravchuk T. A., Nekrasov I. Ya., Grigoriev A. P. Conditions for the formation of minerals of the ludwigite-vonsenite series according to experimental data. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1966**. Vol. 95. N 3. P. 272—286 (in Russian).

Menyailov I. A., Nikitina L. P., Shapar V. N. Geochemical Features of Exhalations of the Great Fissure Tolbachik Eruption. Moscow: Nauka, **1980**. 235 p. (in Russian).

Moore P. B., Araki T. Pinakiolite, $Mg_2Mn^{3+}O_2[BO_3]$; warwickite, $Mg(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O[BO_3]$; wightmanite, $Mg_5(O)(OH)_5[BO_3] \times nH_2O$: crystal chemistry of complex 3 Å wallpaper structures. *Amer. Miner.* **1974**. Vol. 59. P. 985—1004.

Naboko S. I. Volcanic exhalations and products of their reactions. Trudy Lab. Volcanology. **1959**. Iss. 16. 300 p. (in Russian).

Nekrasov I. Ya., Grigoriev A. P., Grigorieva T. A., Brovkin A. A., Diman E. N., Novgorodov P. G., Suknev V. S., Nikishova L. V. Study of High-Temperature Borates. Moscow: Nauka, **1970**. 288 p. (in Russian).

Norrestam R., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $Mg_{1.93}Mn_{1.07}O_2BO_3$ and $Co_3O_2BO_3$. *Z. Krist.* **1989**. Vol. 189. P. 33—41.

Pekov I. V., Zubkova N. V., Pautov L. A., Yapaskurt V. O., Chukanov N. V., Lykova I. S., Britvin S. N., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. Chubarovite, $KZn_2(BO_3)Cl_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* **2015**. Vol. 53. N 2. P. 273—284.

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**. Vol. 30. N 2. P. 305—322.

Pekov I. V., Agakhanov A. A., Zubkova N. V., Koshlyakova N. V., Shchipalkina N. V., Sandalov F. D., Yapaskurt V. O., Turchkova A. G., Sidorov E. G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5-6. P. 675—688.

Pekov I. V., Zubkova N. N., Koshlyakova N. N., Belakovskiy D. I., Vigasina M. F., Britvin S. N., Sidorov E. G., Puscharovsky D. Yu. Rhabdobarite-(V), rhabdobarite-(Mo) and rhabdobarite-(W): a new

group of borate minerals with the general formula $Mg_{12}M^{6+}_{1/2}O_6[(BO_3)_{6-x}(PO_4)_xF_{2-x}]$ ($M = V^{5+}$, Mo^{6+} or W^{6+} and $x < 1$). *Phys. Chem. Miner.* **2020**. Vol. 47. N 10. Article 44.

Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Vigasina M. F., Agakhanov A. A., Ksenofontov D. A., Turchkova A. G., Britvin S. N., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. A natural vanadate-arsenate isomorphous series with jeffbenite-type structure: New fumarolic minerals udinaite, $NaMg_4(VO_4)_3$, and arsenudinaite, $NaMg_4(AsO_4)_3$. *Minerals.* **2022**. Vol. 12. N 7. Paper 850.

Randmets R. Orthopinakiolite, a new modification of $Mg_3Mn^{2+}Mn_2^{3+}B_2O_{10}$ from Långban, Sweden. *Arkiv Mineral. Geol.* **1960**. Vol. 2. N 42. P. 551—555.

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.42.49, Rigaku Corporation, Oxford, UK. **2022**.

Serafimova E. K. Mineralogy of Volcanic Exhalations in Kamchatka. Moscow: Nauka, **1979**. 168 p. (in Russian).

Shablinsky A. P., Vergasova L. P., Filatov S. K., Moskaleva S. V., Nazarova M. A., Bubnova R. S. The discovery of the mineral knasibfite $K_3Na_4(SiF_6)_3(BF_4)$ on Tolbachik volcano (Kamchatka) and details of its crystal structure. *J. Volcanol. Seismol.* **2020**. Vol. 14. P. 177—186.

Shabynin L. I. Formation of Magnesian Skarns. Moscow: Nauka, **1973**. 214 p. (in Russian).

Shchepalkina N. V., Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Britvin S. N., Zubkova N. V., Varlamov D. A., Sidorov E. G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia — Part 1: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. P. 101—119.

Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3—8.

Takéuchi Y., Haga N., Kato T., Miura Y. Orthopinakiolite, $Me_{2.95}O_2[BO_3]$: its crystal structure and relation to pinakiolite, $Me_{2.90}O_2[BO_3]$. *Canad. Miner.* **1978**. Vol. 16. P. 475—485.

The Great Tolbachik Fissure Eruption (eds. S. A. Fedotov and Y. K. Markhinin). New York: Cambridge University Press, **1983**. 341 p.

Turchkova A. G., Pekov I. V., Yapaskurt V. O., Sidorov E. G., Britvin S. N. Manganese mineralization in fumarole deposits at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). In: *IX Int. symp. "Mineral Diversity: Research and Preservation"*. Sofia, **2017**. P. 31—35.

Yatimov U. A., Blinov I. A., Rassomakhin M. A., Lebedeva S. M., Safaraliev N. S. Ti minerals in ores and skarns of the Aktash magnetite-polymetallic deposit, Western Karamazar, Tajikistan. *Mineralogiya.* **2024**. Vol. 10. N 4. P. 172—185 (in Russian).

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012—2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. *J. Volcan. Geotherm. Research.* **2014**. Vol. 285. P. 136—149.