

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

DOI <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1485.02>

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,\* Л. П. АНИКИН,\*\* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,\*\*\*  
д. чл. Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ,\*\*\*\* В. О. ЯПАСКУРТ,\* д. чл. Е. Г. СИДОРОВ,\*\*  
С. Н. БРИТВИН,\*\*\*\*\* Н. В. ЗУБКОВА\*

### ДЕЛЬТАЛЮМИТ — НОВАЯ ПРИРОДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГЛИНОЗЕМА СО ШПИНЕЛЕПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ<sup>1</sup>

\* Московский государственный университет, геологический факультет,  
119991, Москва, Воробьевы горы;

e-mail: [igorpekov@mail.ru](mailto:igorpekov@mail.ru)

\*\* Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
683006, Петропавловск-Камчатский, б-р Пуйна, 9

\*\*\* Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Московская обл., Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

\*\*\*\* Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., 18-2

\*\*\*\*\* Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Новый минерал дельталюмит, природная  $\delta$ -модификация  $Al_2O_3$ , установлен в продуктах двух извержений действующего вулкана Плоский Толбачик (Камчатка, Россия). Он находится в порых базальтовой лавы и базальтового шлака, проработанных фумарольными газами, в виде округлых обособлений размером до 0.2 мм в поперечнике. Минерал желтоватый, светло-бежевый или белый, просвечивающий, со стекляннным блеском, хрупкий.  $D_{\text{выч}} = 3.663$  г/см<sup>3</sup>. Дельталюмит оптически одноосный (-),  $n_o = 1.654(2)$ ,  $n_e = 1.653(2)$ . Химический состав (электронно-зондовые данные):  $Al_2O_3$  99.74,  $SiO_2$  0.04, сумма 99.78 мас. %. Минерал тетрагональный,  $P-4m2$ ,  $a = 5.608(1)$ ,  $c = 23.513(7)$  Å,  $V = 739.4(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ . Дельталюмит относится к подгруппе шпинели в группе окшипинелей; его структурная формула может быть записана как  $(Al_{0.67}\square_{0.33})Al_2O_4$ , где  $\square$  — вакансия.

*Ключевые слова:* дельталюмит, новый минерал, дельта-модификация глинозема, надгруппа шпинели, группа окшипинелей, фумарола, вулкан Толбачик, Камчатка.

I. V. PEKOV,\* L. P. ANIKIN,\*\* N. V. CHUKANOV,\*\*\* D. I. BELAKOVSKIY,\*\*\*\* V. O. YAPASKURT,\*  
E. G. SIDOROV,\*\* S. N. BRITVIN,\*\*\*\*\* N. V. ZUBKOVA.\* DELTALUMITE,  
A NEW NATURAL MODIFICATION OF ALUMINA WITH SPINEL-TYPE STRUCTURE

\* Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

\*\* Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

\*\*\* Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

\*\*\*\* Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

\*\*\*\*\* Department of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

The new mineral deltalumite, an analogue of the spinel-type synthetic  $\delta$ - $Al_2O_3$ , the second, after corundum  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , natural modification of alumina, was found in products of two eruptions

<sup>1</sup> Новый минерал дельталюмит и его название одобрены Комиссией по новым минералам РМО и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА 11 июля 2016 г., ИМА No. 2016-027.

of the Ploskiy Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). It occurs in pores of basalt lava and basalt scoria altered by fumarolic gas. The mineral forms roundish aggregations up to 0.2 mm across which consist of blocky, coarse prismatic individuals up to 0.03 mm in size. Deltalumite is pale yellowish, pale beige or white, translucent, with vitreous lustre. The mineral is brittle.  $D_{\text{calc}} = 3.663 \text{ g cm}^{-3}$ . Deltalumite is optically uniaxial (–),  $\omega = 1.654(2)$ ,  $\varepsilon = 1.653(2)$  ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). Chemical composition (electron microprobe) is:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.74,  $\text{SiO}_2$  0.04, total 99.78 wt %. The strongest reflections of powder X-ray diffraction pattern [ $d, \text{\AA}(hkl)$ ] are: 2.728(61)(202), 2.424(51)(212), 2.408(49)(213), 2.281(42)(206), 1.993(81)(1.0.11, 220, 221), 1.954(48)(0.0.12) and 1.396(100)(327, 400, 2.1.14). The mineral is tetragonal, space group  $P-4m2$  (by analogy with synthetic  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), unit-cell dimensions are:  $a = 5.608(1)$ ,  $c = 23.513(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 739.4(4) \text{ \AA}^3$  and  $Z = 16$ . Deltalumite belongs to the spinel subgroup within the oxyspinel group, its structural formula can be written as  $(\text{Al}_{0.67}\square_{0.33})\text{Al}_2\text{O}_4$  in which  $\square$  means vacancy. The new mineral can be clearly distinguished from other modifications of alumina using powder X-ray diffraction pattern or IR spectrum.

*Key words:* deltalumite, new mineral, delta modification of alumina, spinel supergroup, oxyspinel group, fumarole, Tolbachik Volcano, Kamchatka.

## ВВЕДЕНИЕ

Для простого оксида алюминия — глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  известно несколько синтетических структурных модификаций, среди которых численно преобладают шпинелеподобные. Вопросам полиморфизма этого соединения, особенностям строения разных его форм и структурным переходам между ними посвящена обширная литература (см., например, обобщающие работы: Wefers, Misra, 1987; Zhou, Snyder, 1991; Levin, Brandon, 1998; Wolverton, Hass, 2000). В то же время, в качестве достоверного минерального вида до недавнего времени была известна только одна модификация глинозема — корунд, тригональный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  со структурой типа гематита.

Нам удалось найти в литературе три публикации, в которых приводятся сколь-либо обоснованные сведения о находках других природных полиморфов глинозема. Так,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  вместе с корундом установлены в тяжелой фракции многолетнемерзлых пород в двух местах в Якутии (Россия), а именно в верхнеплейстоценовых отложениях Быковского полуострова и в голоценовых осадках р. Улаах — притока Лены в ее среднем течении. Эти фазы идентифицированы по порошковым рентгенограммам, и для них предполагается кристаллизация в условиях, далеких от равновесных — при низких, возможно, ниже  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , температурах (Зигерт и др., 1990).  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  отмечался, также на основании порошковых рентгенографических данных, в составе плотных пизолитов в латеритах хребта Дарлинг (Darling Range) в Западной Австралии, где с ним ассоциируют гётит, гематит, маггемит и, в подчиненных количествах, кварц, гиббсит, бёмит, анатаз и корунд (Singh, Gilkes, 1995).  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  идентифицирован по данным порошковой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии в бокситах месторождения Андум (Andoom) в Северном Квинсленде, Австралия (Tilley, Eggleton, 1996). Однако развернутой минералогической характеристики для этих находок не приводилось.

Нами шпинелеподобная модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  встречена в постэруптивных образованиях на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия). Благодаря относительно крупным размерам монофазных обособлений удалось охарактеризовать ее минералогически и, несмотря на отсутствие пригодных для структурного исследования монокристаллов, показать несомненную принадлежность

этой природной формы глинозема к  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По нашей заявке Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) утвердила ее как самостоятельный минеральный вид под названием дельталюмит, отражающим аналогию с известной синтетической дельта-модификацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Pekov et al., 2016).

В 2018 г. КНМНК ММА приняла новую классификацию надгруппы шпинели, где дельталюмит вошел в состав подгруппы шпинели — подразделения группы оксишпинелей. По аналогии с прочими шпинелидами для него предложена идеализированная структурная формула типа  $AB_2X_4$ , отражающая нахождение атомов металлов в двух разнотипных позициях:  $(\text{Al}_{0.67}\square_{0.33})\text{Al}_2\text{O}_4$ , где  $\square$  — вакансия (Bosi et al., 2019).

Эталонный образец дельталюмита хранится в систематической коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (№ 95604).

### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МОРФОЛОГИЯ

Дельталюмит найден в продуктах двух извержений действующего вулкана Плоский Толбачик, входящего в состав крупного вулканического массива Толбачик в южной части Ключевской группы вулканов. Общие сведения об этом вулканическом массиве можно найти в монографии (Большое..., 1984).

Наиболее детально изучен нами материал с Западного лавового потока трещинного извержения Плоского Толбачика, которое произошло в 2012—2013 гг. Оно получило название Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (или Юбилейное трещинное Толбачинское извержение), сокращенно — ТТИ-50. Наиболее детально это извержение охарактеризовано в монографии (Толбачинское..., 2017). Западный лавовый поток ТТИ-50 возник в конце ноября—декабре 2012 г. Он протягивается к юго-западу от самого вулкана Плоский Толбачик. Проба, в которой Л. П. Аникин обнаружил будущий новый минерал, была отобрана в 2 км от его конца А. В. Сокоренко и А. А. Овсянниковым в декабре 2012 г. Из нее происходит голотип дельталюмита.

Вторая находка сделана Л. П. Аникиным в марте 2013 г. на лавовом потоке одного из древних извержений того же вулкана. Этот поток находится в верховьях р. Толуд к юго-востоку от Плоского Толбачика. Данный образец рассматривается как котип нового минерала.

В обоих проявлениях дельталюмит находится в мелких миндалинах (порах) базальтовой лавы и базальтового шлака, проработанных фумарольными газами, и ассоциирует с корундом. Здесь же присутствуют основной плагиоклаз, авгит и форстерит, являющиеся более ранними по отношению к оксидам алюминия.

Дельталюмит образует изометричные, обычно округлые (рис. 1, а) или же угловатые (рис. 1, б) обособления с шероховатой поверхностью, достигающие 0.2 мм в поперечнике. Они состоят из грубопризматических индивидов размером до 0.03 мм, которые обладают блочным строением. К сожалению, не представляется возможным определить, являются эти индивиды собственными кристаллами дельталюмита, или же представляют собой его псевдоморфозы или параморфозы по какому-то другому мине-

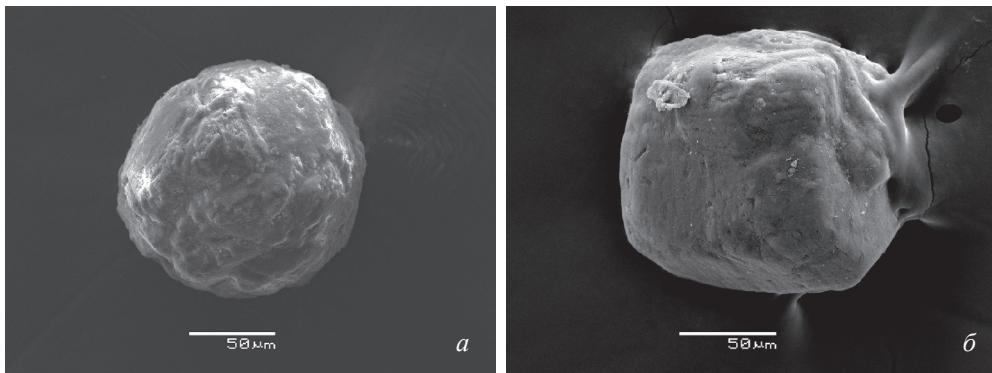


Рис. 1. Типичная морфология обособлений дельталюмита. Изображение во вторичных электронах.

Fig. 1. Typical morphology of deltalumite. SEM (SE) images.

ралу. Для обособлений дельталюмита, с поверхности выглядящих массивными (рис. 1), характерна тонкая пористость, и они легко раздавливаются иглой.

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Агрегаты дельталюмита просвечивающие, со стеклянным блеском. Минерал с Западного лавового потока ГТИ-50 имеет желтоватый или светло-бежевый до почти белого цвет, а обособления дельталюмита с древнего потока в верховьях р. Толуд белые. Черта белая. В ультрафиолетовых и катодных лучах минерал не люминесцирует. Спайности или отдельности не выявлено, излом неровный (как показывают наблюдения под сканирующим электронным микроскопом). Дельталюмит хрупкий. Твердость и плотность нового минерала определить не удалось, поскольку его выделения мелкие, тонкопористые и легко раскрашиваются. Вычисленная плотность составляет 3.663 г/см<sup>3</sup>.

Под микроскопом в проходящем свете дельталюмит (голотип) бледно-желтоватый, не плеохроит. Это оптически одноосный отрицательный минерал с низким двупреломлением. Его показатели преломления, измеренные в иммерсионных жидкостях ( $\lambda = 589$  нм):  $n_o = 1.654(2)$ ,  $n_e = 1.653(2)$ .

Химический состав дельталюмита определен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV с использованием волнового спектрометра INCA-Wave 500. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 3 мкм. Эталоны: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al), SiO<sub>2</sub> (Si). Содержания прочих элементов с атомными номерами >8 оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Химический состав минерала (среднее по 10 анализам, в скобках — разброс значений): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.74 (98.18—100.93), SiO<sub>2</sub> 0.04 (0.00—0.19), сумма 99.78 мас. %. Эмпирическая формула, рассчитанная на 3 атома О, по сути, совпадает с идеальной: Al<sub>2.00</sub>O<sub>3</sub>.

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектр порошка дельталюмита, запрессованного в таблетку с KBr (рис. 2, кривая *a*), снят на Фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360—3800  $\text{см}^{-1}$  при разрешающей способности 4  $\text{см}^{-1}$  и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr. Для сравнения на этом же рисунке приведены ИК-спектры синтетического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (кривая *b*) и корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (кривая *в*).

Согласно имеющимся данным (Saniger, 1995), группы сильных перекрывающихся полос в ИК-спектрах модификаций глинозема со шпинелеподобными структурами в спектральных интервалах  $\sim 500\text{—}600$  и  $\sim 700\text{—}800$   $\text{см}^{-1}$  относятся, соответственно, к асимметричным валентным колебаниям полимеризованных октаэдров  $\text{AlO}_6$  и валентным колебаниям изолированных тетраэдров  $\text{AlO}_4$ . Прочие полосы в диапазоне 400—1000  $\text{см}^{-1}$  соответствуют смешанным колебаниям с участием  $\text{AlO}_4$  и  $\text{AlO}_6$ . Отнесение полосы, наблюдающейся вблизи 390  $\text{см}^{-1}$ , неоднозначно; предположительно она может соответствовать деформационным колебаниям  $\text{O—Al—O}$  (Mozgawa et al., 2011). Слабые полосы в диапазоне 1000—1200  $\text{см}^{-1}$  относятся к обертонам и комбинационным модам.

В целом ИК-спектр дельталюмита близок к спектру родственной ему в структурном отношении  $\gamma$ -модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но существенно отличается от спектра корунда.

Отсутствие в ИК-спектре дельталюмита полос с волновыми числами выше 1200  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует, что в этом минерале нет групп с химическими связями  $\text{O—H}$ ,  $\text{C—O}$  и  $\text{C—H}$ .

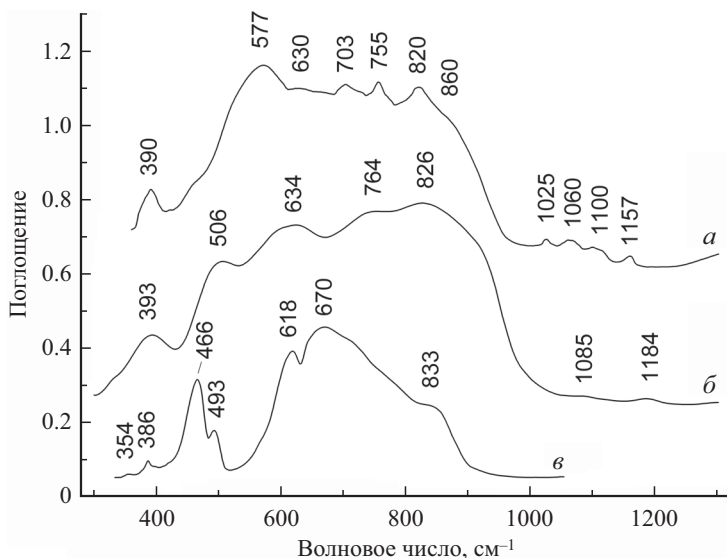


Рис. 2. Порошковые ИК-спектры (*a*) дельталюмита, (*b*) синтетического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Saniger, 1995) и (*в*) синтетического аналога корунда (Mutschke et al., 2013).

Fig. 2. Powder IR absorption spectra of (*a*) deltalumite, (*b*) synthetic  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Saniger, 1995) and (*в*) synthetic analogue of corundum (Mutschke et al., 2013).

## РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Монокристалльное рентгеновское исследование дельталюмита выполнить не представляется возможным по причине очень малого размера и несовершенства его индивидов, так что рентгенодифракционные данные для него получены методом порошка. Порошкограммы нового минерала сняты на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монокроматизированное  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение; геометрия Дебая—Шеррера,  $d = 127.4$  мм, экспозиция — 15 мин). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета *osc2tab* (Бритвин и др., 2017). Рентгенограмма голотипного образца дельталюмита приведена в табл. 1.

Из порошковых рентгеновских данных четко видно, что дельталюмит (1) имеет структуру шпинелевого типа и (2) однозначно идентифицируется как природный аналог синтетического  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а не других шпинелеподобных модификаций глинозема (табл. 1). По порошкограмме новый минерал очень сильно отличается от корунда (табл. 2).

Рассчитанные из порошковых данных параметры тетрагональной элементарной ячейки голотипа дельталюмита таковы:  $a = 5.608(1)$ ,  $c = 23.513(7)$  Å,  $V = 739.4(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ . По аналогии с хорошо изученным синтетическим  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Repelin, Husson, 1990) мы предполагаем для нового минерала пространственную группу  $P-4m2$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дельталюмит  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  диморфен с корундом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эти две модификации глинозема сильно различаются не только по расположению атомов в кристаллической структуре (рис. 3) и, соответственно, по симметрии, метрике элементарных ячеек и порошковым рентгенограммам, но и по физическим свойствам, в первую очередь, по плотности и показателям преломления (табл. 2). Структурные соотношения корунда и дельталюмита близки к тем, что известны для двух модификаций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — гематита и шпинелида маггемита.

Общая формула полиморфных модификаций глинозема, имеющих шпинелеподобные структуры с вакансионными дефектами в позициях катионов металлов, может быть записана в самом общем виде ( $M_3\text{O}_4$ ) как  $\text{Al}_{2.67\Box_{0.33}}\text{O}_4$ , а с разбивкой катионных позиций на два типа ( $AB_2\text{O}_4$ ) — как  $(\text{Al}_{0.67\Box_{0.33}})\text{Al}_2\text{O}_4$ . Соотношение этих дефектных шпинелидов с полнокатионными хорошо демонстрируется на примере пары маггемит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{Fe}^{3+}_{0.67\Box_{0.33}})\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  — магнетит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  (Xu et al., 1997): см. рис. 3. Шпинелеподобные  $\gamma$ -,  $\eta$ - и  $\sigma$ -полиморфы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относятся к кубической сингонии и кристаллизуются в пространственной группе (пр. гр.)  $Fd-3m$  (Shirasuka et al., 1976; Guse, Saalfeld, 1990; Li et al., 1990; Zhou, Snyder, 1991; Gutierrez et al., 2002; Smrčok et al., 2006; Dan'ko et al., 2008). Модификация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , помимо своей кубической формы (рис. 3, з) с параметром элементарной ячейки (п. э. я.)  $a \approx 7.9$  Å, имеет также тетрагонально искаженную форму (рис. 3, в) с пр. гр.  $I4_1/amd$  и п. э. я.  $a \approx 5.6$  и  $c \approx 7.9$  Å (Li et al., 1990; Paglia et al., 2003). Шпинелеподобный  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  структурно близок к  $\gamma$ -модификации, но отличается от нее наличием сверхструктуры, что приводит к утроению параметра  $c$  элементарной ячейки [ $a \approx 5.6$  и  $c \approx 23.7$  Å (рис. 3, а, б)] и переходу к пр. гр.  $P-4m2$  (Repelin,

Таблица 1

Результаты расчета порошковых рентгенограмм, симметрия и параметры элементарных ячеек шпинеллоподобных модификаций глинозема — дельталомита с Толбачика и синтетических  $\delta$ -,  $\gamma$ -,  $\eta$ - и  $\sigma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Powder X-ray diffraction data, symmetry and unit-cell dimensions of the spinel-type modifications of alumina: deltalumite from Tolbachik and synthetic  $\delta$ -,  $\gamma$ -,  $\eta$ - and  $\sigma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Дельталомит		Синтетич. $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$		$hkl$		Синтетич. тетраг. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$		$hkl$		Синтетич. куб. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$		Синтетич. $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$		Синтетич. $\sigma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$		$hkl$
$I_{\text{ном}}$	$d_{\text{ном}}$	$I_{\text{ном}}$	$d_{\text{ном}}$	$hkl$	$d_{\text{тетраг}}$	$I_{\text{тетраг}}^*$	$d_{\text{тетраг}}$	$hkl$	$I_{\text{куб}}^*$	$d_{\text{куб}}$	$I_{\text{куб}}^*$	$d_{\text{куб}}$	$I_{\text{тетраг}}^*$	$d_{\text{тетраг}}$	$I_{\text{тетраг}}^*$	$d_{\text{тетраг}}$
11	5.45	3	5.467	101												
15	5.06	2	5.063	102												
27	4.55	15	4.548	103												111
3	3.225	2	3.229	106												
21	2.863	29	2.880	107												
22	2.828	32	2.812	200		19	2.800	200	59	2.797						220
21	2.777	30	2.786	116		37	2.788	112								
<b>61</b>	<b>2.728</b>	71	2.728	202												
8	2.588	22	2.590	117												
10	2.543	37	2.493	210												
<b>51</b>	<b>2.424</b>	56	2.443	212												
<b>49</b>	<b>2.408</b>	43	2.409	213		100	2.386	211	68	2.385						311
31	2.372	34	2.373	109, 118		52	2.372	103								
14	2.315	37	2.315	214												
<b>42</b>	<b>2.281</b>	50	2.279	206		8	2.280	202	8	2.284						222
<b>81</b>	<b>1.993</b>	45	2.014	1.0.11		43	1.964	220	98	1.978						400
		60	2.006	220												
		70	1.986	221												
		30	1.969	0.0.12		21	1.964	004								
32	1.948	36	1.947	222												
12	1.912	16	1.913	218												







Сравнительная характеристика корунда и дельталюмита  
Comparative data of corundum and deltalumite

Минерал	Корунд	Дельталюмит
Формула	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Сингония	Тригональная	Тетрагональная
Пространственная группа	<i>R-3c</i>	<i>P-4m2*</i>
<i>a</i> , Å	4.75—4.77	5.608(3)
<i>c</i> , Å	12.94—13.04	23.513(7)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	254—257	739.4(4)
<i>Z</i>	6	16
Главные линии порошковой рентгенограммы: <i>d</i> , Å	3.48—70	2.728—61
	2.551—97	2.424—51
	2.379—42	2.408—49
	2.085—100	2.281—42
	1.740—42	1.993—81
	1.601—82	1.954—48
	1.374—45	1.396—100
	Плотность, г/см <sup>3</sup>	3.95—4.10 (изм.) 3.95 (выч.)
Оптические данные (589 нм)	Одноосный (-)**	Одноосный (-)
<i>n</i> <sub>o</sub>	1.767—1.771	1.654
<i>n</i> <sub>e</sub>	1.759—1.763	1.653
Источник	Минералы, 1965; Anthony et al., 1997	Настоящая работа

Примечание. \* По аналогии с синтетическим δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Repelin, Husson, 1990); \*\* некоторые образцы демонстрируют аномальную оптическую двуосность.

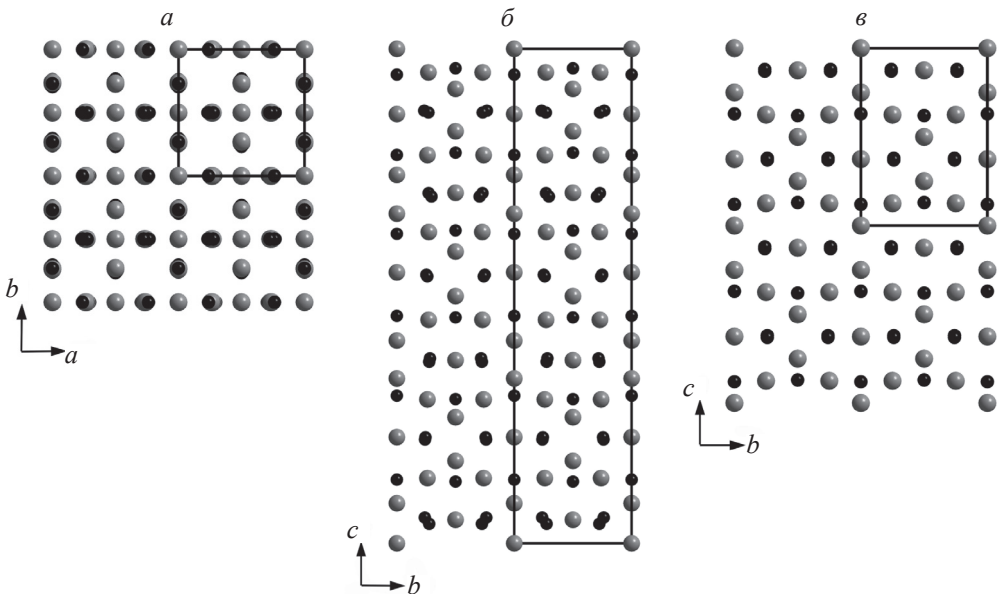


Рис. 3. Кристаллические структуры (вычерчены по литературным данным) различных шпинелеподобных модификаций глинозема (*a*—*d*): *a* и *b* — δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в двух проекциях (по: Repelin, Husson, 1990); *c* — тетрагональный γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по: Li et al., 1990); *e* — кубический γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по: Gutierrez et al., 2002); *d* — θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по: Husson, Repelin, 1996). Структуры маггемита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*e*, по: Xu et al., 1997),

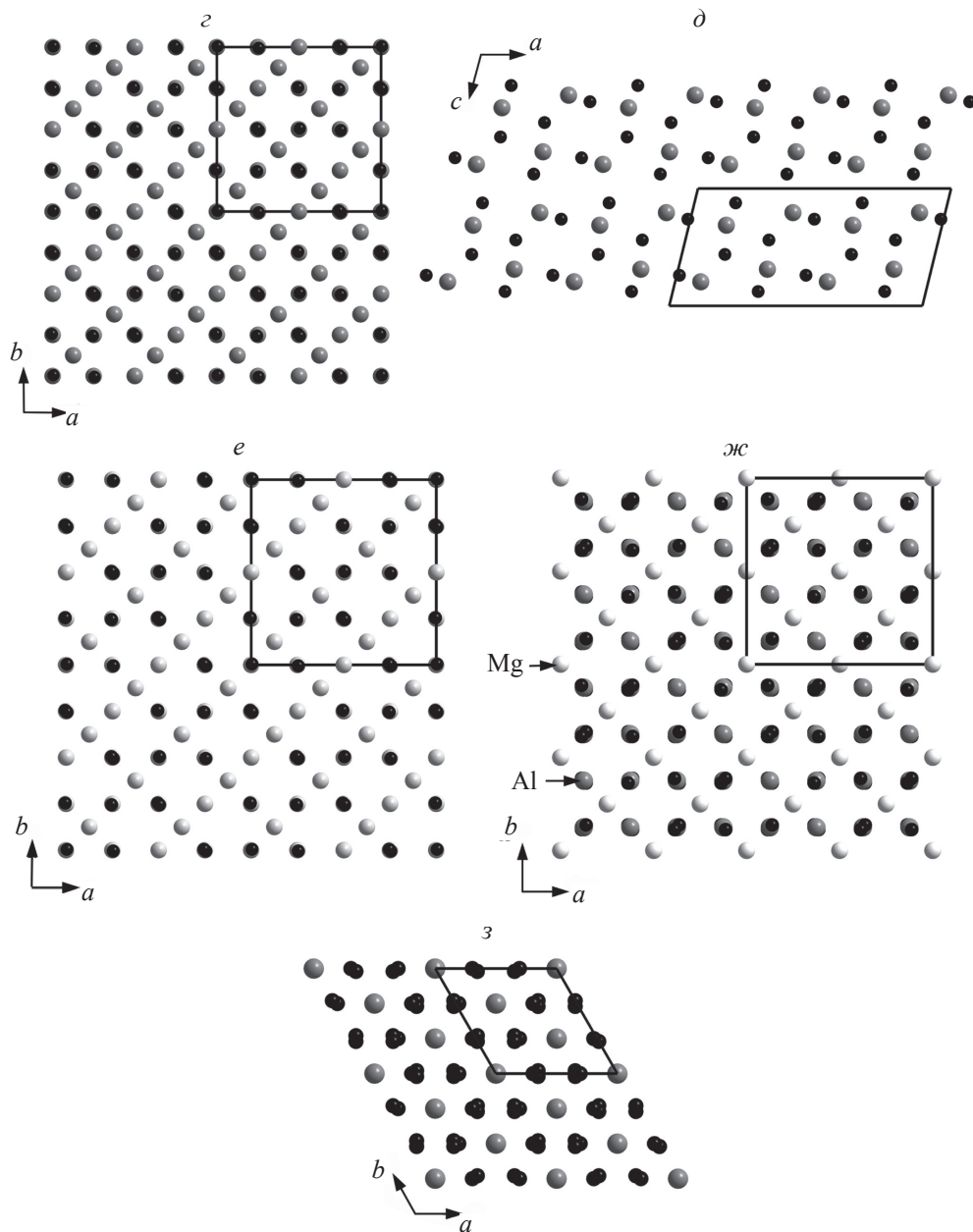


Рис. 3 (продолжение).

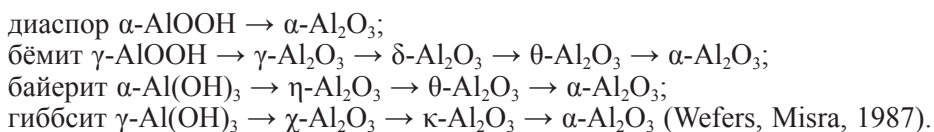
шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ж, по: Ito et al., 2000) и корунда (з, по: Newnham, de Haan, 1962) приведены для сравнения. Серые кружки — атомы Al (*е* — атомы Fe), черные кружки — атомы O. Показаны элементарные ячейки.

Fig. 3. Crystal structures (drawn based on literature data) of different spinel-type modifications of alumina (*a–д*): *a* and *б* —  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in two projections (Repelin, Husson, 1990); *в* — tetragonal  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Li et al., 1990); *г* — cubic  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Gutierrez et al., 2002); *д* —  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Husson, Repelin, 1996). The structures of maghemite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*е*: Xu et al., 1997), spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ж: Ito et al., 2000) and corundum (*з*: Newnham, de Haan, 1962) are shown for comparison. Grey circles are Al atoms (in *е*: Fe atoms), black circles are O atoms. The unit cells are outlined.

Husson, 1990). Тетрагональные  $\delta$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  четко отличаются как друг от друга (Wolverton, Nass, 2000), так и от кубических шпинелеподобных модификаций глинозема по порошковым рентгенограммам (табл. 1). Полиморф  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет моноклинно искаженную (пр. гр.  $C2/m$ ) шпинелеподобную структуру (Zhou, Snyder, 1991; Husson, Repelin, 1996) (рис. 3,  $\delta$ ) и тоже отличается от других форм глинозема по порошкограмме.

Отметим, что кроме корунда  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и перечисленных абзацем выше шпинелеподобных полиморфов для синтетического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также известны модификации  $\chi$  и  $\kappa$  с другими структурами (Wefers, Misra, 1987).

Разные формы глинозема могут быть получены нагреванием различных гидроксидов алюминия, причем для каждого из этих гидроксидов-прекурсоров характерна своя, индивидуальная цепочка превращений в температурном интервале между 250 и 1000 °С. Все эти ряды термических преобразований завершаются формированием корунда ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В целом они выглядят следующим образом:



Как можно видеть,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является членом ряда термических превращений, начальная фаза которого — бёмит. Приблизительные температурные интервалы существования различных модификаций глинозема в этом ряду оцениваются так: бёмит (<500 °С)  $\rightarrow$   $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (500—700 °С)  $\rightarrow$   $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (700—900 °С)  $\rightarrow$   $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (900—1000 °С)  $\rightarrow$   $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (>1000 °С) (Wilson, McConnell, 1980; Levin, Brandon, 1998).

Монокристаллы  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанометровых размеров были также получены электролитическим методом в температурном диапазоне между 600 и 800 °С (Tamura et al., 2004).

По нашему мнению, образование дельталюмита на Толбачике связано с процессами взаимодействия фумарольного газа и базальта. Именно последний представляется наиболее вероятным источником алюминия, имеющего низкую летучесть в вулканическом газе даже при температурах выше 500 °С (Symonds, Reed, 1993). Отметим, что находки корунда и высокоглиноземистых оксидов группы шпинели не являются редкостью для высокотемпературных (600—800 °С) фумарол Толбачика (Rekov et al., 2014, 2018). Возможно, дельталюмит самостоятельно кристаллизовался при этих температурах или же явился продуктом преобразования ранее возникших глиноземистых минералов (бёмита? гипотетической фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ?) — в результате вторичного разогрева под воздействием горячего газа при попадании уже частично остывших участков лавового потока в зону фумарольной проработки.

Авторы благодарны А. В. Сокоренко и А. А. Овсянникову, отобравшим пробы лавы на Западном потоке ТТИ-50. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 19-17-00050. Рентгеновское изучение порошка минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

## Список литературы

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975—1976 (ред. С. А. Федотов). М.: Наука, **1984**. 637 с.

Бритвин С. Н., Доливо-Добровольский Д. В., Кржижановская М. Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // ЗРМО. **2017**. № 3. С. 104—107.

Зигерт Х., Широков А. Л., Никушиова Л. В., Павлова Л. А., Бабий О. А. Природные аналоги модификаций глинозема ( $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в осадках области вечной мерзлоты // ДАН СССР. **1990**. Т. 313. С. 689—692.

Минералы. Справочник. Т. II, вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, **1965**. 342 с.

Толбачинское трещинное извержение 2012—2013 гг. (ТТИ-50) (ред. Е. И. Гордеев и Н. Л. Добрецов). Новосибирск: Изд-во СО РАН, **2017**. 421 с.

## References

Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. Handbook of Mineralogy. III. Halides, Hydroxides, Oxides. Tucson: Mineral Data Publishing, **1997**. 628 p.

Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. No. 1. P. 183—192.

Britvin S. N., Dolivo-Dobrovolsky D. V., Krzhizhanovskaya M. G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. No. 3. P. 104—107 (in Russian).

Dan'ko A. J., Rom M. A., Sidelnikova N. S., Nizhankovskiy S. V., Budnikov A. T., Grin' Yu., Kaltaev K. S. Transformation of the corundum structure upon high-temperature reduction. *Cryst. Rep.* **2008**. Vol. 53. No. 7. P. 1112—1118.

Guse W., Saalfeld H. X-ray characterization and structure refinement of a new cubic alumina phase ( $\sigma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with spinel-type structure. *N. Jb. Miner. Mh.* **1990**. H. 5. P. 217—226.

Gutierrez G., Taga A., Johansson B. Theoretical structure determination of gamma-( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). *Phys. Rev. B*. **2002**. Vol. 65. Pt. 1. 012101/1—012101/4.

Husson E., Repelin Y. Structural studies of transition aluminas. Theta alumina. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**. Vol. 33. P. 1223—1231.

Ito T., Yoshiasa A., Yamanaka T., Nakatsuka A., Maekawa H. Site preference of cations and structural variation in  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ ) spinel solid solution. *Zeit. Anorg. Allgem. Chemie.* **2000**. Vol. 626. P. 42—49.

Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *J. Amer. Ceramic Soc.* **1998**. Vol. 81. P. 1995—2012.

Li D.-L., O'Connor B. H., Roach G. I. D., Cornell J. B. Structural models of eta- and gamma-aluminas by X-ray Rietveld refinement. *Acta Cryst. A*. **1990**. Vol. 46, C61.

Minerals. Reference Book. Vol. II, issue 2. Simple Oxides. Moscow: Nauka, **1965**. 342 p. (in Russian).

Mozgawa W., Król M., Barczyk K. FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *CHEMIK.* **2011**. Vol. 65. No. 7. P. 667—674.

Mutschke H., Min M., Tamanai A. Laboratory-based grain-shape models for simulating dust infrared spectra. *Astronomy & Astrophysics manuscript no. 12267*. **2013**. P. 1—8.

Newnham R. E., de Haan Y. M. Refinement of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — alpha,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  structures. *Z. Krist.* **1962**. Vol. 117. P. 235—237.

Paglia G., Buckley C. E., Rohl A. L., Hunter B. A., Hart R. D., Hanna J. V., Byrne L. T. Tetragonal structure model for boehmite-derived gamma-alumina. *Phys. Rev. B*. **2003**. Vol. 68. 144110/1—144110/11.

Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Lykova I. S., Vigasina M. F., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite,  $\text{Na}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$ . *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 905—917.

Pekov I. V., Anikin L. P., Chukanov N. V., Belakovskiy D. I., Yapaskurt V. O., Sidorov, E. G., Britvin S. N., Zubkova N. V. Deltalumite, IMA 2016-027. CNMNC Newsletter No. 32, August 2016, page 919. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. P. 915—922.

Pekov I. V., Sandalov F. D., Koshlyakova N. N., Vigasina M. F., Polekhovskiy Y. S., Britvin S. N., Sidorov E. G., Turchkova A. G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite

CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. **2018**. Vol. 8(11). Paper 498.

Repelin Y., Husson E. Etudes structurales d'alumines de transition. I — Alumines gamma et delta. *Mater. Res. Bull.* **1990**. Vol. 25. P. 611—621.

Saniger J. M. Al—O infrared vibrational frequencies of  $\gamma$ -alumina. *Mater. Letters*. **1995**. Vol. 22. No. 1. P. 109—113.

Shirasuka K., Yanagida H., Yamaguchi G. The preparation of eta alumina and its structure. *Yogyo Kyokai Shi (J. Ceramic Assoc. of Japan)*. **1976**. Vol. 84. P. 610—613.

Siebert Ch., Shirokov A. L., Nikishova L. V., Pavlova L. A., Babiy O. A. Natural analogues of the alumina modifications ( $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in permafrost-area sediments. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1990**. Vol. 313. P. 689—692 (in Russian).

Singh B., Gilkes R. J. The natural occurrence of  $\chi$ -alumina in lateritic pisolites. *Clay Minerals*. **1995**. Vol. 30. P. 39—44.

Smrčok L., Langer V., Křestán J.  $\gamma$ -Alumina: a single-crystal X-ray diffraction study. *Acta Cryst. C*. **2006**. Vol. 62. No. 9. P. i83—i84.

Symonds R. B., Reed M. H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Amer. J. Sci.* **1993**. Vol. 293. P. 758—864.

Tamura S., Kim Y.-W., Masui T., Imanaka M. Electrochemical growth of nanometer-sized  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by use of Al<sup>3+</sup> conducting solid electrolyte. *Solid State Ionics*. **2004**. Vol. 173. P. 131—134.

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

Tilley D. B., Eggleton R. A. The natural occurrence of eta-alumina ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in bauxite. *Clays and Clay Minerals*. **1996**. Vol. 44. P. 658—664.

Tolbachik Fissure Eruption of 2012—2013 (TFE-50) (eds E. I. Gordeev and N. L. Dobretsov). SO RAN Publishing, Novosibirsk, **2017**. 421 p. (in Russian)

Wefers K., Misra C. Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper No. 19. Alcoa Laboratories, Pittsburgh, PA, **1987**. 92 pp.

Wilson S. J., McConnell J. D. C. A kinetic study of the system  $\gamma$ -AlOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* **1980**. Vol. 34. P. 315—322.

Wolverton C., Hass K. C. Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Phys. Rev. B*. **2000**. Vol. 63, 024102/1—024102/16.

Xu W., Peacor D. R., Dollase W. A., Van Der Voo R., Beaubeuif R. Transformation of titanomagnetite to titanomaghemite: A slow, two-step, oxidation-ordering process in MORB. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 1101—1110.

Zhou R.-S., Snyder R. L. Structures and transformation mechanisms of the eta, gamma and theta transition aluminas. *Acta Cryst. B*. **1991**. Vol. 47. P. 617—630.

Поступила в редакцию  
20 мая 2019 г.