

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

НАТАЛИЯМАЛИКИТ ТП И ЕГО КУБИЧЕСКАЯ ПОЛИМОРФНАЯ МОДИФИКАЦИЯ С ВУЛКАНА КОРЯКСКИЙ, КАМЧАТКА

© 2025 г. Д. чл. Е. С. Житова^{1,*}, д. чл. Л. П. Аникин¹, В. В. Шиловских², д. чл. А. А. Золотарев мл.²¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия²Санкт-Петербургский государственный университет
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: zhitova_es@mail.ru

Поступила в редакцию: 25.10.2024 г.

После доработки: 16.12.2024 г.

Принята к публикации: 18.12.2024 г.

В продуктах фумарольной деятельности, образовавшихся во время извержения вулкана Корякский 2008–2009 гг. на Камчатке, обнаружен редкий собственный минерал таллия и иода — наталиямаликиит ТП. Рентгенодифракционное исследование наталиямаликиита подтвердило, что он кристаллизуется в ромбической сингонии: пространственная группа $Srct$, $a = 4.5856(2) / 4.5846(2)$, $b = 12.9318(6) / 12.9275(4)$, $c = 5.2551(2) / 5.2534(6)$ Å, $V = 311.63(2) / 311.35(6)$ Å³ (для двух изученных зерен). В одном из зерен наряду с наталиямаликиитом и тридимитом обнаружена кубическая фаза со структурным типом CsCl ($Pm-3m$) и параметром элементарной ячейки $a = 4.215$ Å. Наиболее вероятно, что она отвечает кубическому полиморфу ТП, имеющему синтетический аналог ($Pm-3m$, $a = 4.205–4.210$ Å), и изоструктурному лафоссаниту ТiCl ($Pm-3m$, $a = 3.876$ Å). Существование такой фазы в природе предполагалось ранее по находкам кристаллов ТП кубического габитуса на вулканах Авачинский и Мутновский (Камчатка). Срастание двух полиморфов состава ТП, один из которых ромбический (наталиямаликиит), а второй кубический, может быть вызвано изменением температуры кристаллизации. Во всех известных случаях образование наталиямаликиита связано с вулканическими газами с высоким содержанием глубоинной компоненты.

Ключевые слова: наталиямаликиит, таллий, иод, вулкан, фумарола, извержение, иодид, Корякский вулкан, Камчатка

DOI: 10.31857/S0869605525010063, EDN: FTBPOH

ВВЕДЕНИЕ

Природные иодиды весьма малочисленны. Они представлены семью минералами, в которых единственным анионом выступает I^- , а катионами — Ag, Cu, Hg и Tl^+ . Образуются в природе иодиды главным образом в зоне окисления рудных месторождений и в результате вулканической активности. Только вулканическое происхождение среди иодидов известно для наталиямаликиита ТП, описанного в качестве нового минерального вида в эксгальционных отложениях фумарол вулкана Авачинский (Камчатка) (Okrugin et al., 2017). Первое краткое описание эксгальционного ТП (Zelenski, Bortnikova, 2005) относится к возгонам, кристаллизовавшимся в трубах,

установленных для фумаролы Активного кратера вулкана Мутновский на Камчатке, однако малый размер кристаллов не позволил тогда провести их полноценное изучение. Уже после описания наталиямаликита как самостоятельного минерального вида иодид таллия был отмечен в сублиматных аэрозолях Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. (Камчатка), где также подробно не описывался (Zelenski et al., 2020). Этот минерал не только очень редкий, но и встречается он в микроколичествах: на вулкане Авачинский наталиямаликит описан в виде микроагрегатов размером до 50 микрон (большинство кристаллов имеет размер менее 10 мк), на Толбачике это выпоты, а на вулкане Мутновский он был встречен в кубических кристаллах размером до 5 мк.

Сублиматы вулканических фумарол — отдельный генетический тип таллиевой минерализации; ее появление связано с повышенным содержанием данного элемента в вулканических газах (Okrugin et al., 2017). Среди простых галогенидов таллия также известен лафоссаит TI(Cl, Br), описанный в фумарольных отложениях вулканов Везувий и Вулкано (Италия) (Roberts et al., 2006). Несмотря на химическую близость лафоссаита и наталиямаликита, эти минералы отличаются кристаллографическими характеристиками. Так, лафоссаит кубический ($Pm\bar{3}m$, $a = 3.876 \text{ \AA}$) и кристаллизуется в структурном типе CsCl, в то время как наталиямаликит относится к структурному типу CsI и кристаллизуется в ромбической сингонии ($Cmcm$). Стоит отметить, что структурное исследование наталиямаликита проводилось только один раз, для образцов с вулкана Авачинский (при описании нового минерального вида) и базировалось на данных монокристалльной рентгеновской дифракции микрофрагмента при температуре 100 К и данных дифракции обратно-рассеянных электронов. Первый метод показал ромбическую сингонию, в то время как вторым методом были получены данные как с ромбических, так и с кубических кристаллов (Okrugin et al., 2017).

В настоящей работе впервые описан наталиямаликит из фумарол вулкана Корякский (Камчатка), возникших в период его активизации в 2008—2009 гг. Мы приводим и структурную характеристику этого минерала.

МЕСТО НАХОДКИ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Вулкан Корякский (или Корякская сопка) относится к действующим. Он расположен в 35 км от г. Петропавловск-Камчатский и входит в Авачинскую группу вулканов, включающую также потухшие вулканы Арик, Ааг, Козельский и активный вулкан Авачинский. Вулкан Корякский представляет собой андезитобазальтовый стратовулкан, последнее извержение которого происходило в период с октября 2008 по июнь 2009 гг. (Гордеев и др., 2011). Вначале оно выразилось в активизации фумарольной деятельности, которая переросла в слабое эксплозивное извержение с выпадением пепла (рис. 1). Отмечалось, что извержение 2008—2009 гг. было похоже на предыдущее, произошедшее на Корякском вулкане в 1956—1957 гг. (Селиверстов, 2009).

Фумарольные выходы вулкана сконцентрированы на трещине, которая простирается в интервале высот от 3200 до 3400 м (при общей высоте вулкана Корякский 3456 м). Наиболее активная ее деятельность сконцентрирована в верхней части трещины (рис. 1). При изучении состава пеплов извержения 2008—2009 гг. вулкана Корякский был предположен их смешанный, резургентно-гидротермальный генезис. Среди описанных минералов пеплов обращают на себя внимание находки сульфида таллия (возможно, карлинита) (Максимов и др., 2011; Аникин и др., 2018).



Рис. 1. Активизация вулкана Корякский: три фумаролы на трещине в привершинной части. Фотография сделана 3 января 2009 г. А. В. Сокоренко.

Fig. 1. Activation of the Koryaksky volcano: three fumaroles on a crack in the near-summit part. Photo taken on January 3, 2009 by A. V. Sokorenko.

Вулканические породы вблизи трещины изменены, окрашены пестроцветными минералами, там же происходило отложение эксгаляционных минералов (рис. 2), которые были отобраны сотрудниками Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук осенью 2009 г. В фумарольных отложениях были обнаружены единичные зерна состава ПП (загрязненные примесями: см. текст ниже и рис. 3, 4) желтого цвета размером до 100 мк, которые и изучены в настоящей работе.



Рис. 2. Отложения фумарольных минералов на борту верхней фумаролы, вулкан Корякский: место отбора (слева) и борт фумаролы диаметром более 5 м (справа).

Fig. 2. Fumarolic sublimates on the edge of the upper fumarole at the Koryaksky volcano: sampling site (left) and edge of the fumarole with a diameter of more than 5 m (right).

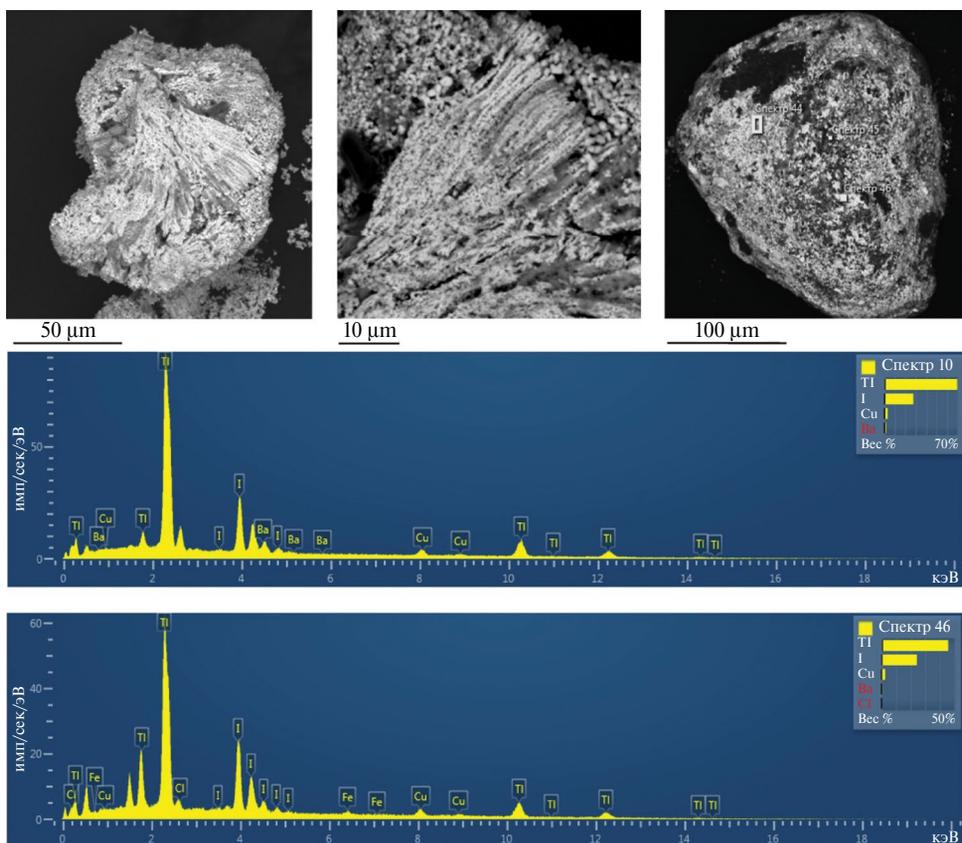


Рис. 3. Зерна наталиямаликита с вулкана Корякский (верхние изображения) и энергодисперсионные спектры, полученные с них (нижние изображения).

Fig. 3. Grains of natilyamalikit from Koryaksky volcano (upper image) and energy-dispersive spectra obtained from them (lower image).

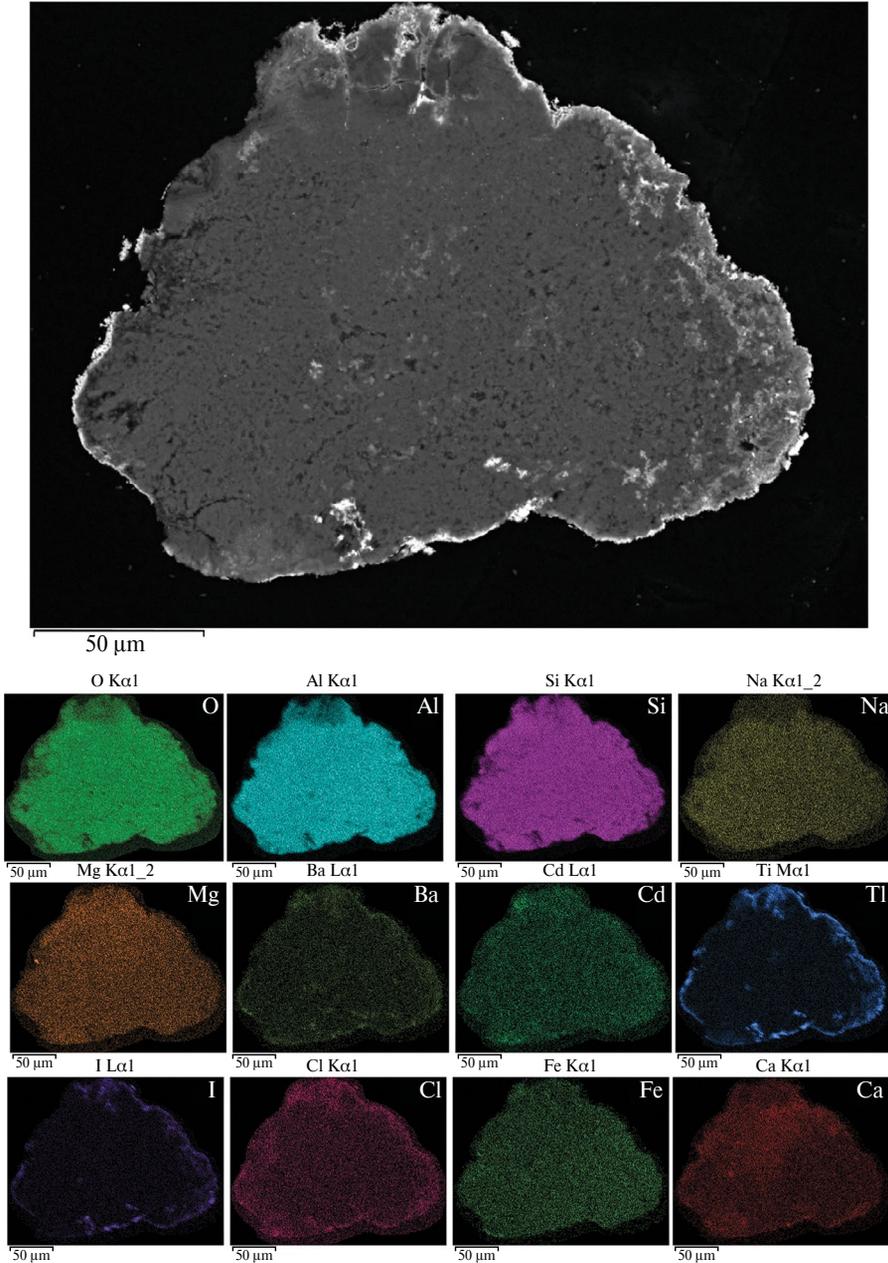


Рис. 4. Микрофотография сечения многофазного зерна, состоящего из тридимита, наталиямаликата и кубической полиморфной модификации ТП (самые яркие области содержат таллий и иод, темная матрица сложена тридимитом) и карты распределения химических элементов по площади зерна.

Изображение со сканирующего электронного микроскопа в отраженных электронах и карты распределения отдельных элементов (в их характеристическом рентгеновском излучении) в этом зерне.

Fig. 4. Micrograph of a cross-section of a multiphase grain (the brightest areas contain thallium and iodine; the dark matrix is composed of tridymite) and maps of the distribution of chemical elements over the grain area.

Scanning electron micrograph of back-scattered electrons and maps of the distribution of individual elements (in their characteristic X-ray emission) in this grain.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ. Исследование химического состава зерен выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400 N, оснащенного энергодисперсионным (ЭД) спектрометром Oxford X—Max 20 с рабочей площадью детектора 20 мм². Режим съемки: $U = 20$ кВ, $I = 0.5$ нА. Предварительный анализ выполнен на зернах, наклеенных на электропроводящую углеродную ленту и напыленных углеродом; более детальные данные получены с зерен, вмонтированных в эпоксидную смолу, отполированных и напыленных углеродом. Обработка ЭД спектров проводилась при помощи программного обеспечения AZtec. В качестве эталонов был использован набор природных и синтетических стандартных образцов (Micro-Analysis Consultants Ltd., Geller microanalytical laboratory): Na (NaCl), Mg (MgO), Al (Al₂O₃), Si (SiO₂), P (InP), S (FeS₂), Cl (NaCl), K (KCl), Ca (CaSO₄), Fe (FeS₂), Cd (Cd), Ba (BaF₂).

Рентгенодифракционное исследование. Порошковые рентгенограммы получены с помощью монокристалльного дифрактометра Rigaku R-Axis Rapid II (геометрия Дебая — Шеррера, радиус 127.4 мм, излучение CoK α). Накопление данных происходило с вращающегося по оси φ образца в течение 600 с. Полученные рентгенограммы были обработаны с использованием программы osc2xrd (Бритвин и др., 2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изученные в работе зерна многофазные, с Si—Al—O ядром с примесями Na, Mg, K, Ca, Fe. В краевых зонах дополнительно фиксируются высокие концентрации Tl и I (рис. 3). Отношение Tl/I (в мас.%) колеблется от 1.6 до 1.8, что соответствует стехиометрии соединения TlI, и наблюдается прямая корреляция между содержаниями этих элементов. Несмотря на то, что анализов чистого наталиямаликита нам получить не удалось по причине его тонких (субмикроскопических) сростаний с кислородными фазами петрогенных элементов (рис. 3), совокупность данных, полученных этим (полуколичественно) и другими (см. ниже) методами не оставляет сомнений, что изученный нами минерал по химическому составу представляет собой TlI (рис. 3) без значимых примесей других компонентов.

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 5), в одном зерне присутствует из кристаллических фаз только наталиямаликит (табл. 1), параметры элементарной ячейки которого уточнены методом Ритвельда (рис. 6). Минерал ромбический, *Cmcm*, $a = 4.5856(2)$, $b = 12.9318(6)$, $c = 5.2551(2)$ Å, $V = 311.63(2)$ Å³ (табл. 2).

Второе зерно содержит три кристаллические фазы (рис. 4): наталиямаликит (*Cmcm*, $a = 4.5846(5)$, $b = 12.9275(14)$, $c = 5.2534(6)$ Å, $V = 311.35(6)$ Å³), тридимит и фазу со структурным типом CsCl (пространственная группа *Pm-3m*). Согласно уточнению методом Ритвельда (рис. 7), эта фаза со структурным типом CsCl имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 4.2124(4)$ Å, $V = 74.75(2)$ Å³ (табл. 2). Поиск по базам данных минералов и неорганических соединений не позволил однозначно диагностировать эту фазу только по рентгенографическим характеристикам. Для этой неидентифицированной фазы были определены параметры элементарной ячейки, и дальнейший поиск велся по ним. Сходную метрику ячейки имеют среди минералов периклаз MgO, осборнит TiN, куприт Cu₂O, бунзенин NiO и самородное серебро, но элементов входящих в состав этих минералов, в проанализированном материале в сколь-либо значительных количествах не обнаружено, и не совпадает структурный тип. Наиболее вероятным вариантом отнесения обнаруженных рефлексов является кубический полиморф TlI (*Pm-3m*) (рис. 8), известный как синтетическая фаза, и образование которого в природе предполагалось ранее (Zelenski, Bortnikova, 2005).

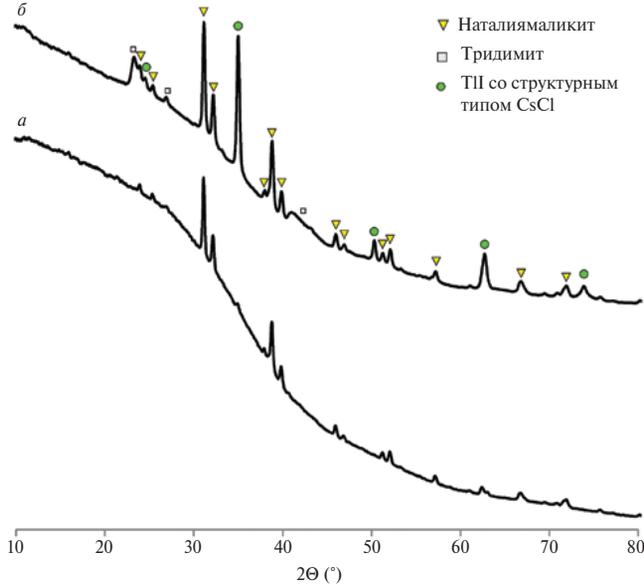


Рис. 5. Порошковые рентгенограммы двух зерен: (а) чистый натальямаликит, (б) смесь натальямаликита с тридимитом и фазой со структурным типом CsCl (кубический полиморф ТП).

Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of two grains: (a) pure nataliyamalikit, (b) a mixture of nataliyamalikit with tridymite and a phase with the CsCl structural type (cubic polymorph TII).

Таблица 1. Данные порошковой рентгеновской дифрактограммы натальямаликита с вулкана Корякский в сравнении с ранее приведенными расчетными данными для натальямаликита с вулкана Авачинский

Table 1. Powder X-ray diffraction data of natalyamalikite from the Koryaksky volcano in comparison with previously given calculated data for natalyamalikite from Avachinsky volcano

Натальямаликит с вулкана Корякский (экспериментальные значения)					Натальямаликит с вулкана Авачинский (расчетные значения)	
$d_{\text{эксп}}$ (Å)	$I_{\text{эксп}}$ (%)	h	k	l	$d_{\text{расч}}$ (Å)	$I_{\text{расч}}$ (%)
4.32	11	1	1	0	4.30	11
4.08	9	0	2	1	4.04	8
3.34	100	1	1	1	3.31	100
3.23	41	0	4	0	3.20	43
2.753	9	0	4	1	2.726	10
2.696	65	1	3	1	2.674	73
2.627	23	0	0	2	2.601	28
2.294	14	2	0	0	2.284	19
2.252	6	1	5	0	2.234	7
2.160	1	2	2	0	2.151	< 1
2.070	9	1	5	1	2.052	11
2.039	16	0	4	2	2.019	21
1.997	2	2	2	1	1.988	2
1.870	10	2	4	0	1.859	16

Таблица 1. Окончание

Наталиямаликит с вулкана Корякский (экспериментальные значения)					Наталиямаликит с вулкана Авачинский (расчетные значения)	
$d_{\text{экс}} (\text{Å})$	$I_{\text{экс}} (\%)$	h	k	l	$d_{\text{расч}} (\text{Å})$	$I_{\text{расч}} (\%)$
1.764	2	2	4	1	1.751	5
1.728	10	2	0	2	1.716	14
1.713	4	1	7	0	1.698	2
1.627	10	1	7	1	1.614	13
1.569	2	2	6	0	1.559	< 1
1.544	3	0	8	1	1.530	5
1.525	9	1	3	3	1.515	11
1.458	4	3	1	1	1.452	7
1.436	1	1	7	2	1.422	2
1.390	2	3	3	1	1.382	7
1.383	2	1	5	3	1.370	3
Настоящая работа					Okrugin et al., 2017	

Таблица 2. Сравнение параметров элементарной ячейки наталиямаликита из различных местонахождений

Table 2. Comparison of unit cell parameters of natalyamalikite from different localities

Образец	Наталиямаликит с вулкана Корякский		Наталиямаликит с вулкана Авачинский
	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Сингония			
Пространственная группа	<i>Стсн</i>	<i>Стсн</i>	<i>Стсн</i>
$a (\text{Å})$	4.5856(2)	4.5846(5)	4.5670
$b (\text{Å})$	12.9318(6)	12.9275(14)	12.803
$c (\text{Å})$	5.2551(2)	5.2534(6)	5.202
$V (\text{Å}^3)$	311.63(2)	311.35(6)	304.168
Примечание	Фрагмент 1	Фрагмент 2	
Источник	Настоящая работа		Okrugin et al., 2017

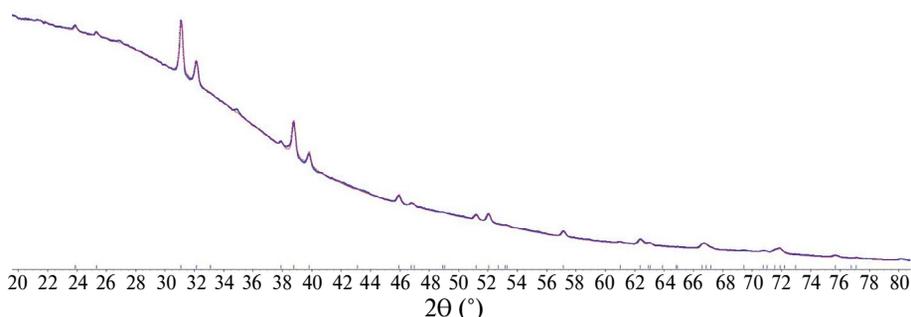


Рис. 6. Результат уточнения параметров элементарной ячейки наталиямаликита методом Ритвельда: на рисунке показано совпадение экспериментальной (синяя) и расчетной (красная) кривых.

Fig. 6. The Rietveld fit for natalyamalikite: the figure shows the coincidence of the experimental (blue) and calculated (red) curves.

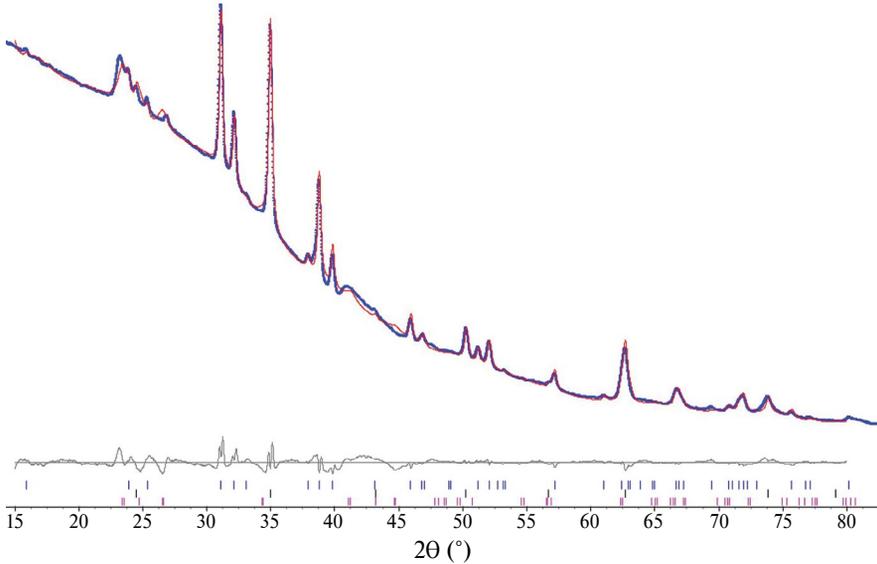


Рис. 7. Результат уточнения фазового состава зерна с использованием структурных моделей наталиямаликита, тридимита и структурного типа CsCl. Примечание: области менее хорошего совпадения относятся к тридимиту.

Fig. 7. Result of refinement of the phase composition of the grain using the structural models of nataliyamalikite, tridymite and the CsCl structural type. Note: the areas of less smooth fitting belong to tridymite.

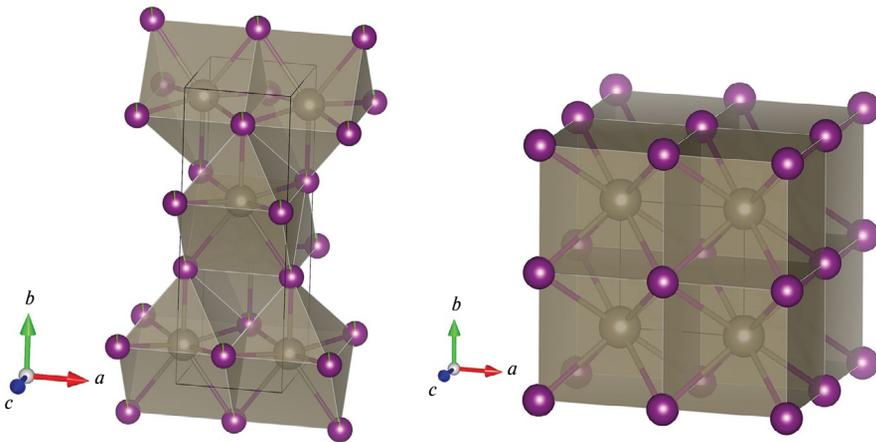


Рис. 8. Кристаллические структуры полиморфов ТП: ромбическая форма (соответствует наталиямаликиту: слева) и кубическая форма (справа).

Fig. 8. Crystal structures of TII polymorphs: the orthorhombic form, corresponding to nataliyamalikite (left), and the cubic form (right).

Синтетический кубический полиморф ТП кристаллизуется при температуре свыше $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Brightwell et al., 1983) и характеризуется параметром элементарной ячейки $a = 4.205\text{--}4.210\text{ \AA}$ (Blackman, Khan, 1961; Barth, Lunde, 1925) (табл. 3). Тесное срастание мелких фаз в имеющихся у нас зернах не позволяет провести дальнейшее исследование дискретных фаз с более однозначным отнесением.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек кубических природных и синтетических соединений TlI и TlCl**Table 3.** Unit-cell metrics of cubic natural and synthetic compounds TlI and TlCl

Минерал/ соединение	Лафоссаит	Кубический полиморф TlI			Расчетное значение ⁽³⁾
		Синтетический		Природный ⁽²⁾	
Генезис	Природный ⁽¹⁾	Синтетический		Природный ⁽²⁾	—
Состав	TlCl	TlI	TlI	TlI	TlI
Пространственная группа	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>		<i>Pm-3m</i>	
<i>a</i> , Å	3.876	4.205	4.184	4.212	4.180
<i>V</i> , Å ³	58.21	74.35	73.24	74.75	73.03
Литературный источник	Roberts et al., 2006	Blackman, Khan, 1961	Barth, Lunde, 1925	Настоящая работа	

Примечание. ⁽¹⁾ описан на вулкане Вулькано (Липарские о-ва), где образовался при температуре свыше 400 °С; ⁽²⁾ с вулкана Корякский; ⁽³⁾ значение параметров элементарной ячейки кубического полиморфа TlI, рассчитанное из значений для его Cl-аналога лафоссаита и соотношения ионных радиусов Cl и I.

ОБСУЖДЕНИЕ

В эксгалационных отложениях вулкана Корякский, активизировавшегося в 2008—2009 гг., впервые обнаружен иодид таллия, который в основном представлен ромбической формой — наталиямаликитом. Это первая находка наталиямаликита на вулкане Корякский и четвертая на Камчатке (и в мире), после вулканов Авачинский, Мутновский и Толбачик, а также надо отметить, что нами выполнено второе сколько-либо детальное инструментальное (в первую очередь рентгенографическое) исследование минерала после его первоначального описания.

Минералы таллия хоть и редко, но встречаются в фумарольных системах. Так, на вулкане Толбачик описаны мархининит $TlBi(SO_4)_2$ (Siidra et al., 2014a), карповит $Tl_2VO(SO_4)_2(H_2O)$ (Siidra et al., 2014b), калиталлит $K_3Tl^{3+}Cl_6 \cdot 2H_2O$ (Pekov et al., 2023), хризоталлит $K_6Cu_6Tl^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$ (Pekov et al., 2015), евдокимовит $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$ (Siidra et al., 2014b). На вулкане Вулькано (Липарские острова, Италия) помимо лафоссаита описаны гефестосит $TlPb_2Cl_5$ (Camprostrini et al., 2008) и стеропесит Tl_3BiCl_6 (Demartin et al., 2009). Как видно из представленных формул, главными анионами у таллиевых минералов этого генезиса выступают Cl^- и SO_4^{2-} . Редкость фумарольных иодидов скорее всего определяется в первую очередь очень низким содержанием иода в вулканических газах, а также высокой летучестью иода, что препятствует его фиксации в твердой фазе. Так для газов вулкана Мутновский содержания галогенов следующие (в миллионных долях): Cl 2800—4800, Br 3.7—6.00 и I 0.35—1.7 (Zelenski, Bortnikova, 2005). Несмотря на это, среди камчатских фумарольных минералов известен представитель с видообразующим иодом — мутновскит $Pb_2AsS_3(I, Cl, Br)$ из Активного кратера вулкана Мутновский (Zelenski et al., 2006). В работе М. Е. Зеленского с соавторами (2006) проведен сравнительно-генетический анализ мутновскита и синтетических соединений с иодом и предположено, что иод играет важную роль в транспорте металлов, что может объяснить образование фумарольных минералов с видообразующим иодом даже при его низкой концентрации. Находки микроколичеств наталиямаликита уже на четырех камчатских вулканах, с одной стороны, согласуются с низким содержанием иода в фумарольных газах, а с другой — показывают общность процессов, происходящих в различных вулканических системах. Интересно, что во всех случаях появление наталиямаликита связано с вулканическими извержениями или с фумаролами в активных кратерах

(т.е. с системами, которые обогащены газами с высоким содержанием глубинной компоненты). Так, на вулканах Корякский, Мутновский и Авачинский наталиямаликит описан в фумаролах активных кратеров, а на вулкане Толбачик — как сублимат дегазирующих лавовых потоков извержения 2012—2013 гг. В то же время, таллий в фумаролах Толбачика концентрируется главным образом в других минеральных формах, имеющих более многокомпонентный состав (см. выше).

Рентгенодифракционное исследование зерен состава ТП с вулкана Корякский подтвердило, что этот иодид преимущественно кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Стт*, с параметрами элементарной ячейки, близкими к тем, что установлены для минерала с Авачинского вулкана (табл. 2). В одном из зерен вместе с наталиямаликитом встречена фаза со структурным типом CsCl (табл. 3), отнесенная нами к кубической полиморфной модификации ТП. В пользу этого свидетельствуют: (1) обнаружение фазы такого состава (в кристаллах с формами гексаэдра и кубооктаэдра) в эксгальционных отложениях вулканов Мутновский (Zelenski, Bortnikova, 2005) и Авачинский (Okugin et al., 2017); (2) обнаружение кубического полиморфа ТП в некоторых зернах ТП, изученных в ходе первоначального описания наталиямаликита. По аналогии с данными для синтетического материала предположено, что ромбический полиморф ТП кристаллизуется при температуре ниже 175 °С, а кубический — выше этой температуры (Brightwell et al., 1983). Такие вариации температур вполне возможны для природных фумарольных систем и, как мы полагаем, привели к образованию различных структурных модификаций ТП (рис. 8) даже в пределах одного зерна, обнаруженного на вулкане Корякский. Высокотемпературная кубическая фаза может быть как закаленной (быстрое охлаждение), так и химически стабилизированной (например, примесью хлора).

Благодарность. Авторы выражают благодарность А. В. Сокоренко за фотографии и отбор материала.

Источники финансирования. Работа выполнена по гос. заданию ИВиС ДВО РАН в рамках темы научно-исследовательских работ “Минералообразование в надсубдукционной зоне Северной Пацифики” № FWME-2024-0004, регистрационный номер 124031900001-9. Исследование зерен минерала с помощью рентгеновской дифракции и химического состава выполнены в Ресурсных Центрах «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» Научного парка СПбГУ в рамках проектов 118201839 (PURE ID) и 124032000029-9 соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникин Л. П., Силаев В. И., Чубаров В. М., Петровский В. А., Вергасова Л. П., Карнов Г. А., Сокоренко А. В., Овсянников А. А., Максимов А. П. Алмаз и другие аксессуарные минералы в продуктах извержения 2008—2009 гг. Корякского вулкана (Камчатка) // Вестник ИГ Коми НЦ УРО РАН. **2018**. Т. 278. № 2. С. 18—27.

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**. Т. 146. № 3. С. 104—107.

Гордеев Е. И., Дрознин В. А., Дубровская И. К., Муравьев Я. Д., Овсянников А. А. Вулкан корякский: современное состояние и активизация в 2008—2010 гг. // Вестник ДВО РАН. **2011**. Т. 153. № 3. С. 25—34.

Максимов А. П., Аникин Л. П., Вергасова Л. П., Овсянников А. А., Чубаров В. М. Пеплы извержения Корякского вулкана (Камчатка) в 2009 г.: особенности состава и генезис // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **2011**. Т. 18. № 2. С. 73—85.

Селиверстов Н. И. Активизация вулкана Корякский на Камчатке // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **2009**. Т. 13. № 1. С. 7—9.

**Nataliyamalikite, TII, and Its Cubic Polymorphic Modification
from the Koryaksky Volcano, Kamchatka, Russia**© 2025 E. S. Zhitova^{1,*}, L. P. Anikin¹, V. V. Shilovskikh², A.A. Zolotarev jr.²¹*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS,**Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*²*Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia***e-mail: zhitova_es@mail.ru*

A rare mineral of thallium and iodine, nataliyamalikite, TII, was found in the products of fumarole activity occurred during the 2008–2009 eruption of the Koryaksky volcano (Kamchatka, Russia). X-ray diffraction study of nataliyamalikite confirmed that it crystallizes in the orthorhombic symmetry: space group *Cmcm*, $a = 4.5856(2) / 4.5846(2)$, $b = 12.9318(6) / 12.9275(4)$, $c = 5.2551(2) / 5.2534(6)$ Å, $V = 311.63(2) / 311.35(6)$ Å³ (for two studied grains). In one of the grains, in addition to nataliyamalikite and tridymite, a cubic phase with the CsCl (*Pm-3m*) structure type and the unit-cell parameter $a = 4.215$ Å was found. This phase most likely corresponds to the cubic polymorph of TII that is isotopic to its synthetic analogue (*Pm-3m*, $a = 4.205–4.210$ Å) and lafossaite TlCl (*Pm-3m*, $a = 3.876$ Å). The presence of cubic modification in nature continues earlier by finds of TII crystals of cubic habit at Avachinsky and Mutnovsky volcanoes (Kamchatka). The intergrowth of two polymorphs of TII composition, one of which is orthorhombic (nataliyamalikite), and the second corresponds to an unnamed cubic natural compound, can be caused by an evolution in the crystallization temperature. In all known cases, the formation of nataliyamalikite associated with volcanic gases with a high content of the deep component.

Keywords: nataliyamalikite, thallium, iodine, volcano, fumarole, eruption, iodide, Koryaksky volcano, Kamchatka

REFERENCES

- Anikin L. P., Silaev V. I., Chubarov V. M., Petrovsky V. A., Vergasova L. P., Karpov G. A., Sokorenko A. V., Ovsyannikov A. A., Maksimov A. P. Diamond and other accessory minerals in the products of the 2008–2009 eruption. Koryak volcano (Kamchatka). *Vestnik IG Komi SC UD RAS*. **2018**. Vol. 278(2). P. 18–27 (in Russian).
- Barth T., Lunde G. Contributions to the study of the structure of mixed crystals. *Norsk Geologisk Tidsskrift*. **1925**. Vol. 8. P. 293–301.
- Blackman M., Khan I. H. The polymorphism of thallium and other halides at low temperatures. *Proc. Physical Soc. London*. **1961**. Vol. 77. P. 471–475.
- Brightwell J. W., Miller L. S., Munday A., Ray, B. The silver iodide-thallium iodide pseudo-binary system. *Physica status solidi*. **1983**. Vol. 79. P. 293–300.
- Britvin S. N., Dolivo-Dobrovolsky D. V., Krzhizhanovskaya M. G. Software for proceedings 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. P. 104–107 (in Russian).
- Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C. M., Orlandi P. Hephaistosite, TlPb₂Cl₅, a new thallium mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. P. 701–708.
- Demartin F., Gramaccioli C. M., Campostrini I. Steropesite, Tl₃BiCl₆, a new thallium bismuth chloride from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. N 2. P. 373–380.
- Gordeev E. I., Droznin V. A., Dubrovskaya I. K., Muravyov Ya. D., Ovsyannikov A. A. Koryaksky volcano: current state and activation in 2008–2010. *Bull. of FEB RAS*. **2011**. Vol. 153(3). P. 25–34 (in Russian).

Maksimov A. P., Anikin L. P., Vergasova L. P., Ovsyannikov A. A., Chubarov V. M. Ashes from the eruption of Koryaksky volcano (Kamchatka) in 2009: composition features and genesis *Bull. of Kamchatka Reg. Assoc. «Educ.-Sci. Center»*. *Earth Sci.* **2011**. Vol. 18(2). P. 73–85 (in Russian).

Okrugin V., Favero M., Liu A., Etschmann B., Plutachina E., Mills S., Tomkins A. G., Lukasheva M., Kozlov V., Moskaleva S., Chubarov M., Brugger J. Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: Nataliyamalikite, Tll, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 1736–1746.

Pekov I. V., Krzhizhanovskaya M. G., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Sidorov E. G., Zhegunov P. S. Kalithallite, $K_3Tl^{3+}Cl_6 \cdot 2H_2O$, a new mineral with trivalent thallium from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2023**. Vol. 87(2). P. 186–193.

Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Lykova, I. S., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. Chrysothallite $K_6Cu_6Tl^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79(2). P. 365–376.

Roberts A. C., Venance K. E., Seward T. M., Grice J. D., Paar W. H. Lafossaite, a new mineral from the La Fossa Crater, Vulcano, Italy. *Miner. Rec.* **2006**. Vol. 37. P. 165–168.

Seliverstov N. I. Activation of Koryaksky volcano in Kamchatka. *Bull. of Kamchatka Reg. Assoc. «Educ.-Sci. Center»*. *Earth Sci.* **2009**. Vol. 13(1). P. 7–9 (in Russian).

Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Y. L., Polekhovskiy Y. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V. Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. III. Evdokimovite, $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78(7). P. 1711–1724.

Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Yu. L., Polekhovskiy Yu. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V. Unique thallium mineralization in the fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. II. Karpovite, $Tl_2VO(SO_4)_2(H_2O)$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78(7). P. 1699–1709.

Siidra O. I., Vergasova L. P., Krivovichev S. V., Kretser Y. L., Zaitsev A. N., Filatov S. K. Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. I. Markhininite, $TlBi(SO_4)_2$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 1687–1698.

Zelenski M., Balić-Žunić T., Bindi L., Garavelli A., Makovicky E., Pinto D., Vurro F. First occurrence of iodine in natural sulfosalts: The case of mutnovskite, $Pb_2AsS_3(I, Cl, Br)$, a new mineral from the Mutnovsky volcano, Kamchatka Peninsula, Russian Federation. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 21–28.

Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Eur. J. Miner.* **2005**. Vol. 17(1). P. 107–118.

Zelenski M., Kamenetsky V. S., Taran Y., Kovalskii A. M. Mineralogy and origin of aerosol from an arc basaltic eruption: Case study of Tolbachik volcano, Kamchatka. *Geochem. Geophys. Geosystems*. **2020**. Vol. 21(2), e2019GC008802.