



УДК 549.7+551.231

М. А. Назарова, Л. П. Вергасова, А. А. Овсянников,  
С. В. Сергеева

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
Петропавловск-Камчатский, 683 006;  
e-mail: nazarovamar@mail.ru*

## Изучение фумарольных минералов изоморфного ряда галотрихит-пиккерингит

Приводятся результаты комплексного изучения минеральных новообразований ряда галотрихит-пиккерингит из продуктов фумарольной деятельности одного из Новых Толбачинских вулканов (Первый конус, северный внутренний склон) и вулкана Мутновский (Донное фумарольное поле). Исследуемые новообразования отличались по агрегатному состоянию, условиям образования и химическому составу.

### Введение

Новые Толбачинские вулканы образовались в ходе крупнейшего в современную эпоху Курило-Камчатского региона Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ), происшедшего на Камчатке в 1975–1976 гг. [2]. Первый конус, относящийся к Северной группе Новых Толбачинских вулканов, сформировался в процессе Северного прорыва магнезиальных базальтов в 1975 г. Постэруптивный период Первого конуса сопровождался интенсивной фумарольной деятельностью [5].

Мутновский вулкан — это сложный вулканический массив с мощными фумарольными полями, на которых можно наблюдать разнообразные формы проявления современной фумарольно-сульфатарной деятельности [7].

Минералы ряда галотрихит-пиккерингит — одни из наиболее распространённых минералов на термальных площадках, вблизи сульфатар и на прогретых участках в областях современной вулканической деятельности. Общая формула имеет вид  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . Мономинеральных скоплений не образует, что затрудняет их диагностику.

### Агрегатная форма проявления и условия образования

Соединения водных сульфатов породобразующих элементов Al, Fe, Mg с Первого конуса БТТИ (проба Тол.-102/76) имеют облик скрытокристаллических вспененных новообразований грязно-белого, кремовато-белого цвета (рис. 1). В 1976 г. на северном внутреннем склоне конуса эти новообразования были установлены в виде лёгких сосулек, наростов, цемента в рыхлом шлакопепловом субстрате под коркой, состоящей из преобразованного под воздействием фумарольных газов пирокластического материала конуса, сцементированного новообразованиями, преимущественно, сульфатно-кальциевого

состава. Температура поверхности отбора превышала  $100^\circ\text{C}$ . Механизм образования скрытокристаллических пенистых наростов предполагается, как результат взаимодействия водорастворимых продуктов фумарольной деятельности конуса и атмосферных вод, проникающих под корку в зону высоких температур ( $>100^\circ\text{C}$ ). Пенистый облик, образующихся при этом фаз, является, видимо, следствием бурных химических реакций минерализованных вод с восходящим потоком высокотемпературных газов под коркой, сопровождающих быструю раскристаллизацию минералов в зоне вскипания [5].

Соединения водных сульфатов породобразующих элементов Al, Fe, Mg, отобранные на Мутновском вулкане (образец М-996), в 2008 г. были распространены на значительной площади вокруг большой активной фумаролы, которая находится на верхнем правом берегу реки Вулканная. Установлены в виде спутанноволокнистого агрегата из индивидов при-



**Рис. 1.** Общий вид скрытокристаллических пенистых новообразований вулканических эксгалляций. Образец Тол.-102/76 с Первого конуса Северного внутреннего склона (СП) БТТИ.

**Таблица 1.** Дебаеграмма пробы Тол-102/76 в сопоставлении с данными рентгенографической картотеки по пиккерингиту  $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$  и алюмокопиапиту  $(Mg, Al)(Fe, Al)_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$  ([11] карточки 12-299 и 20-659).

Проба Тол-102/76		Пиккерингит $Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ ([11], 12-299)		Алюмокопиапиту $(Mg, Al)(Fe, Al)_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ ([11], 20-659)							
$I/I_1$	$d_{изм.}, \text{Å}$	$I/I_1$	$d_{изм.}, \text{Å}$	$I/I_1$	$d_{изм.}, \text{Å}$	1	2	3	4	5	6
25	18,4			80	18,1	16	3,766	30	3,79		
7	13,3					21	3,666	6	3,67		
9	10,4	5	10,6			28	3,645				
6	10,0					19	3,619				
45	9,5	18	9,7			43	3,520			50	3,58
28	9,3			100	9,2	100	3,501	90	3,51	50	3,50
18	7,8	12	8,0			41	3,386	12	3,34	5	3,36
15	6,8	4	6,73	10	6,82	12	3,174			10	3,22
9	6,2			70	6,17	27	3,040	8	3,05	10	3,04
18	6,03	20	6,08			9	2,971	10	2,978		
7	5,95					15	2,894	20	2,898	10	2,92
4	5,82	10	5,87			25	2,850	14	2,836	5	2,83
22	5,58			80	5,58	7	2,722	8	2,721	5	2,73
34	5,53					11	2,687	20	2,687	10	2,67
10	5,26	14	5,31	30	5,32	11	2,614	8	2,618	5	2,62
20	4,94	20	4,97			10	2,548			5	2,508
100	4,82	100	4,82			10	2,518	6	2,523		
15	4,58	14	4,62	30	4,68	10	2,467	8	2,741		
7	4,49			20	4,48	9	2,394	8	2,402		
15	4,37	14	4,40			3	2,361			10	2,36
48	4,29	35	4,32	20	4,31	5	2,300	10	2,304		
66	4,23			30	4,20	7	2,280	14	2,284		
35	4,16	20	4,18			6	2,229				
42	4,11	30	4,12	30	4,01	8	2,192	20	2,208		
33	3,965	20	3,97			10	2,181			5	2,165
13	3,890			10	3,88	3	2,116			5	2,101
						13	2,074	10	2,086	20	2,063
						5	1,8923				
						7	1,8711	16	1,869		

Примечание. Режим съёмки: Дрон-2,  $SiK\alpha$ , 35 кВ, 20 мА, 400/5, 2°/мин. Аналитик Л. П. Вергасова (СПбГУ, Санкт-Петербург).

матического облика бледно-жёлтого цвета с зеленоватым оттенком и шелковистым блеском, покрывающего поверхность субстрата «мохообразным ковром». Температура образования была менее 100° С. Являются продуктом, выкристаллизовавшимся на поверхности прогретого участка Донного фумарольного поля при конденсации вулканических газов. Отложения водных сульфатов породообразующих элементов в значительных количествах установлены здесь не впервые [9].

#### Физико-химические исследования

Пробы Тол.-102/76 и М-998/08 были изучены с использованием рентгенографии поликристаллов, химического анализа методом водной и слабо-кис-

лой вытяжки, дифференциально-термического анализа [4] и метода инфракрасной спектроскопии.

По данным рентгеновских исследований проба Тол-102 представляет собой смесь минералов, разделение которых не представлялось возможным. В работе [4] в пробе предварительно было диагностировано промежуточное соединение ряда галотрихит-пиккерингит — железистый пиккерингит. Приведена предполагаемая формула, рассчитанная по данным химических исследований. Полученные новые данные при более детальной расшифровке рентгенофазового анализа (съёмка с эталоном Ge, табл. 1) свидетельствуют о присутствии в пробе также минерала группы копиапита. По данным химического анализа, в связи с наличием Са, очень вероятно незначительная примесь ангидрита (по па-

Таблица 2. Химический состав образцов, масс. %

Компоненты	М-996/08	Тол-102/76
CaO	0,00	1,43
MgO	1,11	4,18
FeO	6,07	1,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	5,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,44	9,34
SO <sub>3</sub>	40,83	42,36
Нераст. остаток	не определялся	0,45
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	24	16,64
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	не определялся	16,65
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> расч.	[10, 65]	
Прочие	3,80	2,48
Сумма	100,00	99,29

Примечание. М-996/08 — анализ водной вытяжки (рН 3,86; в нерастворимом остатке изменённый пепел). Прочие: NH<sub>3</sub> 0,36; Na<sub>2</sub>O 0,57; SiO<sub>2</sub> 2,87. Тол-102/76 — анализ слабо-кислой вытяжки (5%). Прочие: NH<sub>3</sub> 0,32; Na<sub>2</sub>O 1,22; K<sub>2</sub>O 0,49. Аналитики С. В. Сергеева и В. В. Дунин-Барковская (АЦ ИВиС ДВО РАН).

рагенезису). Незначительная примесь алуногена подтверждается несколькими рефлексами на дифрактограмме. Таким образом, минеральный состав пробы Тол-102 можно представить следующим образом — ведущим минералом пробы является пиккерингит, конечный член изоморфного ряда галотрихит-пиккерингит, второстепенным — алюмокопиапит [10, 11], возможно феррикопиапит (линия  $d/n$  18,4 [11], карточка 29–714). Расчётная формула ведущего минерала по данным химического анализа слабо-кислой вытяжки пробы Тол-102 (табл. 2) в пределах погрешности анализа имеет вид —  $Mg_{1,09}Al_{1,92}(SO_4)_4 \cdot 15H_2O$ . Содержание воды заметно меньше известных данных, что отмечается для большинства анализов, приведённых в справочнике [6]. Всё железо в анализе, исходя из уточнённых рентгеновских данных, наиболее вероятно входит в состав алюмокопиапита.

Идентификация вещества пробы М-996/08 проведена также с использованием рентгенографии и химического анализа. На дебаеграмме большинство линий межплоскостных расстояний принадлежат минералу, линии которого — ( $d/n(I)$ ): 15,9(7); 10,4(14); 9,6(9); 7,9(9); 6,0(17); 4,8(89); 4,3(49); 3,49(100) относятся к основным характеристическим линиям минералов изоморфного ряда галотрихит-пиккерингит. Окончательная диагностика проведена по преобладанию среди катионов, помимо алюминия, Fe<sup>2+</sup> (см. табл. 2). Присутствие магния свидетельствует, что ведущий минерал имеет промежуточный состав, но близкий к другому конечному члену ряда — галотрихиту. Расчётная формула по данным химического анализа методом водной вытяжки имеет вид  $(Fe^{2+}_{0,67}Mg_{0,22})_{\Sigma 0,89}Al_{2,07}(SO_4)_{4,0} \cdot 15H_2O$ , в котором отношение Fe<sup>2+</sup> : Mg = 3. Содержание воды в анализе меньше по сравнению с известными дан-

ными [6]. В виде незначительной примеси в пробе присутствуют минералы алуноген ( $d/n(I)$  : 13,3(5); 4,5(16); 3,62(13); 3,33(15); 3,05(22)) и гипс, отделение которых не представлялось возможным. Их присутствие не противоречит результатам исследований.

Вышеуказанные образцы минеральных новообразований были проанализированы методом инфракрасной спектроскопии (анализ спектров поглощения снятых в средней области инфракрасного диапазона). Инфракрасные (ИК) спектры регистрировались на спектрофотометре IRAffinity-1 с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu, с использованием прессования таблетки образца со спектрально чистым KBr. В табл. 3 приведены значения частот колебаний исследуемых образцов. Идентификация полос поглощения проводилась методом характеристических частот по корреляционным таблицам [8, 1], и были отнесены к сульфатам (ионной группы — SO<sub>4</sub>) 1250–1000; 650–610; 450 см<sup>-1</sup>.

Основные колебания расположены в интервале высокочастотной области спектра 1050–1200 см<sup>-1</sup> эти полосы поглощения относятся к валентным колебаниям S-O-связи, которые подтверждаются присутствием в низкочастотной области 600–670 см<sup>-1</sup> S-O-связи деформационного колебания [1]. На спектрах 1 и 2 (рис. 2) самая интенсивная полоса имеет расщепления, что может свидетельствовать о различной степени деформации тетраэдра SO<sub>4</sub> в кристаллах сульфатов [8]. Интенсивные полосы поглощения на спектрах в областях частот 1600–1700 см<sup>-1</sup> отнесены к деформационным колебаниям Н-О-Н связи, а в области 3000–3600 см<sup>-1</sup> — к валентным колебаниям Н-О-Н связи кристаллизационной воды в минералах, что характерно для водосодержащих сульфатов. Сравнение ИК-спектров исследуемых природных образцов со спектрами индивидуальных соединений (галотрихит, пиккерингит, копиапит, алуноген, гипс), показало, что образцы состоят преимущественно из минералов изоморфного ряда галотрихит-пиккерингит и близки к эталонным ИК-спектрам минералов этого ряда [3, 8, 12]. Переменный состав изученных минералов и специфика химизма, определяемая простой схемой изовалентного изоморфизма Mg<sup>2+</sup> → Fe<sup>2+</sup>, не приводят к значительному изменению вида спектра. На общий вид спектра не повлияли также особенности агрегатного состояния и различные условия образования минералов изоморфного ряда галотрихит-пиккерингит.

## Вывод

Комплексом взаимоконтролирующих методов изучены минералы изоморфного ряда галотрихит-пиккерингит из продуктов фумарольной деятельности Новых Толбачинских вулканов и в. Мутновский. Полученные результаты могут быть использованы при идентификации минералов промежуточного состава ряда соединений с общей формулой  $(Mg, Fe^{2+})(Al, Fe^{3+})_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ . Опыт показал перспективным применение экспрессного определения состава минералов в продуктах фума-

Таблица 3. Положение полос поглощения на ИК-спектрах проб новообразований (Тол-102/76 и М-996/08).

Образцы	Волновые числа (см <sup>-1</sup> )
Тол.-102/76	448; 480; 601; 623; 675; 950; 1000; 1087; 1111; 1140; 1660; 2530; 3000; 3200; 3400; 3560
М-996/08	432; 480; 602; 625; 694; 957; 1000; 1080; 1119; 1650; 2550; 3000; 3260; 3400; 3600

Аналитик М. А. Назарова (АЦ ИВиС ДВО РАН).

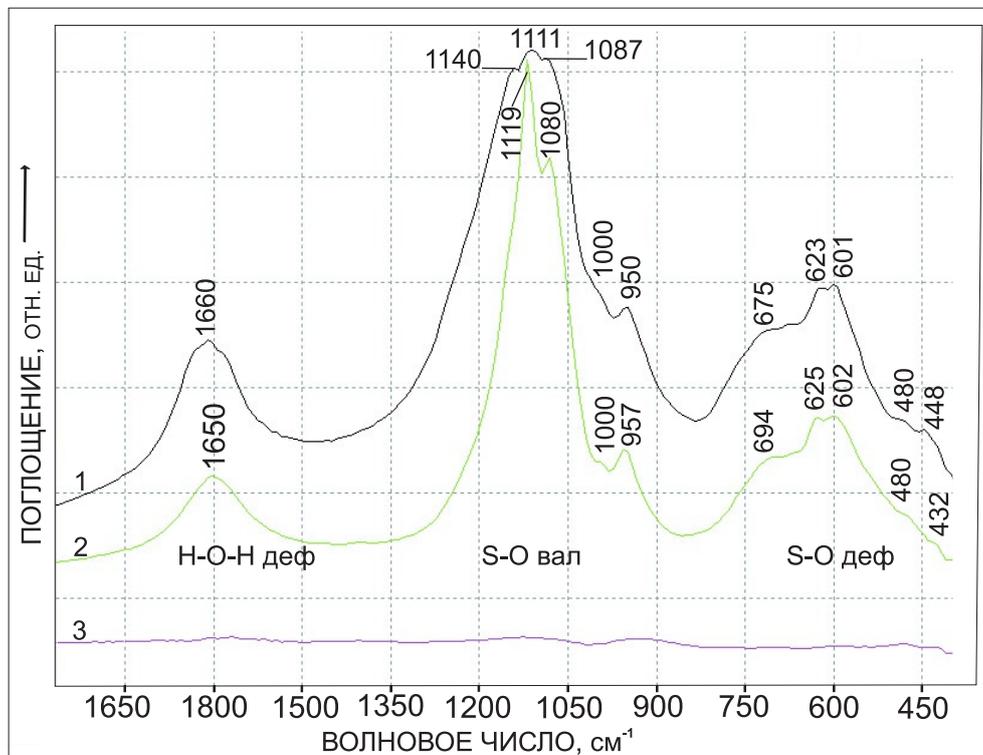


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов. 1 – проба Тол-102/76 2 – проба М-996/08, 3 – КВг, используемый при пробоподготовке.

рольной деятельности вулканов с использованием физических методов исследований (рентгенографии, ИК-спектроскопии) дополняющих, а в ряде случаев заменяющих сложную и трудоёмкую диагностику методом химического анализа.

#### Список литературы

1. Баранов В.Ф., Гончаров Г.Н., Зорина М.Л. Современные физические методы в геохимии. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1990. 391 с.
2. Большое трещинное Толбачинское извержение. Камчатка, 1975–1976 / под ред. Федотова С. А.. М.: Наука, 1984. 637 с.
3. Болдырев А.И. Инфракрасная спектроскопия минералов. М.: Недра, 1976. 199 с.
4. Вергасова Л.П., Степанова Е.Л., Филатов С.К. Маловодная железистая разновидность пиккерингита вулканогенно-эксгальационного происхождения. Материалы XIУ Международного совещания по рентгенографии минералов. г. Санкт-Петербург. 21–24 июня 1999. С. 160.
5. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Дунин-Барковская В.В. Постэруптивная деятельность Первого конуса БТТИ и современное вулканогенное формирование бокситов // Вулканология и сейсмология. 2007. №2. С. 55–77.
6. Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. 1953. Т.II. Полутом 1. ИЛ. С. 773
7. Селянгин О.Б. К вулканам Мутновский и Горелый: Вулканологический путеводитель. — Петропавловск-Камчатский: Холд. комп. «Новая книга», 2009. 108 с.
8. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 175 с.
9. Серафимова Е.К. Особенности химического состава фумарольных газов Мутновского вулкана // Бюллетень вулканологических станций. 1966 г. № 42. С. 56 – 65.
10. Хлыбов В.В., Симакова Ю.С. Гипергенная сульфатная минерализация на келловейских глинах реки Ухтым (Западное Притиманье) // Вестник, июнь, 2005. №6. 9–11.
11. Mineral powder diffraction file: data book // compiled by the JCPDS – International Centre for Diffraction Data in cooperation with the American Ceramic Society... [et al.]. Swarthmore, PA, U.S.A. (1601 Park La., Swarthmore 19 081): International Centre for Diffraction Data, 1986. 1396 p.
12. Moenke H. Mineral spektren, tt. I, II. 1966.