

## Минералы супергруппы алунита Опалитового месторождения (о. Парамушир)

**Бойкова И.А.**

### Minerals of the alunite group of Opalite deposit (Paramushir Island)

**Boykova I.A.**

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;*

*e-mail: bira06@yandex.ru*

Изученный алунит представляет собой смесь К-Na-натроалунита. Электронно-зондовым микроанализом установлен крандолиит  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$  – гидратированный алюмофосфат кальция из группы плюмбогумита и вудхусит  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  из группы беданита надгруппы алунита с постоянными примесями Sr, Ba, Ce и др.

Аргиллитовые изменения, вызванные гидротермальной активностью в верховьях р. Юрьева (Опалитовое месторождение о. Парамушир), включают сульфатсодержащие и алюмосиликатные минералы гидротермальных изменений. Эти изменения обычно содержат минералы супергруппы алунита и алюмофосфат-силикатные (АФС) минералы с общей формулой  $\text{DG}_3(\text{TO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ , где D – крупные катионы (K, Na, Ag,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_3\text{O}$ , Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, La, Ce, Nd) с координационным числом больше или равно 9, место G занято катионами в октаэдрической координации (Al, Fe, Cu, Zn) и Т-место – S, P, As в тетраэдрической координации. Позицию D в минералах АФС занимают двухвалентные катионы, тогда как Т-место занимает один фосфат и один сульфат-анион [6].

Первые результаты исследований распределения, химического состава и условий образования алунитов гидротермально измененной зоны Опалитового месторождения серы приведены в работах С.И. Набоко, Е.П. Рябичкиной, С.С. Сидорова и др. [3].

Аргиллизации подвержены лавы андезитового состава и их туфы. При взаимодействии с высокотемпературными (42.0-85.5 °С), высокоминерализованными (до 14 г/л), ультракислыми (рН <2) водами породы обесцвечены и, при сохранении первоначальной структуры, полностью преобразованы в опал-алунитовую массу с серой [2]. Общая площадь измененных пород составляет более 15 км<sup>2</sup> при видимой мощности порядка 250 м. Содержание алунита в породе колеблется от 25 до 80 %. Максимальные концентрации обнаружены в кварц-алунитовых породах в зоне интенсивного фракционирования (рис. 1).

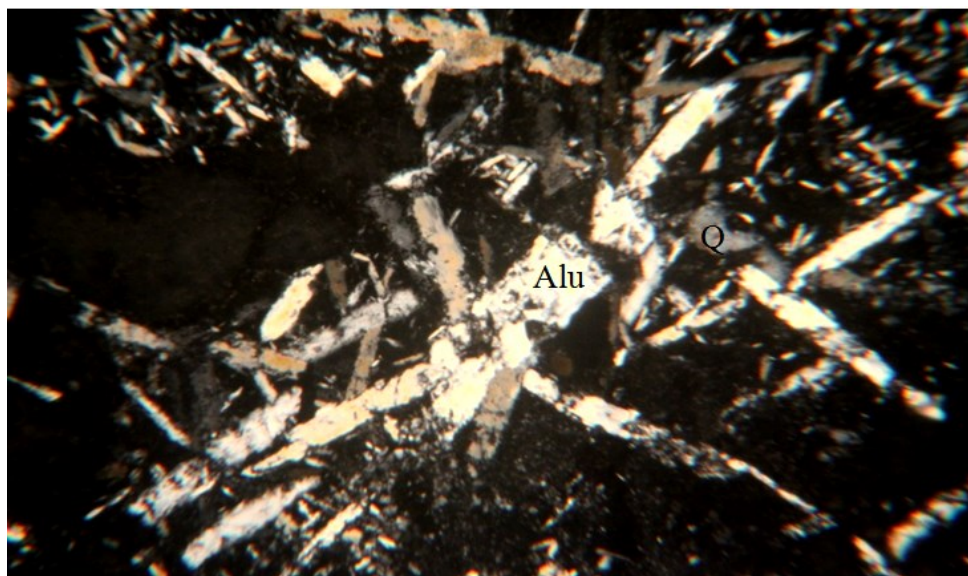


Рис. 1. Алунит (Alu) в ассоциации с кварцем (Q).

Алунит замещает кристаллы плагиоклаза, развивается по основной массе породы, заполняя трещинки и поры в виде тонкозернистых, шестоватых, волокнистых, таблитчатых агрегатов с совершенной спайностью по {0001}. Оптически одноосный, положительный с заметным рельефом, прямым погасанием и отрицательным удлинением относительно спайности. Минерал обычно ассоциируется с опалом, кварцем, каолинитом, лейкоксеном, рутилом и пиритом.

Алунит представляет собой смесь К-На-натроалунита, с соотношением Na/K, варьирующим от 5.5 до 6.3, и соотношением K/Na – от 5.7 до 6.5 (табл. 1).

Таблица 1. Электронно-зондовый микроанализ К-На-натроалунита (масс. %)

Спектр	Название минерала	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	Сумма
68	алунит	-	36.72	2.15	1.27	8.61	-	40.54	89.29
69	На-алунит	-	37.23	6.94	0.34	0.70	0.19	42.23	87.62
70	алунит	-	36.59	2.76	-	8.53	-	40.32	88.21
71	На-алунит	-	37	6.89	-	1.30	0.51	41.77	87.47
72	кварц	98.46	-	-	-	-	-	-	98.46
73	опал	85.36	7.94	-	-	-	-	-	93.30
Кристаллохимическая формула К-На-натроалунитов									
68	$\text{Na}_{0.15}\text{K}_{0.41}\text{Al}_{1.61}\text{P}_{0.04}\text{S}_{1.13}\text{O}_8\text{OH}_{2.66}$								
69	$\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.03}\text{Ca}_{0.01}\text{Al}_{1.52}\text{P}_{0.01}\text{S}_{1.10}\text{O}_7\text{OH}_{2.86}$								
70	$\text{Na}_{0.19}\text{K}_{0.39}\text{Al}_{1.54}\text{S}_{1.08}\text{O}_7\text{OH}_{2.80}$								
71	$\text{Na}_{0.46}\text{K}_{0.06}\text{Ca}_{0.02}\text{Al}_{1.50}\text{S}_{1.08}\text{O}_7\text{OH}_{2.88}$								

Примечание. Аналитик Т.М. Философова (ИВиС ДВО РАН). Кристаллохимические формулы рассчитаны на сумму катионов, равную 6.

Систематические изменения соотношения Na/K от центра к периферии кристаллов наблюдаются на рис. 2. Рисунок демонстрирует полный твердый раствор между натроалунитом  $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и алунитом  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .

Вариации состава кристаллов алунитового твердого раствора указывают на наличие изменения физико-химических условий во время роста. Об этом говорит степень обогащения калием при снижении температуры.

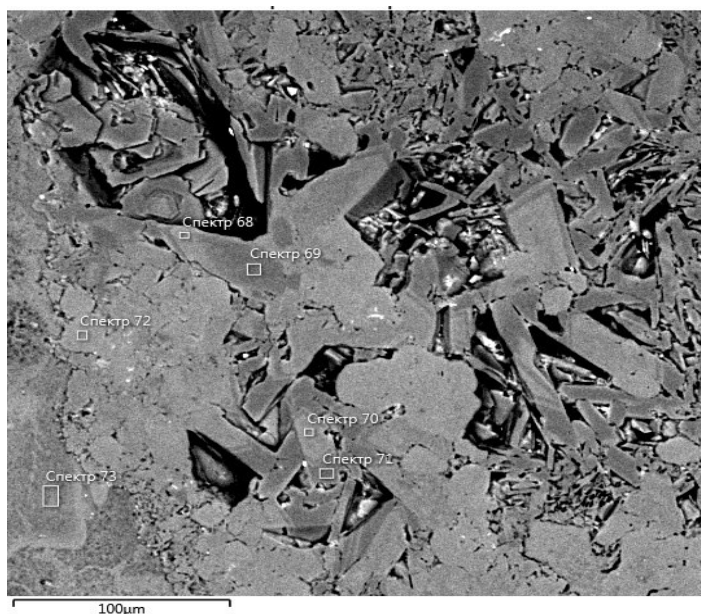


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение зональности состава алунита.

Спектр 68 – алунит, спектр 69 – натроалунит, спектр 70 – алунит, спектр 71 – натроалунит, спектр 72 – кварц, спектр 73 – опал.

Фото Т.М. Философовой, ИВиС ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский).

Микрозондовым анализом в изучаемых образцах установлен крандолиит  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$  – гидратированный алюмофосфат кальция из группы плюмбогумиита и вудхусит  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  из группы беданита надгруппы

алунита (рис. 3). Известно, что эти минералы включают в свою решетку большое количество химических элементов и образуют сложные ряды твердых растворов, которые контролируют физико-химические условия их образования [4].

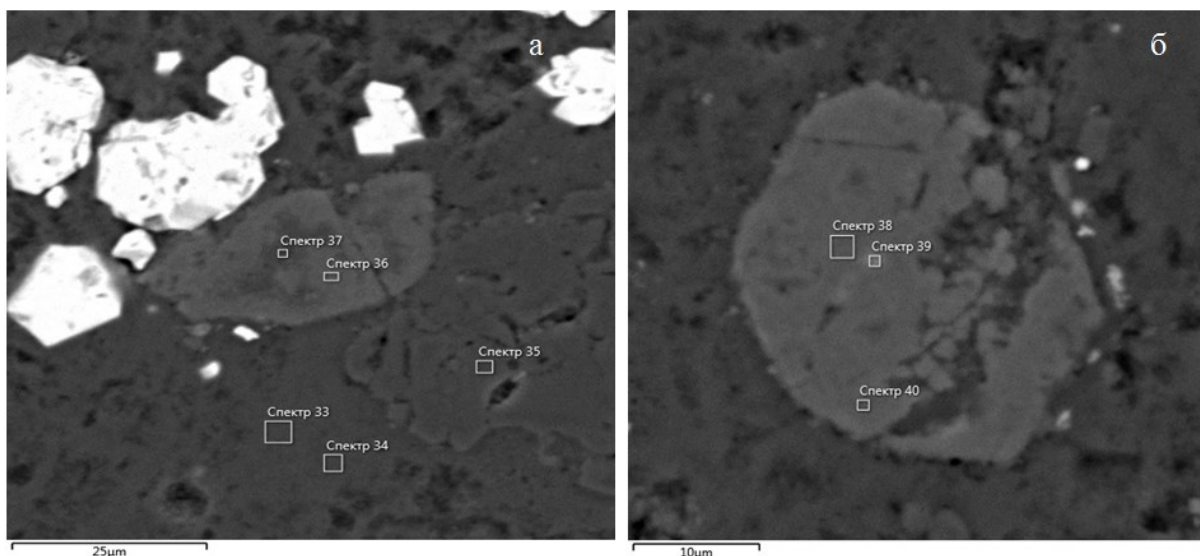


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности пробы опал-алунитовой породы: а) спектр 33 – опал, спектр 34 – опал, спектр 35 – алунит, спектр 36 – вудхуасит, спектр 37 – алунит; б) спектр 38 – крандолиит, спектр 39 – крандолиит, спектр 40 – вудхуасит. Фото Т.М. Философовой, ИВиС ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский).

Микрозондовый анализ минералов АФС (табл. 2) показывает переменный состав, что указывает на обогащение Sr, Ba, Ca, PЗЭ и Р. Эти элементы типичны для магмо-гидротермальных алунитов [5]. Замещение  $\text{Na}^+$  на  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  компенсируется заменой двухвалентного  $\text{SO}_4$  на трехвалентный  $\text{PO}_4$ . Вероятно, основным источником Р является апатит. Насколько нам известно, это первая находка таких составов в опал-алунитовых породах Опалитового месторождения.

Таблица 2. Электронно-зондовый микроанализ АФС (масс. %)

Спектр	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	TiO	FeO <sub>2</sub>	SrO	BaO	CeO <sub>2</sub>	Сумма
33	89.6	5.39											94.99
34	90.69	6.23							0.46				97.38
35	1.77	34.44			10.56		38.59						85.37
36		33.55	0.36	22.09	0.47	9.87	12.57	0.22	0.32	3.18		0.86	83.49
37		34.2	1.51	2.15	8.11	1.03	36.19		0.42				83.6
38		33.37		22.36	0.48	9.95	10.41				0.81	0.87	78.252
39		33.43		24.54		9.37	8.04					1.98	77.36
40	1.03	33.15		21.89	0.55	9.38	12.15			2.52		1.11	81.78
Кристаллохимическая формула АФС													
36	$\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.33}\text{Ce}_{0.01}\text{Sr}_{0.06}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{1.24}\text{P}_{0.58}\text{S}_{0.29}\text{O}_6\text{OH}_{3.44}$												
37	$\text{Na}_{0.09}\text{K}_{0.32}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Al}_{1.25}\text{P}_{0.06}\text{S}_{0.84}\text{O}_6\text{OH}_{3.39}$												
38	$\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.29}\text{Ba}_{0.01}\text{Ce}_{0.02}\text{Al}_{1.06}\text{P}_{0.51}\text{S}_{0.21}\text{O}_6\text{OH}_{3.91}$												
39	$\text{Ca}_{0.26}\text{Al}_{1.03}\text{P}_{0.54}\text{Ce}_{0.07}\text{S}_{0.16}\text{O}_6\text{OH}_{3.94}$												
40	$\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.30}\text{Sr}_{0.04}\text{Ce}_{0.02}\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{0.03}\text{P}_{0.55}\text{S}_{0.27}\text{O}_6\text{OH}_{3.62}$												

Примечание: аналитик Т.М. Философова (ИВиС ДВО РАН). Кристаллохимические формулы рассчитаны на сумму катионов, равную 6.

Минералы АФС характеризуются концентрированием алюминия и выщелачиванием калия и натрия. Факторами появления дефицита щелочей можно считать: 1) высокую концентрацию в растворе водородных ионов (низкий pH), участвующих в образовании оксония либо непосредственно входящих в решетку алунита; 2) низкую концентрацию щелочей при высоких концентрациях алюминия и

сульфата в растворе; 3) низкую температуру алуниобразования, поскольку недонасыщенный щелочами алуниит образуется в близповерхностных и гипергенных условиях и быстро теряет дополнительную воду при нагревании [1].

Обнаружение АФС в толще аргиллизированных пород Опалитового месторождения определяет место их локализации. Дальнейшее изучение пространственного распределения фосфатов и Са минералов надгруппы алуниита позволят рассматривать их как индикаторы окислительно-восстановительных и рН-палеоусловий, ответственных за развитие фронтов в процессе гидротермальных процессов, и, следовательно, как потенциальный инструмент для разведки полезных ископаемых.

### **Список литературы**

1. *Вдовец А.З.* Химический состав алунитового кварцита: особенности и генетическое значение // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62. № 2. С. 151-177.
2. *Калачева Е.Г., Котенко Т.А.* Химический состав вод и условия формирования Верхне-Юрьевских термальных источников (о. Парамушир, Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 2. Вып. 22. С. 55-68.
3. *Набоко С.И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.
4. *Попова В.И., Попов В.А., Клочков И.А. и др.* Редкие фосфаты Прип. Урала (лазулит, скорцалит, аугелит, сванбергит, крандаллит, бирюза) // Уральский минералогический сборник. 1993. № 2. С. 62-77.
5. *Dill H.G., Bosse H.-R., Henning K.-H. et al.* Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru // Mineralium Deposita. 1997. № 32. P. 149-163.
6. *Jambor J.L.* Nomenclature of the alunite supergroup // The Canadian Mineralogist. 1999. № 37. P. 1323-1341.