

УДК 553.252

## ХЛОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ В ПРОДУКТАХ ФУМАРОЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АВАЧИНСКОГО ВУЛКАНА (2013-14 гг.)

*Плутахина Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Малик Н.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга*

<sup>2</sup>*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
г. Петропавловск-Камчатский*

*Научный руководитель: к.г.-м.н. Округин В.М.*

Хлор - один из основных химических элементов, входящих в состав фумарольных газов. В статье приводятся новые данные о концентрациях хлора, соотношений S/Cl в газовой фазе, формах его нахождения в продуктах взаимодействия в системе газ-порода (возгоны) и отложениях, образующихся на стенках кварцевых трубок при прохождении фумарольных газов, полученные при исследованиях, проводимых на Авачинском вулкане в 2013-2014 гг.

*Ключевые слова: хлор, фумаролы, возгоны, сублиматы, Авачинский вулкан, галит, тенардит..*

### ВВЕДЕНИЕ

Авачинский вулкан – один из самых активных и доступных для изучения вулканов Камчатки [1,4,7,82]. Со времени последнего фреатического извержения (активизации) в 2001 году он находится в стадии постоянной фумарольной деятельности [5].

На вершине Авачинского вулкана располагаются многочисленные фумаролы температуры, которых меняются от 90<sup>0</sup>С до 670<sup>0</sup>С. В составе газов и конденсатов обнаружены значительные количества различных химических элементов и их соединений [4,5]. При взаимодействии фумарольных газов с породами, слагающими стенки кратера и лавовую пробку, возникшую при эксплозивно-эффузивном извержении 1991 года, образуются многочисленные минеральные новообразования, получившие название - возгоны [9]. В газовой фазе переносятся разнообразные вещества, которые оседая на стенках кварцевых трубок формируют так называемые сублиматы (искусственные соединения). Состав минеральных ассоциаций возгонов и сублиматов зависит от следующих факторов:- состояния вулкана, его питающих систем, их связей с магматическими очагами; степени разбавления флюидов компонентами атмосферы и метеорными водами; -

температуры (геохимического барьера); - геохимической специализации "материнских" магматических расплавов, их ассимиляции на путях подъема к дневной поверхности [10,11].

Хлор – один из основных лигандов, входящих в состав магматического вещества. Он, в отличие от соединений серы, относительно хорошо растворим в расплаве. Считается, что основным источником хлора фумарольных газов - магматический флюид, отделяющийся от магмы на различных этапах эволюции вулкана [2,6].

Хлор постоянно присутствует в составе фумарольных газов областей современного вулканизма, различны только его концентрации и формы нахождения. Наиболее устойчивой формой хлора считается  $Cl_2$ . Известны в природе многочисленные соли хлора (в первую очередь хлориды) с металлами ( $MeCl_x$ ). Во время реакций в системах "газ-порода" и "вода-порода" образуется  $HCl$ , способствующая выщелачиванию вмещающих пород [2].

Одной из особенностей хлора считается его способность накапливать на геохимических барьерах такие щелочные элементы как Na, K с образованием галита  $NaCl$  и сильвина  $KCl$ .

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Авачинский вулкан высотой 2751 м – один из самых активных вулканов Камчатки. Это вулкан типа Сомма-Везувий, состоящий (рис. 1) из соммы поздне-плейстоценового возраста и современного Молодого конуса, становление которого началось около 3800 лет назад [7, 8]. В геологическом строении вулкана преимущественным развитием пользуются лавы и пирокласты от андезитов до базальтов..

За историческое время достоверно известно о 14 его извержениях (1737, 1772, 1779, 1827, 1851-55, 1878, 1881, 1894-95, 1901, 1909, 1926-27, 1938, 1945, 1991) [1,9]. Нынешний облик привершинной части вулкана сформировали извержение 1991 и 2001 годов. Во время эффузивно-эксплозивного извержения 1991 кратер заполнила андезибазальтовая лава, часть которой спустилась к основанию вулкана. а другая образовала свое-

образную пробку [1]. В 2001 году произошло образование трещины в лавовой пробке, сопровождавшееся серией фреатических взрывов [7, 8,9]. В настоящее время фумарольная деятельность вулкане сосредоточена на Серном гребне и местах пересечения трещины с бровкой кратера (Восточное фумарольное поле и Западная фумарола).

### ЦЕЛИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью исследования стало комплексное минералого-геохимическое изучение фумарольных образований Авачинского вулкана для оценки воздействия на окружающую среду и прогноза возможной активизации вулкана.

К главным задачам отнесены: - изучение форм нахождения химических элементов в минеральных ассоциациях фумарол; - обнаружение и характеристика токсичных, опасных для человека химических соединений и их концентраций.

В течение полевых сезонов 2013-14 гг. были проведены режимные работы; - минералогическое картирование, сопровождавшееся опробованием фумарольных новообразований; - отбор конденсатов вулканических газов; - установка кварцевых трубок для сублимации газов.

Экспериментальное изучение фумарольных газов (с помощью сублимации в кварцевых трубках) позволило более полно охарактеризовать их химический состав, так как сублимация в трубках проходила от 6 до 9 месяцев. Сублиматы трубки отражают, до некоторой степени, все новообразованные минеральные фазы, неизменённые внешними условиями [3,10,11]. Представительные образцы и монофракции минералов были изучены по методике, разработанной в лаборатории вулканогенного рудообразования ИВиС ДВО РАН. Это комплекс методов, включающий классическую минералогию и минераграфию (Discovery V.12 Carl Zeiss), XRF (S4 Pioneer фирмы "Bruker"), XRD (XRD-7000 MAXima Shimadzu), ICP-MS, ICP-AES (АСИЦ ИПТМ РАН, г. Черноголовка), SEM (Vega 3 Tescan).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одним из главных результатов исследований стала диагностика новых минералов (а их оказалось более 15), участвующих в строении возгонов Авачинского вулкана (табл. 1).

Таблица 1. Минеральные фазы возгонов и сублиматов Авачинского вулкана

Название	Формула	Возгоны	Сублиматы
<b>Самородная сера</b>	<b>S</b>	+	
$\alpha$ -кристобалит	SiO <sub>2</sub>	+	
Касситерит	SnO <sub>2</sub>		+
<b>Гематит</b>	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	+	+
Магнетит	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+	
Re-содержащие фазы*	KReO <sub>4</sub> (?)	+	+
<b>Опал</b>	<b>SiO<sub>2</sub>*nH<sub>2</sub>O</b>	+	
Лимонит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *nH <sub>2</sub> O	+	
<b>Галенит</b>	<b>PbS</b>		+
<b>Сфалерит-гринокит</b>	<b>(Zn,Cd)S</b>		+
Висмутин	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		+
<b>Реальгар</b>	<b>AsS</b>	+	+
Пирит (марказит)	FeS <sub>2</sub>	+	+
Халькопирит	CuFeS	+	+
<b>Тенардит-арканит</b>	<b>(K,Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	+	+
Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>	+	+
<b>Англезит</b>	<b>PbSO<sub>4</sub></b>	+	+
Барит	BaSO <sub>4</sub>	+	+
Годовикит	NH <sub>4</sub> (Al,Fe)*(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+	
Гипс	CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	+	
Алуноген	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *17H <sub>2</sub> O	+	
Алунит	KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	+	
Натроалунит	NaAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	+	
Хадемит	Al(SO <sub>4</sub> )F*5H <sub>2</sub> O	+	
Эпсомит	MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	+	
Халькантит	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	+	
Галотрихит-пикеренгит	(Fe,Mg)Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )*22H <sub>2</sub> O	+	
<b>Галит</b>	<b>NaCl</b>	+	+
<b>Сильвин</b>	<b>KCl</b>	+	+
Чаллоколлоит*	KPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>		+
Котунит*	PbCl <sub>2</sub>		+
Йодид таллия*	TlI	+	+
Йодид таллия и свинца*	Pb <sub>2</sub> TlI <sub>5</sub>		+
Ферберит*	FeWO <sub>4</sub>		+
Сассолин	B(OH) <sub>3</sub>	+	

Примечание: жирным шрифтом выделены наиболее распространённые минеральные фазы; \* - новые для Авачинского вулкана минеральные фазы.

После определения основных минеральных фаз классическими минералогическими методами и XRD, были взяты контрольные валовые навески для изучения химического состава с помощью рентгенфлуоресцентного анализа (XRF, табл. 2, ).

Таблица 2. Содержания петрогенных оксидов(в % вес) и некоторых химических элементов (ppm) по данным XRF

Петрогенные оксиды	Возгоны	Сублиматы	Химические элементы	Возгоны	Сублиматы
SiO <sub>2</sub>	75,4	23,9	Na	0.0995	7.0000
TiO <sub>2</sub>	0,164	0,0404	<b>Cl</b>	<b>0.4920</b>	<b>5.3500</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	2,1	K	0.1730	14.4000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01	<0,01	<b>As</b>	<b>3.7000</b>	<b>2.6500</b>
FeO	0,64	3,01	<b>Se</b>	<b>0.2380</b>	<b>0.1770</b>
MnO	0,0172	0,0210	Rb	-	0.3130
CaO	0,15	0,198	Mo	-	0.1200
MgO	0,075	<0,01	<b>Cd</b>	-	<b>0.3730</b>
Na <sub>2</sub> O	0,814	13,40	<b>In</b>	-	<b>0.1150</b>
K <sub>2</sub> O	0,118	9,11	Sn	-	0.9170
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,038	0,079	<b>Te</b>	<b>0.1280</b>	<b>0.0835</b>
nnn	9,46	9,28	<b>I</b>	<b>0.1100</b>	<b>0.0900</b>
Sum	88,92	61,14	Cs	-	0.0890
S	1,22	29,1	<i>W</i>	-	0.0004
			<b>Re</b>	-	<b>0.1010</b>
			<b>Tl</b>	<b>0.0160</b>	<b>0.0319</b>
			<b>Pb</b>	<b>0.0186</b>	<b>0.1030</b>
			Bi	-	6.2500

Примечание: жирным курсивом выделены химические элементы, заслуживающие особого внимания.

Минеральные фазы хлора наряду сульфатами и сульфидами, относятся к наиболее распространённым. Они обнаружены как в возгонах, так и в сублиматах.

Наиболее распространённые минералы хлора - хлориды натрия (галит) и калия (сильвин). Они образуют в возгонах светлые до белесых и агрегаты игольчатых кристаллов (сильвин), отлагающиеся на стенках пор в шлаке и фумарольных корках. При увеличении  $\times 120$  видны крупные кубообразные формы (галит), осложняющие строение игольчатых образований (рис.1).

В сублиматах из высокотемпературной части экспериментальной кварцевой трубки ( $T \sim 550-575^\circ\text{C}$ ) галит и сильвин слагают образуют агре-

гаты, аналогичные обнаруженным в возгонах. В средне- и низкотемпературных частях трубки встречены отдельные иголки сильвина, размером до 30 мкм, и кубообразные кристаллы галита в ассоциации с тенардит-арканитом. Присутствие хлора установлено при изучении с помощью SEM тенардит-арканитовой. Возможно это обусловлено тонкими срастаниями кристаллов тенардит-арканита с галитом. В низкотемпературной части трубки (~300-250°C) галит и сильвин установлены в виде единичных кристаллов на реальгаровой подложке.

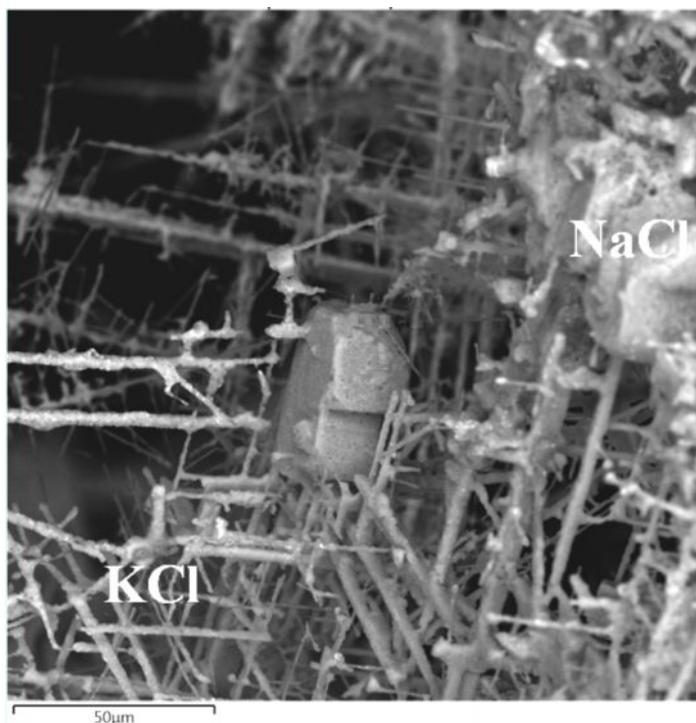


Рис. 1. Скелетообразные агрегаты игольчатых кристаллов сильвина с кубообразными формами галита.

Сильвин и арканит, по данным SEM содержат до 3-4 % Rb, что подтверждено результатами XRF и ICP.

Котунит и чаллаколлоит диагностированы в сублиматах трубки, где ассоциируются с тенардит-арканитом, галитом, гематитом, гринокит-сфалеритом (рис. 2). Формы выделения – микрокристаллы, их агрегаты - своеобразный "войлок" с размерами до 10-30 мкм.

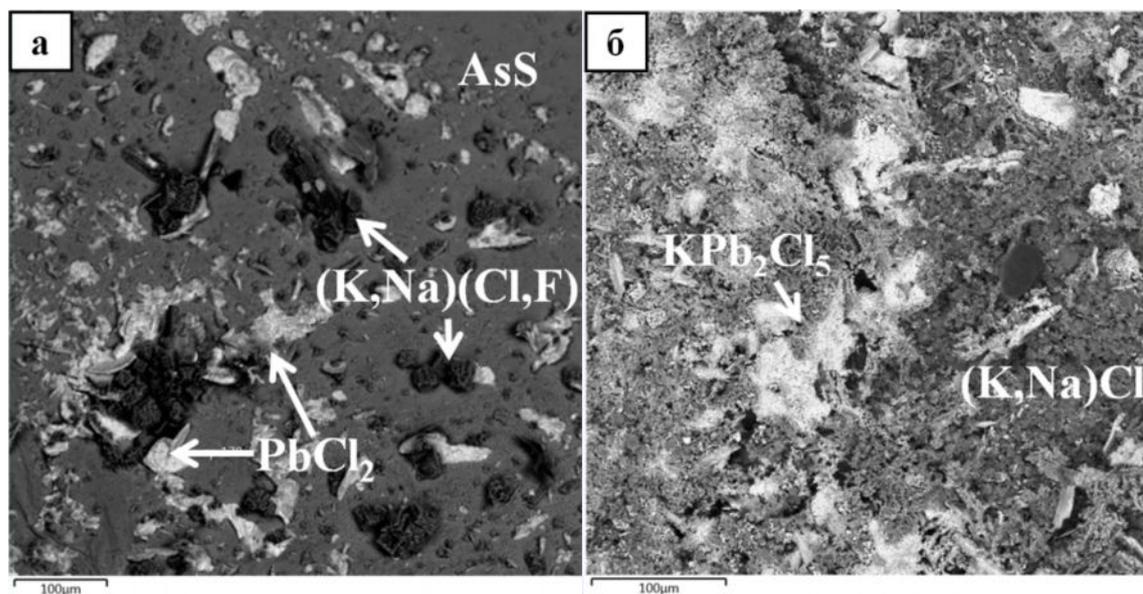


Рис. 2. «Пористые» агрегаты микрокристаллов котунита в ассоциации с галитом и сильвинном на матрице реальгара (а); микрокристаллы чаллоколлоита в сростаниях с галитом и сильвинном на арканитовой подложке (б).

Замечено, что среди сублиматов на участке трубки  $\geq 350^{\circ}\text{C}$  количество хлоридов резко уменьшается и они сменяются йодидами таллия и таллия со свинцом.

## ВЫВОДЫ

1. Резко расширен спектр минеральных форм хлора. Кроме ранее известного галита ( $\text{NaCl}$ ), появились сильвин ( $\text{KCl}$ ), котунит ( $\text{PbCl}_2$ ), чаллоколлоит ( $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ );
2. показано, что большинство кристаллов различных минеральных фаз сублиматов независимо от температур образования несет на своих гранях наноагрегаты хлоридов. Возможно, это обусловлено неравновесным состоянием системы или увеличением концентраций хлора в фумарольных газах на заключительных стадиях минералообразования;
3. при изучении состава фумарольных газов выявлены значительные вариации соотношения  $\text{S}\backslash\text{Cl}$  (3-11),  $\text{S}\backslash\text{F}$  (46-17,1) при заметном возрастании их температуры (от  $350^{\circ}$ - $400^{\circ}$  до  $630$ - $670^{\circ}$  C) [5].

Полученные результаты свидетельствуют о возрастающей активности Авачинского вулкана, которая может привести к взрывному извержению в течение 2015-2020 гг.

Авторы выражают благодарность Ящуку В.В., Пономареву Б.К., Биченко А.Н., Муравьеву Я.Д., Ананьеву В.В., Куликову В.В., Куликовой Р.Н., Лунькову В.Ф., Платонову А.А., Кудаевой Ш.С., Зобенько О.А., Яблоковой Д.А., Округиной А.М., Карташевой Е.В., Назаровой М.А., Чубарову М.В., Чубарову В.М., Курносковой Н.Ю., Карандашеву В.К., Косорукову В.Л. за помощь и содействие на различных этапах проведения исследований и подготовки данной публикации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга» на 2012-2016 гг.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Б.В., Флеров Г.Б., Масуренков Ю.П. и др. Динамика и состав продуктов извержения Авачинского вулкана в 1991 г. // Вулканология и сейсмология, 1995, №4-5, с. 5-27.
2. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1994. Т. 2. С. 282-289.
3. Зеленский М.Е., Казьмин Л.А., Округин В.М. Моделирование геохимических процессов на вулкане Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2004. №5. С. 37-50.
4. Кирсанов И.Т., Медведева Г.Г., Серафимова Е.К. Фумарольная деятельность Авачинского и Корякского вулканов. // Бюл. вулканол. станций. 1964, №38, с. 3-32.
5. Малик Н.А., Зеленский М.Е. О температуре и составе газа фумарол вулкана Авачинский в 2012-2013 г. // Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы», 2014.
6. Меняйлов И.А. Зависимость состава вулканических газов от состояния вулканической активности и геохимический прогноз извержений // Бюлл. вулканол. станций. 1966. № 52. С. 42-48.
7. Мелекесцев И.В., Брайцева О.А., Двигало В.Н., Базанова Л.И. Исторические извержения Авачинского вулкана на Камчатке (попытка современной интерпретации и классификации для долгосрочного прогноза типа и параметров будущих извержений). Часть I (1737-1909 гг.) // Вулканология и сейсмология. 1993. №6. С. 13-27.

8. Мелекесцев И.В., Брайцева О.А., Двигало В.Н., Базанова Л.И. Исторические извержения Авачинского вулкана на Камчатке (попытка современной интерпретации и классификации для долгосрочного прогноза типа и параметров будущих извержений). Часть II (1926-1991 гг.) // Вулканология и сейсмология. 1994. №2. С. 3-23.
9. Серафимова Е.К., Овсянников А.А., Муравьев Я.Д. Вулканические эксгаляции вулкана Авачинский в постэруптивном процессе после извержения 1991 г. // Вулканология и сейсмология, 2002, №4, с. 22-30.
10. Magmatic Contributions to Hydrothermal Systems and the Behavior of Volatiles in Magma. Geological Survey of Japan, Rep. 279.
11. 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 // Journal of Volcanology and Geothermal Research 285, 2014. P. 136–149

CHLORINE AND ITS COMPOUNDS IN PRODUCTS OF FUMAROLIC ACTIVITY  
AVACHINSKY VOLCANO (2013-14).

*Plutahina E.Yu., Malik N.A.*

Chlorine - one of the basic chemical elements that make up the fumarolic gases. Back in the early 90s of the last century noted that the composition of fumarolic gases period before the eruption of the volcano is an increase in the concentrations of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, as well as the increase in the ratio of the less soluble to more soluble components (S / Cl, S / F). Study of distribution of mineral phases chlorides can help catch the changes in the activity of the volcano.

This paper presents new data on the mineral form of chlorine as a natural (sublimates) and artificial (sublimate) in products fumarolic activity of Avachinsky volcano.

*Keywords: fumarole, volcanoes, Avachinskiy volcano*