

УДК 549.472.226:552.11

**В.И. Силаев¹, Л.П. Аникин², В.А. Рашидов², В.Н. Филиппов¹,
А.Ф. Хазов¹, Б.А. Макеев¹, В.В. Петрова³**

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
г. Петропавловск-Камчатский

³Геологический институт РАН, г. Москва

АТАКАМИТ КАК ПРОДУКТ ФУМАРОЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ НА СОВРЕМЕННЫХ ВУЛКАНАХ

Обсуждаются результаты электронно-микроскопических, рентгеновских, ИК-спектроскопических и рентгеноспектральных микрозондовых исследований атакмитовой минерализации фумарольного происхождения на вулкане Алаид (Курильская островная дуга).

Ключевые слова: атакмит, фумарольная минерализация, вулкан Алаид.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2021.207

Введение. Около 50 лет назад на о. Атласова при изучении прорыва Олимпийский на вулкане Алаид Л. П. Вергасовой [1] была выявлена весьма широкая минеральная ассоциация фумарольного происхождения, включающая самородную серу, флюорит, галит, флюолаверенсит FeCl_2 , молизит FeCl_3 , нашатырь NH_4Cl , ральстонит $(\text{Al}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{F}, \text{OH})_6 \text{H}_2\text{O}$, эритросидерит $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлоралюминит $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тахигидрит $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, тридимит, опал, шербинаит V_2O_5 , ильземаннит $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ангидрит, бассанит $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, гипс, кизерит $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, афтиталит $(\text{K}, \text{Na})_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$, энхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}[\text{SO}_4]_3$, пальмиерит $(\text{K}, \text{Na})_2\text{Pb}[\text{SO}_4]_2$, алуноген $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, цизит-блоссит $\text{Cu}_2[\text{VO}_4]$, фингерит $\text{Cu}_{11}[\text{VO}_4]_6\text{O}_2$, маркбёрнейт-псевдолионейт $\text{Cu}_3[\text{VO}_4]_2$, стойберит $\text{Cu}_5[\text{V}_2\text{O}_{10}]$. Позже к этому списку добавились фольбортит $\text{Cu}_3[\text{V}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и собственно атакмит $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ [3–6]. Как ни странно, но именно атакмитовая минерализация, обнаруженная к настоящему времени не только на Алаиде, но и на ряде других континентальных вулканов, например в фумароле «Ядовитой» на 2-м конусе Северного прорыва Большого Трещинного Толбачинского извержения [7] и в продуктах извержения Везувия [8], осталась относительно малоизученной. Тем не менее, именно эта минерализация в связи с ее развитием не только на наземных, но и подводных вулканах [9, 10] приобретает в настоящее время большое научное

значение как минеральный индикатор глобального вулканизма и как минералогический поисковый признак, с помощью которого на Срединном Атлантическом хребте уже найдено новое перспективное рудное поле Ашадзе-2 [2].

Объект исследований. Вулкан Алаид (50°51' с. ш., 155°33' в. д.) является высочайшим вулканом Курильской островной дуги, достигая высоты 2339 м над уровнем моря (рис. 1). Фумарольные покровы атакмитовой минерализации получили на нем широкое распространение, обнаружившись на всех обследованных участках лавовых потоков на о. Атласова в виде полей размером 50–150 м. Эта минерализация визуаль-но легко диагностируется по зеленовато-бирюзовому цвету (рис. 2, а), иногда сопровождаясь медными ванадатами желтого цвета (рис. 2, б). Корки атакмита нарастают на поверхность застывших лав без признаков их замещения, варьируясь по толщине от долей до нескольких мм и характеризуются довольно плотным сложением (рис. 2, в, г).

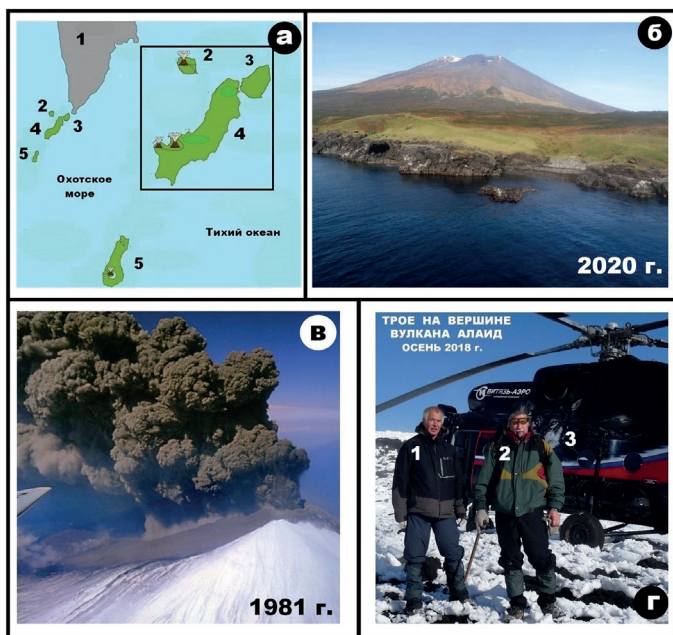


Рис. 1. Вулкан Алаид на острове Атласова: а – географическое местонахождение (1 – Камчатка, 2–5 – острова Курильской гряды, соответственно Атласова, Шумшу, Парамушир, Онекотан); б, в – вулкан Алаид, соответственно в «спящем» состоянии и в фазе извержения; г – высадка «охотников за минералами» на вершину вулкана (1 – Л. П. Аникин, 2 – В. А. Рашидов)

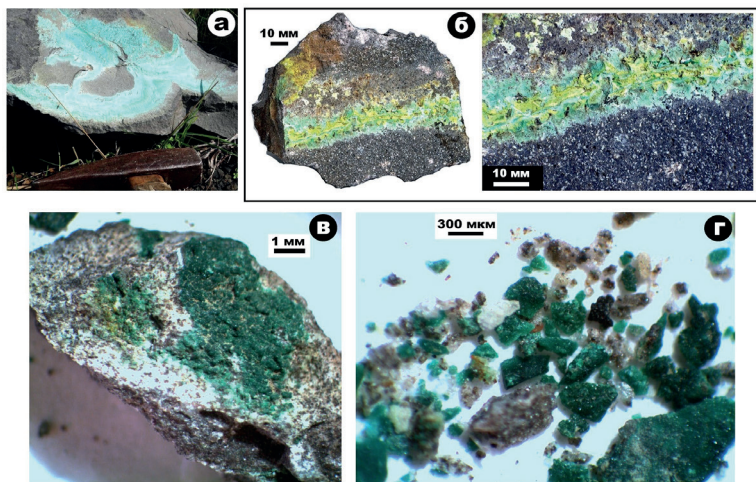


Рис. 2. Атакамит на вулкане Алайд: а – корка «медной зелени» на поверхности вулканической лавы; б – прожилка атакамита (зеленый) и фольбортита (желтый) в застывшей лаве [3]; в, г – морфология выделений атакамита в исследованном нами образце

Результаты исследований. В сканирующем электронном микроскопе (JSM-6400) атакамит, отобранный на побочном конусе вулкана Алайд – Такетоми, образовавшемся во время извержения 1933–1934 гг., наблюдается в виде субизометричных гроздеобразных агрегаций (рис. 3, а, б), состоящих внутри из призматических индивидов, а на поверхности из шестиугольно-пластинчатых. В промежутках между такими агрегациями наблюдаются ростки хаотично-ориентированных призматических индивидов. Размер гроздевидных агрегаций (рис. 3, в, г) варьируется в диапазоне от 100×85 до 145×115 мкм, составляя в среднем $(122 \pm 18) \times (102 \pm 12)$ мкм. Коэффициент их анизометричности лежит в пределах 1.19 ± 0.07 . Пластинчатые индивиды шестиугольной формы (рис. 3, д) изменяются по размеру в базальной плоскости от 25×22 до 50×50 мкм, в среднем $(33 \pm 8) \times (31 \pm 9)$ мкм. Размер призматических сильно удлиненных индивидов, преобладающих внутри агрегаций, колеблется в пределах от 12×2 до 42×8 мкм, составляя в среднем $(30 \pm 8) \times (7 \pm 3)$ мкм. Коэффициент удлинения таких индивидов 5 ± 1.7 . Призматические индивиды, слагающие промежутки между гроздеобразными агрегациями имеют несколько меньшие размеры и степень удлинения, чем такие же индивиды внутри агрегаций (рис. 3, е–з): в пределах от 10×5 до 40×10 мкм, в среднем $(23 \pm 8) \times (7 \pm 2)$ мкм. Коэффициент удлинения оценивается в 3.4 ± 0.8 .

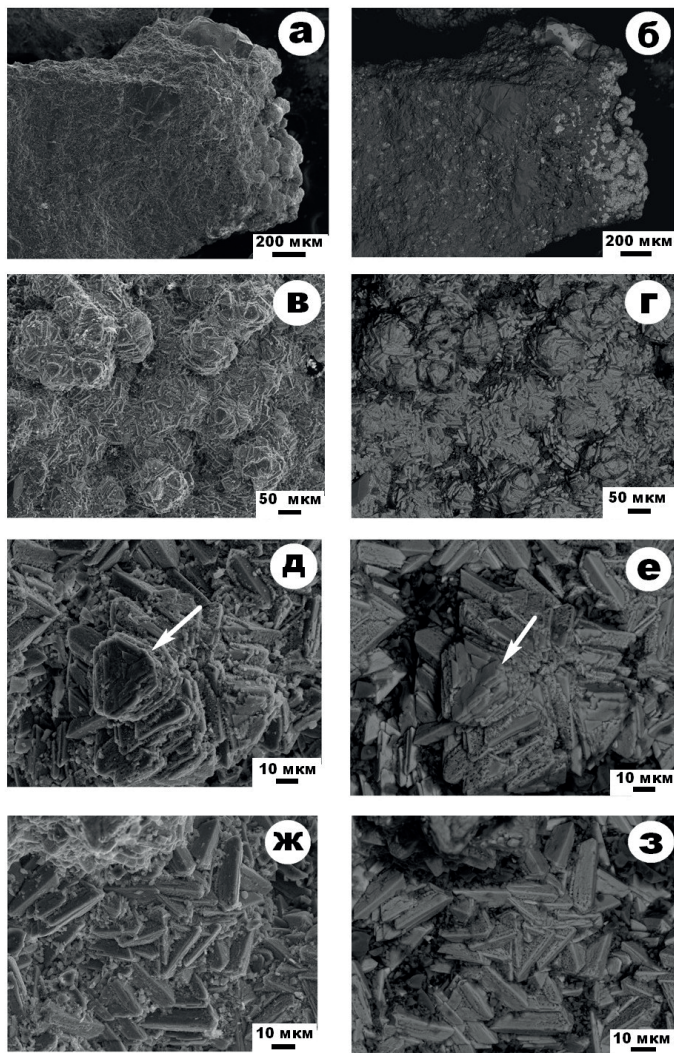


Рис. 3. Микростроение корок атакамита на поверхности вулканической лавы: а, б – частицы лавы с наросшей коркой; в, г – гроздеобразные агрегации индивидов атакамита; д – гексагонально-пластинчатые формы на поверхности гроздевидных агрегаций (показаны стрелкой); е–з – агрегаты хаотично ориентированных призматических индивидов атакамита в промежутках между гроздеобразными агрегациями. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж) и упруго-отраженных (б, г, е, з) электронов

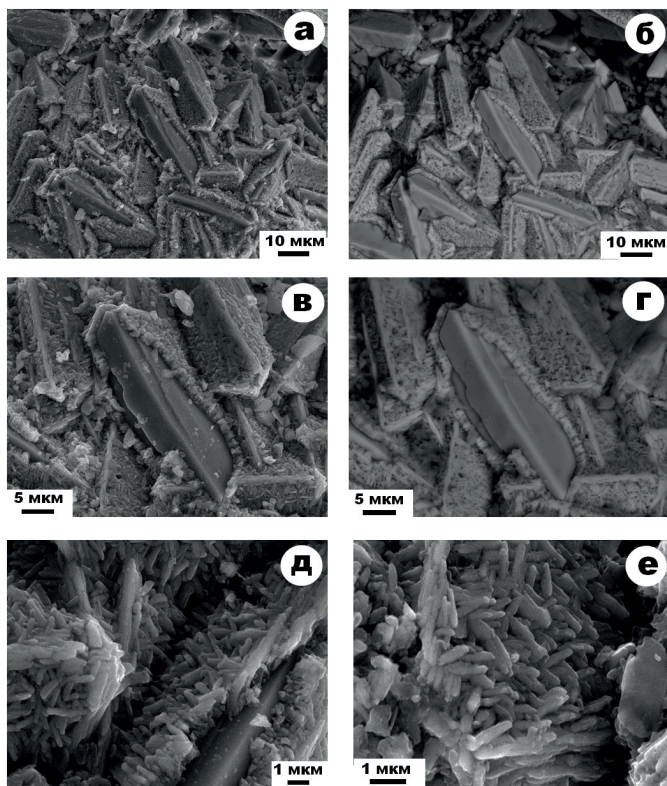


Рис. 4. Строение призматических индивидов атакамита, слагающего промежутки между гроздеобразными агрегациями: а, б – кристалломорфология; в, г – внутреннее микроагрегационное строение индивидов; д, е – микрокорки крустификационного обрастания. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д) и упруго-отраженных (б, г, е) электронов

СЭМ-исследования с большим разрешением выявляют футлярноподобное строение индивидов атакамита. Красная часть таких индивидов толщиной 3–5 мкм имеет сплошное плотное сложение (рис. 4, а, б), а внутренняя их область сложена микроагрегатом призматических кристаллов субмикронно-нанометрового размера – от 0.5×0.07 до 3.3×0.35 мкм с коэффициентом удлинения в пределах 3–7 (рис. 4, в, г). На такие индивиды часто нарастают крустификационные микрокорки параллельно-шестоватого строения толщиной 1–2 мкм (рис. 4, д, е).

Фазовая диагностика атакамита осуществлялась фотометрическим методом Дебая –Шеррера с использованием прибора АРОС в

камере РКД с расчетным параметром 57.3 мм. Использовалась рентгеновская трубка с Fe-анодом. Фильтрация β -линий не производилась. В результате проведенного анализа в составе атакамитовой минерализации были установлены две полиморфные модификации.

Основная из этих фаз характеризуется серией рентгеновских отражений, отвечающих собственно атакамиту – ромбической модификации (табл. 1). Рассчитанные с использованием программы Unit Cell параметры э. я. составили (Å): $a = 6.06 \pm 0.03$; $b = 6.86 \pm 0.04$; $c = 9.12 \pm 0.07$. Очевидно, что эта фаза отвечает преобладающим в исследованном образце призматическим индивидам.

Таблица 1

Результаты расчета дебаеграммы атакамита

| № пп | Угол 2 Θ | d, α , Å | d, β , Å | hkl | I, у. е. |
|------|-----------------|-----------------|----------------|-------------|----------|
| 1 | 18.4 | | 5.493 | 001 β | 20 |
| 2 | 20.3 | 5.493 | – | 011 | 100 |
| 3 | 22.1 | 5.051 | – | 101 | 60 |
| 4 | 37.1 | 3.043 | – | 200 | 20 |
| 5 | 40.1 | 2.824 | – | 121 | 20 |
| 6 | 41.05 | 2.761 | – | 013 | 100 |
| 7 | 45.6 | – | 2.266 | 220 β | 40 |
| 8 | 50.7 | 2.261 | – | 220 | 100 |
| 9 | 52.15 | 2.202 | – | 221 | 20 |
| 10 | 64.3 | 1.819 | – | 230 | 40 |
| 11 | 69.1 | 1.707 | – | 040 | 40 |
| 12 | 74.2 | 1.605 | – | 20 | 224 |
| 13 | 76.85 | 1.558 | – | 20 | 125 |

Дополнительная атакамитовая фаза выявляется по другой серии рентгеновских отражений (табл. 2), рассчитанные параметры ее э. я. (Å): $a = 6.818 \pm 0.013$; $c = 13.94 \pm 0.03$. Эти данные соответствуют паратакамиту – гексагональной модификации атакамита, к которой можно отнести шестиугольно-пластинчатые индивиды, зарегистрированные на поверхности гроздеобразных агрегаций.

В подтверждение результата рентгенофазовой диагностики был получен хорошо разрешенный спектр ИК-поглощения (фурье-спектрометр ФТ-2 Инфралюм), в котором, кроме серии относительно узких полос поглощения в области 400–2000 см^{-1} на химических связях Cu–Cl, зарегистрирована широкая двухвершинная полоса с максимумом при 3358–3445 см^{-1} , отвечающая поглощению на ОН-группах (рис. 5).

Химический состав атакамита с вулкана Алаид был проанализирован рентгено-спектральным микрозондовым методом. Типичный ЭДС-спектр для этого минерала приведен на рис. 6, а. Согласно полученным

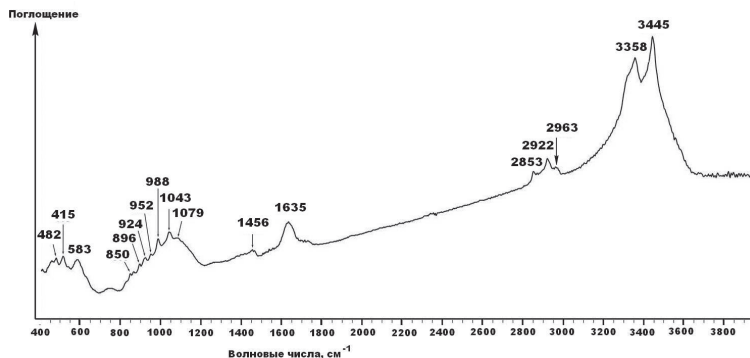


Рис. 5. Типичный спектр ИК-поглощения, полученный от исследуемого атакамита данным (табл. 3), состав исследуемых полиморфных вариантов атакамита в целом варьируется по пропорции между хлор- и гидроксил-анионами в интервале $\text{Cu}_2\text{Cl}_{1.02-1.12}(\text{OH})_{2.92-3.13}$. В среднем соответствующие формульные коэффициенты для них определяются как 1.04 ± 0.07 и 2.96 ± 0.07 , что довольно близко к теоретической формуле атакамита – $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Наряду с этим обнаруживаются некоторые различия по составу между собственно атакамитом и паратакамитом: атакамит несколько однороднее по составу и ближе по эмпирической формуле к теории.

Таблица 2

Результаты расчета дебаеграммы паратакамита

| № пп | Угол 2 θ | d, \AA | d, β , \AA | hkl | I, у. е. |
|------|-----------------|-----------------|---------------------------|-------------|----------|
| 1 | 18.8 | | 5.377 | 101 β | 20 |
| 2 | 20.8 | 5.363 | – | 101 | 100 |
| 3 | 22.6 | 4.94 | – | – | 20 |
| 4 | 24.1 | 4.637 | – | 003 | 20 |
| 5 | 33.1 | 3.398 | – | 110 | 20 |
| 6 | 35.6 | 3.167 | – | – | 20 |
| 7 | 37.5 | 3.012 | – | 104 | 20 |
| 8 | 39.2 | 2.886 | – | 201 | 20 |
| 9 | 41.1 | 2.758 | – | 113 | 100 |
| 10 | 45.9 | – | 2.252 | 204 β | 20 |
| 11 | 49.1 | 2.33 | – | 006 | 20 |
| 12 | 50.9 | 2.253 | – | 204 | 100 |
| 13 | 61.8 | – | 1.71 | 220 β | 20 |
| 14 | 64.8 | 1.807 | – | 303 | 60 |
| 15 | 69.2 | 1.705 | – | 220 | 80 |
| 16 | 73.1 | 1.626 | – | 311 | 20 |
| 17 | 74.6 | 1.597 | – | 223 | 20 |

Таблица 3

Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы минералов группы атакамита

| № п/п | Cu | Cl | O | Формулы |
|---------|------------------|------------------|------------------|--|
| 1* | 60.16 | 17.47 | 22.37 | $Cu_2Cl_{1,05}(OH)_{2,95}$ |
| 2* | 60.18 | 17.46 | 22.36 | $Cu_2Cl_{1,05}(OH)_{2,95}$ |
| 3* | 60.40 | 16.92 | 22.68 | $Cu_2Cl_{1,02}(OH)_{2,98}$ |
| 4* | 60.04 | 17.88 | 22.08 | $Cu_2Cl_{1,08}(OH)_{2,92}$ |
| 5* | 60.26 | 17.27 | 22.47 | $Cu_2Cl_{1,04}(OH)_{2,96}$ |
| 6* | 60.02 | 14.69 | 24.13 | $Cu_2Cl_{1,08}(OH)_{2,92}$ |
| 7* | 60.23 | 17.90 | 22.08 | $Cu_2Cl_{1,05}(OH)_{2,95}$ |
| 8* | 60.12 | 17.57 | 22.32 | $Cu_2Cl_{1,06}(OH)_{2,94}$ |
| Средние | 60.18 ± 0.12 | 17.15 ± 1.04 | 22.56 ± 0.66 | $Cu_2Cl_{1,05 \pm 0,02}(OH)_{2,95 \pm 0,02}$ |
| 9** | 59.81 | 18.48 | 21.71 | $Cu_2Cl_{1,12}(OH)_{2,88}$ |
| 10** | 61.18 | 17.27 | 22.47 | $Cu_2Cl_{0,87}(OH)_{3,13}$ |
| Средние | 60.49 ± 0.97 | 17.87 ± 0.85 | 22.09 ± 0.54 | $Cu_2Cl_{0,99 \pm 0,18}(OH)_{3,01 \pm 0,18}$ |

Примечание. Минералы: *атакамит, **паратакамит. Данные приведены к 100 %

Таблица 4

Химический состав вулканита под коркой атакамита, мас. %

| Компо- ненты | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|-------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|---------|---------|------------|
| SiO ₂ | 54.58 | 55.52 | 55.04 | 54.55 | 55.32 | 48.15 | 56.17 | 47.59 | 50.49 | 32.79 |
| TiO ₂ | 1.62 | 1.69 | 1.45 | 1.43 | 1.83 | He обн. | He обн. | 1.38 | 0.68 | He обн. |
| Al ₂ O ₃ | 14.60 | 15.54 | 17.29 | 14.20 | 15.17 | 35.49 | 1.12 | 6.16 | 5.06 | 1.94 |
| Fe ₂ O ₃ | 11.75 | 11.90 | 11.36 | 11.77 | 13.55 | 0.85 | 12.19 | 11.36 | 9.72 | 46.13 |
| MgO | 3.48 | 2.27 | 3.47 | 3.76 | 2.73 | He обн. | 26.26 | 12.31 | 13.61 | 17.36 |
| MnO | 0.37 | He обн. | He обн. | He обн. | He обн. | « | 0.42 | He обн. | 0.47 | 1.78 |
| CaO | 6.63 | 6.46 | 8.55 | 6.95 | 7.03 | 15.51 | 3.84 | 21.20 | 19.97 | He обн. |
| Na ₂ O | 3.84 | 2.81 | He обн. | 3.86 | He обн. | He обн. | He обн. | He обн. | He обн. | « |
| K ₂ O | 3.13 | 3.81 | 2.84 | 3.48 | 4.38 | « | « | « | « | « |

Примечание. Данные приведены к 100 %

Анализ химического состава вулканита под атакамитовой коркой (рис. 6, б; табл. 4) показал следующее. Основную массу подложки составляет вулканическое стекло андезибазальтового состава. На фоне такого стекла выделяются более локальные участки, напоминающие по

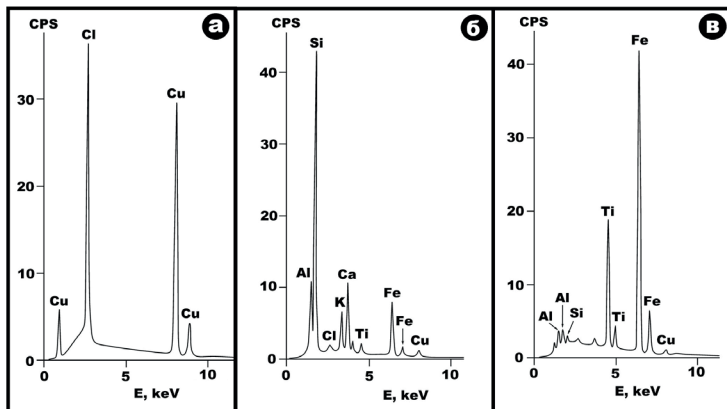


Рис. 6. Типичные ЭД-спектры, полученные от атакамита (а), вулканического стекла (б) и магнетита в андезитбазальте (в)

составу основные плагиоклазы, орто- и клинопироксены, железистый оливин. Кроме того, в вулканиците установлены единичные зерна медьсодержащего магнетит-ульвита (рис. 6, в) состава $(\text{Fe}_{0.8-0.98}\text{Mg}_{0-0.17}\text{Cu}_{0.02-0.03})$ $(\text{Fe}_{1.23-1.26}\text{Ti}_{0.38-0.54}\text{Al}_{0.21-0.33}\text{V}_{0.02-0.03})_2\text{O}_4$. Пропорции между миналами в этом шпинелиде (мол. %): ульвит 38–54, магнетит 14.5–42, герцинит 10.5–16.5, магнезиоферрит 0–17, купрошпинель 2–3, кулсонит 1–1.5.

Выводы. Атакамитовая минерализация на вулкане Алайд образовалась в результате пассивного нарастания на поверхность уже застывших вулканических лав. В составе исследованной минерализации диагностированы две полиморфные модификации – преобладающая ромбическая (собственно атакамит) и дополнительная гексагональная (паратакамит), хорошо различающиеся под микроскопом по кристалломорфологии индивидов. Выявленный факт коррелируется с устным сообщением Л. П. Вергасовой о полиморфном составе атакамита в fumarole «Ядовитой» на Камчатке и с данными И. Г. Добрецово́й о том же в продуктах океанического вулканизма. Нано-микрометровая размерность и гетерогенная анатомия индивидов свидетельствуют о кристаллизации исследованного атакамита из газовой фазы в условиях значительных пересыщений, что может указывать на предшествующее кристаллизации резкое остывание fumarольных газов. Массовое образование атакамита и других хлоридов на вулкане Алайд свидетельствует об обогащенности материнских газов хлором, что в свою очередь может говорить о значительной глубинности первоисточника по крайней мере части вещества fumarol.

Авторы благодарят за содействие в исследованиях М. Ф. Самотолкову и ценные консультации Л. П. Вергасову.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-05-00410).

Библиографический список

1. *Вергасова Л. П.* Фумарольные минералы прорыва Олимпийского // Бюллетень Вулканических станций, 1977. Т. 53. С. 77–89.
2. *Добрецова И. Г.* Минералы группы атакамита со дна Атлантического океана // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2020): Материалы Российской конференции с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2020. С. 38–40.
3. *Житова Е. С., Аникин Л. П., Сергеева А. В., Исмагилова Р. М., Рашидов В. А., Чубаров В. М., Купчиненко А. Н.* Проявление фольбортиита на вулкане Алайд (о. Атласова, Курильские острова, Россия) // Записки РМО, 2020. Ч. СXLIX. № 3. С. 78–95.
4. *Житова Е. С., Аникин Л. П., Сергеева А. В., Исмагилова Р. М., Рашидов В. С., Чубаров В. М., Купченко А. Н.* Палеофумарольное проявление фольбортиита и атакамита на вулкане Алайд (о. Атласова, Курильские острова, Россия) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2020): Материалы Российской конференции с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2020. С. 43.
5. *Петрова В. В., Рашидов В. А., Аникин Л. П., Горькова Н. В., Михеев В. В.* Возгоны вулкана Алайд (о. Атласова, Курильская островная дуга) // Материалы XXIII Региональной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвящённой Дню вулканолога, 2020 г. / Главный редактор: д. г.-м. н. А. Ю. Озеров. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2020. С. 191–194.
5. *Рашидов В. А., Аникин Л. П.* Полевые работы на вулкане Алайд (о. Атласова, Курильские острова) в 2016 // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2016. № 3. Вып. 31. С. 94–103.
7. *Чуканов Н. В., Мурашко М. Н., Задов А. Е., Бушмакин А. Ф.* Авдонинит $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4H_2O$ – новый минерал из вулканических эксгальций и зоны техногенеза колчеданных месторождений // Записки РМО, 2006. Т. 135. С. 38–41.
8. *Balassone G., Petti C., Mondeillo N., Panikorovskii T. L., de Genaro R., Cappelletti P., Altomaro A., Corriero N., Cangiano M., Dorazio L.* Copper Minerals at Vesuvius Volcano (Southern): a mineralogical review // Minerals, 2019. V. 9. P. 730. <https://doi.org/10.3390/min9120730>
9. *Bonatti E., Guerstein-Honnorez R. M., Honnorez J.* Copper-iron sulfide mineralizations from the equatorial Mid-Atlantic Rindge // Econ. Geol., 1976. V. 71. № 8. P. 1515–1525.
10. *Hannington M.* The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern sea floor // The Canadian Mineralogist, 1993. V. 31. P. 945–956.

ATAKAMIT AS A PRODUCT OF FUMAROLE MINERAL FORMED ON MODERN ON VOLCANOES

**V. I. Silaev, L. P. Anikin, V. A. Rashidov, V. N. Filippov,
A. F. Khazov, B. A. Makeev, V. V. Petrova**
silaev@geo.komisc.ru

The results of electron microscopic, X-ray, IR-spectroscopic and X-ray microprobe studies of atacamite mineralization of fumarole origin on Alaid volcano (Kuril island arc) are discussed.

Keywords: atacamite, fumarolic mineralization, Alaid volcano.