

УДК 549.76+551.231

МИНЕРАЛЫ ИЗОМОРФНОГО РЯДА КЛЮЧЕВСКИТ-АЛЮМОКЛЮЧЕВСКИТ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ФУМАРОЛ СЕВЕРНОГО ПРОРЫВА БТТИ

© 2009 Л.П. Вергасова¹, С.К. Филатов², Т.М. Философова¹

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006;
e-mail: vlp@kscnet.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034

В продуктах деятельности фумарол Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка 1975-1976 гг.) установлен изоморфный ряд соединений с общей формулой $K_3Cu_3(Fe^{3+},Al)O_2(SO_4)_4$. В изоморфном ряду четко различаются члены, находящиеся по разную сторону от условно разделяющей их 50 мол.% границы по содержанию Fe и Al, что, наряду с отличиями в важных для диагностики физических свойствах минералов, явилось основанием для разделения ряда на два минеральных вида. За Fe-членами ряда было закреплено название ключевскит, за Al-членами ряда — алюмоключевскит. Алюмоключевскит является алюминиевым аналогом ключевскита, по сравнению с которым в позициях Fe^{3+} располагается преимущественно Al.

Ключевые слова: конус, постмагматическая деятельность, вулканические эксгаляции, минералы фумарол.

Постмагматическая деятельность Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ), происшедшего на Камчатке в 1975-1976 гг. (рис. 1) (Большое..., 1984), характеризуется широким развитием температурных неоднородностей, существенным преобразованием изверженных пород под воздействием фумарольных газов и формированием разнообразных минеральных новообразований, в том числе рудных скоплений, распространенных в участках поверхностной разгрузки газов в широком интервале температур. На раннем этапе постмагматической деятельности БТТИ в отложениях фумарол Второго конуса Северного прорыва (СП) были обнаружены два минерала, как оказалось впоследствии, не имеющие аналогов среди природных и искусственных соединений. По результатам комплекса минералогических и кристаллохимических исследований оба минерала были отнесены к новым природным соединениям и получили статус новых минералов. Первым среди них был установлен и описан минерал ключевскит, утверждённый в качестве нового минерального вида с незначительным дефицитом суммы элементов (Вергасова и др., 1989; Gorskaya et al., 1992). Другим новым минералом является алюмоключевскит.

Для этих минералов характерно образование, как отдельных кристаллов, так и их скоплений. Агрегатные формы выделений — ежики, щетки, сноповидные скопления. Кристаллы слегка уплощены, имеют длиннопризматический облик при почти изометричном поперечном сечении. При внешней схожести кристаллических форм выделений, минералы обладают рядом отличительных диагностических свойств (Горская и др., 1995). Кристаллы алюмоключевскита имеют более насыщенный темно-зеленый, в крупных выделениях до черного цвет с сильным стекляннным блеском, кристаллы ключевскита — темный оливково-зеленый, буровато-зеленый цвет, блеск полуметаллический. Показатели преломления алюмоключевскита меньше, чем ключевскита. В частности, наибольший показатель у алюмоключевскита $n_g = 1.641(1)$, у ключевскита $n_g = 1.680(1)$. Наблюдаются отличия и в плеохроизме: по N_p в алюмоключевските отмечается салатно-зеленый цвет, у ключевскита — темно-оливковый. Совокупность указанных признаков обеспечивала уверенное обнаружение минералов.

Минералы имеют близкие химические формулы, различающиеся только замещением одного элемента другим. Методом зондово-

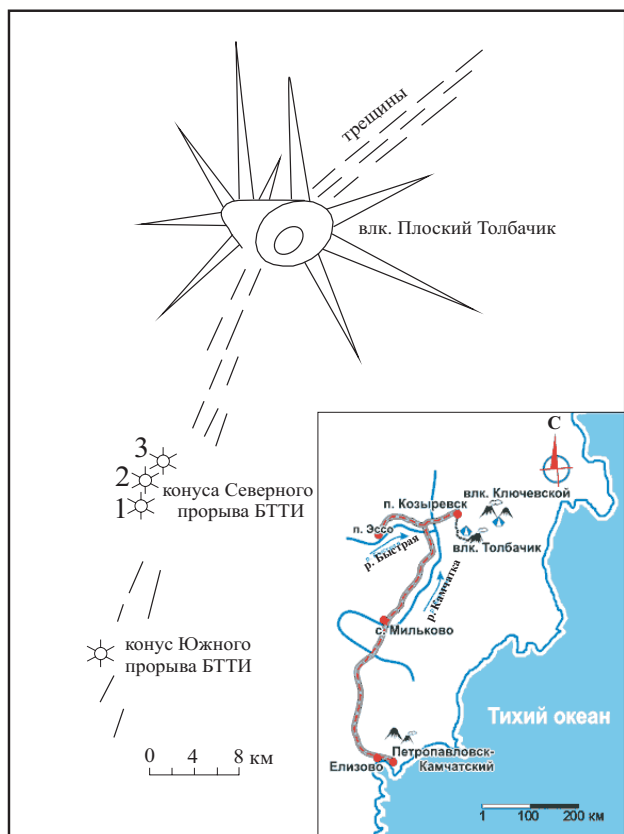


Рис. 1. Схема местоположения конусов Северного и Южного прорывов БТТИ.

го микроанализа (микрозонд «Камебакс», ИВиС ДВО РАН) был проведен значительный объем исследований по изучению химического состава, в том числе, вариаций состава вышеуказанных длиннопризматических кристаллов, обнаруженных в образцах различных по месту и времени отбора (1977, 1980, 1982, 1989, 1990, 1994 гг.). Нами был выполнен 161 анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На диаграммах, приведенных на рис. 2 и 3, точки образуют непрерывный ряд, что со-

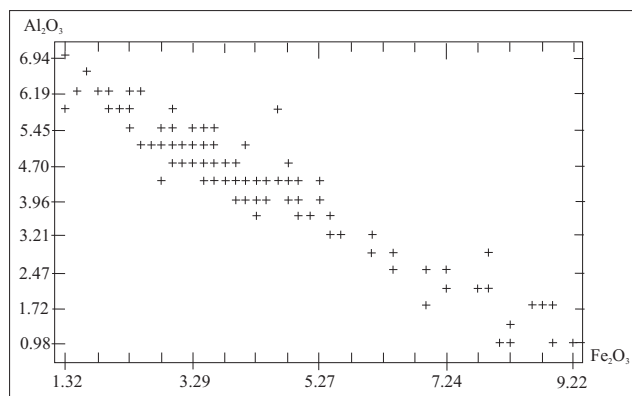
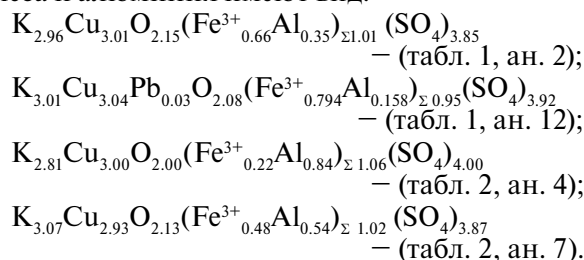


Рис. 2. Диаграмма химического состава ключевскитов и алюмоключевскитов в координатах Fe_2O_3 - Al_2O_3 (мас.%). График построен по данным 161 анализа.

гласуется с выводом о непрерывной смешимости железа и алюминия и указывает на существование твердых растворов двух соединений. Образование твердых растворов охватывает интервал значений содержаний Fe_2O_3 от 1.32 до 9.22 мас.% и значений содержаний Al_2O_3 – от 0.99 до 6.94 мас.%. Причем, известные составы (рис. 2) не достигают предельного значения для крайнего железистого члена (расчет конечных членов представлен ниже). Появление новых химических данных, возможно, расширит диапазон составов по направлению к конечному Fe – содержащему члену. Из таблиц химического состава, также видно, что для изученных образцов характерен большой разброс отношений атомных количеств Fe^{3+}/Al от 1.89 до 5.03 и от 0.26 до 0.89 (табл. 1, 2). Кристаллохимические формулы минералов с использованием предельных значений содержаний железа и алюминия имеют вид:



По данным структурных исследований соединения изоструктурны, то есть, являются твердыми растворами состава $K_3Cu_3(Fe^{3+}, Al)O_2(SO_4)_4$ со статистическим распределением атомов алюминия и железа по позиции (Горская и др., 1995; Черепанский и др., 2007; Gorskaya et al., 1992). Дебаграммы ключевскита и алюмоключевскита близки. Особенно это относится к наиболее интенсивным линиям ($I-d-hkl$): 84-9.15-002; 100-9.04-200; 52-7.20-202; 37-3.781-204; 33-3.757-402; 21-2.786-604 (Горская и др., 1995). В ключевските, по сравнению с алюмоключевскитом, большая часть атомов Al замещена в октаэдрах AlO_6 на Fe^{3+} . Это замещение, в соответствии с близостью радиусов ионов Al (0.53 Å) и

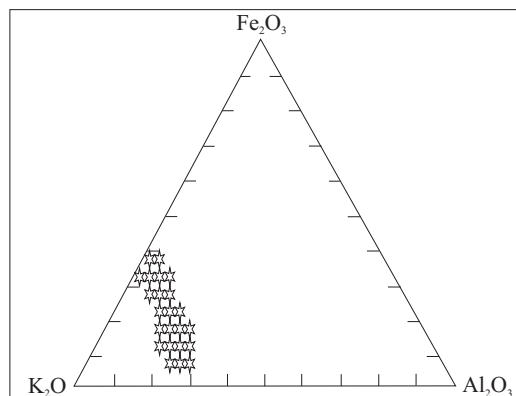


Рис. 3. Тройная диаграмма ключевскитов и алюмоключевскитов в координатах K_2O - Fe_2O_3 - Al_2O_3 (мас.%). Диаграмма построена по данным 161 анализа.

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа ключевскитов. (Второй конус СП БТТИ, отбор 1977 г., мас. %)

№ п/п	K ₂ O	CuO	PbO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	Сумма	Fe/Al
1	18.97	30.27	0.11	7.30	2.07	40.74	99.46	2.25
2	18.38	31.53	0.16	6.93	2.34	40.64	99.98	1.89
3	17.32	31.27	1.11	8.30	1.09	40.21	99.30	4.86
4	18.09	31.47	0.55	6.93	1.89	40.75	99.69	2.35
5	17.28	31.86	0.71	8.19	1.26	41.10	100.40	4.14
6	18.22	30.27	0.89	8.17	1.07	40.46	99.09	4.88
7	18.95	31.32	0.55	7.94	1.28	41.85	101.90	3.94
8	18.65	31.48	0.53	8.08	1.35	41.59	101.68	3.83
9	17.67	32.13	1.22	8.17	1.10	41.41	101.70	4.74
10	18.34	30.87	1.03	8.12	1.10	42.23	101.70	4.70
11	18.04	30.39	0.84	8.05	1.04	40.52	98.98	4.94
12	18.18	30.92	0.81	8.12	1.03	40.22	99.29	5.03

Примечание. Режим съемки – ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 35 нА, экспозиция 5 сек. Эталоны: К – ортоклаз KAlSi₃O₈, Cu и S – долерофанит Cu₂OSO₄, Fe³⁺ – магнезиоферрит MgFe₂O₄ (синтетический), Al – ганит ZnAl₂O₄ (синтетический), Pb – PbS (синтетический). Аналитические линии для Pb – Mα, для остальных элементов – Kα. Аналитики Т.М. Философова и В.В. Ананьев (микронзонд «Камебакс», ИВиС ДВО РАН).

Таблица 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа алюмоключевскитов (Второй конус СП БТТИ, отбор 1990 г., мас. %)

№ п/п	K ₂ O	CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	Сумма	Fe/Al
1	16.81	32.22	3.95	4.71	41.42	99.11	0.53
2	17.57	31.32	4.14	4.13	40.41	97.57	0.64
3	16.78	32.52	3.46	5.28	41.91	99.95	0.42
4	17.50	31.58	2.31	5.64	42.26	99.29	0.26
5	17.17	31.84	3.03	5.71	41.40	99.15	0.34
6	18.92	31.10	4.11	4.42	40.57	99.13	0.59
7	19.20	30.94	5.10	3.69	41.11	100.04	0.89
8	18.50	30.73	3.81	4.74	40.15	97.94	0.51
9	19.41	30.04	3.74	4.46	40.58	98.23	0.54
10	19.46	30.50	3.42	4.65	40.05	98.08	0.47
11	19.05	30.70	3.93	4.47	40.30	98.47	0.56
12	19.15	30.67	4.33	4.38	40.58	99.11	0.63
13	19.24	30.68	3.20	4.63	40.57	98.33	0.44
14	19.44	30.99	2.89	4.80	40.57	98.69	0.38
15	19.51	31.24	2.92	4.75	40.54	98.95	0.39
16	18.98	30.67	5.23	4.01	40.41	99.31	0.83
17	19.06	31.20	4.36	4.19	40.09	98.89	0.66
18	19.05	31.32	4.50	4.42	40.56	99.86	0.65

Примечание. Режим съемки – ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 35 нА, экспозиция 5 сек. Для устранения разрушения объекта съёмка производилась в растровом режиме на малой площади 10x10, 20x20 и 30x30 мкм. Эталоны: К – ортоклаз KAlSi₃O₈, Cu и S – долерофанит Cu₂OSO₄, Fe³⁺ – магнезиоферрит MgFe₂O₄ (синтетический), Al – ганит ZnAl₂O₄ (синтетический). Аналитические линии для всех элементов Kα. Аналитики Т.М. Философова и В.В. Ананьев (микронзонд «Камебакс», ИВиС ДВО РАН).

Fe³⁺ (0.64 Å) не приводит к ощутимым различиям параметров и объема кристаллической решетки (Черепанский и др., 2007).

Согласно существующим правилам номенклатуры члены серии твердых растворов от предельных значений до отметки 50 мол. % («правило 50 %» (Никель, 1992)) могут быть самостоятельными минеральными видами изоморфного ряда. Принимая во внимание широкий диапазон

составов и отличия в важных для диагностики физических свойствах исследуемых минералов, о которых было сказано выше (Горская и др., 1995), в Комиссию по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (ИМА) были поданы две заявки по установлению и названию двух новых минералов. В соответствии с минералогической номенклатурой (Никель, 1992) к ключевкиту

относятся члены ряда с отношением атомных количеств $Fe^{3+}/Al > 1$, к алюмоключевскиту, соответственно, при условии $Fe^{3+}/Al < 1$ (табл. 1, 2). Для конечного алюминиевого члена формула, рассчитанная на 18 атомов кислорода, имеет вид $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$, конечного железистого члена — $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$, в соответствии с которым состав алюмоключевскита (мас. %): K_2O 18.81; CuO 31.77; Al_2O_3 6.79; SO_3 42.63; сумма 100.00, а ключевскита — K_2O 18.11; CuO 30.60; Fe_2O_3 10.24; SO_3 41.05; сумма 100.00.

При наблюдении в процессе анализа изображений в отраженных электронах на некоторых кристаллах была зафиксирована неоднородность, выраженная в наличии неравномерных по ширине светлых и темных зон (рис. 4), обусловленная существенным перераспределением двух элементов Fe^{3+} и Al . При этом светлые зоны, отличающиеся значительным преобладанием железа над алюминием, располагались преимущественно в центральных частях кристаллов. Эффект неоднородности длиннопризматических кристаллов был установлен только в пробах отбора в апреле 1977 г. и только из отложений фумаролы «Ядовитой» (Меняйлов и др., 1980), одного из наиболее активного и долгоживущего центра фумарольного минералообразования на Втором конусе СП БТТИ (рис. 1). В пробах более позднего отбора и из отложений других фумарол, кристаллы становятся более однородными, без наличия выраженных зон. Для них был характерен незначительный диапазон колебаний состава внутри каждого анализируемого кристалла. Все они содержали железо в значительно меньшем количестве и по составу соответствовали алюмоключевскитам. Таким образом, широкий диапазон изоморфного замещения между Fe^{3+} и Al был обнаружен, благодаря статистическому подходу изучения химического состава каждого отдельного кристалла. Наиболее высокое содержание железа, соответствующее содержанию Fe^{3+} в ключевскитах (табл. 1), установленное в длиннопризматических кристаллах из отложений фумаролы «Ядовитой», возможно отражает еще более ранний (1975-1976 гг.) минеральный парагенезис околофумарольных инкрустаций этого газового выхода, сохранению которого здесь способствовали особые условия минералообразования (глубокая камера, перекрытая глыбами базальта) (Вергасова и др., 1989). Неоднородность состава минералов изоморфного ряда ключевскит-алюмоключевскит, выраженная в наличии неравномерных по ширине светлых и темных зон, возможно явилась откликом на нестабильность кислотно-щелочных условий минералообразования фумаролы «Ядовитой», когда «постэруптивная активность на конусах СП протекала одновременно с продолжающимся

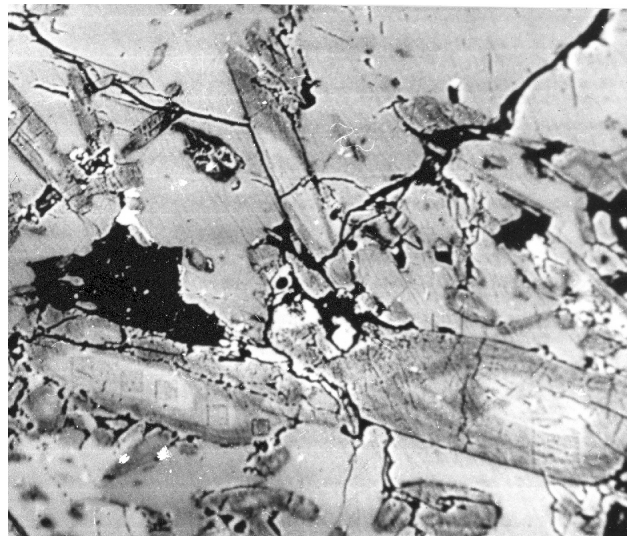


Рис. 4. Зональность в кристаллах минералов изоморфного ряда ключевскит-алюмоключевскит. Изображение в отраженных электронах. Рамка — 500 мк. Микросонд «Камебакс». Аналитик Т.М. Философова.

извержением конуса в пределах Южного прорыва» (Меняйлов и др., 1980).

ВЫВОДЫ

Минералы фумарол Второго конуса СП БТТИ ключевскит и алюмоключевскит являются членами изоморфного ряда, в котором различия состава определяются изоморфным перераспределением двух элементов — железа и алюминия. Особенности структуры и химического состава указывают на их структурное родство и свидетельствуют о проявлении изовалентного изоморфизма $Fe^{3+}-Al^{3+}$. Выявленная зондовым анализом неоднородность состава в виде неравномерных по ширине светлых и темных полос, свидетельствующая о существенном перераспределении железа и алюминия, вплоть до образования ключевскита, возможно отражает наиболее ранний (1975-1976 гг.) минеральный парагенезис отложений фумарол Второго конуса СП БТТИ. В ассоциации с ключевскитом ведущим минералом является эвхлорин $KNaCu_3O(SO_4)_3$, из второстепенных — камчаткит $KCu_3OCl(SO_4)_2$, алюмоключевскит. Пономаревит $K_4Cu_4OCl_{10}$, тенорит CuO , гематит Fe_2O_3 и другие минералы установлены здесь в существенно подчиненном количестве. Сопутствующие алюмоключевскиту минералы представлены несколько большим набором минеральных фаз. Например, в одной из ассоциаций главным минералом является эвхлорин. Алюмоключевскит и другой минерал, содержащий алюминий (аларсит $AlAsO_4$), здесь установлены в качестве второстепенных минералов. В примеси к указанным минералам идентифицирован ламмерит $Cu_3(AsO_4)_2$. Значительно в

подчиненном количестве отмечались тенорит и гематит. Для этой ассоциации характерны также редкие таблички набокоита $\text{Cu}_7\text{Te}^{4+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5 \times \text{KCl}$ и атласовита $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{V}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5 \times \text{KCl}$. Другая ассоциация с алюмоключевскитом состоит из эвхлорина, лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ и нескольких минералов неизвестного состава (из группы сульфатов). Тенорит и гематит встречались в значительно меньшем количестве. Характерной особенностью этой ассоциации является присутствие точечных красных включений ванадата меди (по данным микронзондовых исследований).

Минералы изоморфного ряда ключевскит-алюмоключевскит, наряду с минералами меди толбачитом CuCl_2 , эвхлорином, пономаревитом, халькокианитом CuSO_4 , долерофанитом Cu_2OSO_4 и теноритом являются ведущими ассоциации минералов меди современного вулканогенно-эксгалационного существенно медного рудопоявления в пределах кратерной зоны Второго конуса СП БТТИ (Набоко, Главатских, 1983).

Авторы выражают признательность В.М. Чубарову (ИВиС ДВО РАН) за ценные советы и полезные консультации при обсуждении результатов работы.

Список литературы

Большое трещинное Толбачинское извержение

/ Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 638 с.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Горская М.Г. и др. Ключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ – новый минерал из вулканических возгонов // ЗВМО. 1989. № 1. С. 70-73.

Горская М.Г., Вергасова Л.П., Филатов С.К. и др. Алюмоключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$ – новый оксосульфат К, Cu и Al вулканических эксгалаций Камчатки, Россия, англ.) // ЗВМО. 1995. № 1. С. 95-100.

Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгалаций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Посэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 162 с.

Никель Е.Х. Твердые растворы в номенклатуре минералов // ЗВМО. 1992. № 4. С. 89-92.

Черепанский П.Н., Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллическая структура алюмоключевскита $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$ // Материалы XVI Международного совещания по кристаллохимии и рентгенографии минералов. Урал. Миасс. 2-6 июля 2007. Миасс, 2007. С. 57-59.

Gorskaya M.G., Filatov S.K., Rozhdestvenskaya I.V., Vergasova L.P. The crystal structure of klyuchevskite, $\text{K}_3\text{Cu}_3(\text{Fe,Al})\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, a new mineral from Kamchatka volcanic sublimates // Min. Mag. 1992. V. 56. P. 411-416.

**MINERALS OF ISOMORPHIC GROUP
KLYUCHEVSKITE-ALUMOKLYUCHEVSKITE FROM FUMAROLE SEDIMENTS OF
NORTHERN FISSURE OF GREAT TOLBACHIK ERUPTIOS**

L.P. Vergasova¹, S.K. Filatov², T.M. Philosophova¹

¹*Institute of Volcanology and Seismology FED RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006, Russia*

²*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia*

We determined an isomorphous group of compounds with common formula $\text{K}_3\text{Cu}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ in products from fumarole activity of the Great Tolbachik Fissure Eruption (GTFE, Kamchatka, 1975-1976). Within the isomorphous group, based on Fe and Al concentration we distinguished members on both sides of nominal 50 mol.% border. This fact along with variations in typical and diagnostically important physical characteristics of minerals was a factor for us to divide the group into two mineral species. Fe-members were called as «klyuchevskite», while Al-members were called as «alumoklyuchevskite». The latter is an aluminum analogue of klyuchevskite, compared to which Al is predominantly placed in Fe^{3+} positions.

Keywords: cone, postmagmatic activity, volcanic exhalations, fumarole minerals.