

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АРСЕНАТОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ ФУМАРОЛ БТТИ

Л.П. Вергасова¹, С.К. Филатов², В.В. Ананьев²

¹ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, vlp@kscnet.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, filatov.stanislav@gmail.com

Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ, Камчатка 1975-1976 гг. [Большое..., 1984]) относится к шести самым крупным трещинным извержениям за историческое время. Кроме того, это ещё и одно из самых изученных извержений. В течение прошедших после извержения более 30 лет на Новых Толбачинских вулканах ведется мониторинг поствулканических минералообразующих процессов. Минералы класса арсенатов входят в группу второстепенных минералов современного преимущественно медного вулканогенно-эксгальционного рудопроявления [Набоко, Главатских, 1983] в зоне активных фумарольных процессов Второго конуса Северной группы вулканов (СП), образованных в период прорыва магнезиальных базальтов в ходе БТТИ. Установлены в отложениях фумарол, имеющих пространственную приуроченность к линейным субмеридионального простирания деформациям конуса. Содержание мышьяка в пробах газов в 1976 г. составило 1.1 мг/м³, в 1977 – от 2.7·10⁻⁵ до 0.22 мг/м³ [Меняйлов и др., 1980].

Мышьяк является одним из сравнительно редких элементов в литосфере. Его общая концентрация в земной коре, согласно оценкам, составляет 1.0-1.8 мг·кг⁻¹ [Taylor and McLennan, 1995; Wedepohl, 1995; Lide, 1996; Matschullat, 2000]. Большинство мышьяковых минералов имеют вторичное происхождение, благодаря тенденции As концентрироваться в жидкостях и парах, а также его низкой растворимости в природных сплавах. В целом, As и P могут быть включены только в основные пороодообразующие минералы в небольших количествах. Например, полевые шпаты, наиболее распространенные пороодообразующие минералы в коре, содержат лишь до 1.2 мас. % P₂O₅ [Kontak et al., 1996; Deeg et al., 2001]. Схема замещения 2Si⁴⁺ ↔ Al³⁺ + P, а распространенность щелочных полевых шпатов, содержащих P, связана с перглиноземистыми гранитами, пегматитами и риолитами [London, 1992]. Мышьяк еще более летуч, чем фосфор. Например, [Mambo et al., 1991] отмечают, что значения коэффициента распределения (As/P)_{газ}/(As/P)_{порода} в вулканических средах лежат в интервале от 10⁴ до 10⁵.

Использование комплекса рентгендифракционных, рентгеноспектральных и традиционных минералогических методов исследования позволили обнаружить в тонкодисперсных многофазных продуктах вулканических эксгальций БТТИ 7 эксгальционных минералов класса арсенатов: ламмерит Cu₃[(As,P)O₄]₂, аларсит AlAsO₄, копарсит Cu₄O₂[(As,V)O₄]Cl, йохиллерит Na(Mg,Zn)₃Cu(AsO₄)₃, урусовит Cu[AlAsO₅], брадачекит NaCu₄(AsO₄)₃ и филатовит K[(Al,Zn)₂(As,Si)₂O₈]. Пять из них (исключая ламмерит и йохиллерит) являются новыми минеральными видами (табл. 1, 2), из которых только два (аларсит и брадачекит) имели аналоги среди синтетических соединений.

В составе минеральных видов класса арсенатов принимают участие 7 видообразующих элементов (Cu, Al, K, Na, Mg, Zn, Si), помимо ведущих (As и O). Наиболее распространённым элементом в арсенатах является медь (в пяти минеральных видах). Для арсенатов БТТИ характерна встречаемость в виде как отдельных кристаллов, так и их скоплений. Наибольшее количество простых форм обнаружено на кристаллах брадачекита, облик кристаллов которого псевдоизометричный. Изометричный облик имеют кристаллы ламмерита и аларсита. Облик кристаллов урусовита и йохиллерита призматический, копарсита и филатовита - псевдотабличатый.

Большинство минералов группы арсенатов интенсивно окрашены, что значительно облегчает их идентификацию. Для 'минерала ламмерита, например, наиболее характерен интенсивный зеленовато-бирюзовый цвет; копарсит имеет буро-черный цвет, не просвечивающийся даже в тонких сколах; йохиллерит – фиолетовый до густого чернильного; урусовит–бледно-зеленый с бирюзой; брадачекит – сапфировый до синего, в толстых зёрнах – до темно-синего; аларсит и филатовит – бесцветны.

Минералы класса арсенатов ассоциируют с широким спектром новообразованных минеральных фаз – окислами, хлоридами, сульфатами и оксосульфатами, силикатами, агрегаты которых были представлены как хорошо окристаллизованными, так и тонкозернистыми, скрытокристаллическими до аморфных фазами. Отмечалось присутствие примесных гигроскопичных фаз, что сильно затрудняло исследование. Ведущие минералы представлены пономаревитом $K_4Cu_4OCl_{10}$, пийпитом $K_4Cu_4O_2(SO_4)_4 \cdot MeCl$, долерофанитом Cu_2OSO_4 , эвхлорином $NaKCu_3O(SO_4)_3$, сильвином KCl , а также минералами изоморфного ряда ключевскит-алюмоключевскит $K_3Cu_3(Fe^{3+}, Al) O_2(SO_4)_4$. Везде фиксируется тенорит CuO и гематит Fe_2O_3 . В некоторых пробах, отобранных на ранней (отбор 1980 г.) стадии постмагматической деятельности Второго конуса СП БТТИ, в которых арсенаты ламмерит и брадачекит, наряду с другими минералами меди, выступали в качестве основных новообразованных минеральных фаз, отмечались отдельные крупные кристаллы гематита псевдогексагонального облика чёрного цвета, а также их сростки, достигающие размеров до 0.5 см. Отличительной особенностью этих кристаллов гематита было значительное содержание в них Sn. Вмещающие изверженные породы (магнезиальные базальты умеренной щёлочности) вблизи газовых выходов были интенсивно преобразованы под воздействием фумарольных газов, что выражалось в обелении, в исчезновении структурных особенностей пирокластического материала и в широком распространении фтористых минералов, среди которых преобладал ральстонит $Na_xMg_xAl_{2-x}(F, OH)_6 \cdot yH_2O$.

Таблица 1. Результаты микронзондового анализа новых минералов группы арсенатов (% мас.)

Компоненты	Брадачекит (средний из 37 анализов)	Копарсит (средний из 21 анализа)	Урусовит (средний из 15 анализов)	Аларсит (средний из 20 анализов)	Филатовит
CuO	43.13	69.03	32.23	0.54	0.83
ZnO	0.79	–	0.25	–	3.85
Al ₂ O ₃	–	–	20.89	31.98	27.33
Fe ₂ O ₃	0.38	0.17	0.32	0.60	–
Na ₂ O	5.17	–	–	–	0.63
K ₂ O	0.35	–	–	–	12.85
SiO ₂	–	–	–	–	12.35
As ₂ O ₅	49.62	15.50	46.02	66.71	40.60
V ₂ O ₅	0.13	7.72	0.12	–	–
P ₂ O ₅	–	–	–	–	1.63
Cl	–	8.47	–	–	–
O = Cl ₂	–	-1.91	–	–	–
Сумма	99.57	98.98	99.83	99.83	100.07

Примечание. FeO 0.28 % мас. – в филатовите; SO₃ 0.57 % мас. – в копарсите. Микронзонды: Samebaх (аналитик В.В. Ананьев), Самеса SX-50 (аналитик П.С. Бернс). Прочерк означает, что компонент отсутствует.

Таблица 2. Диагностические линии дебаеграмм новых минералов группы арсенатов БТТИ.

Брадачекит <i>d(I)</i>	Копарсит <i>d(I)</i>	Урусовит <i>d(I)</i>	Аларсит <i>d(I)</i>	Филатовит <i>d(I)</i>
6.22(13)	5.31(30)	7.20(100)	4.36(20)	4.329(70)
3.60(21)	4.69(40)	4.844(9)	4.06(31)	3.897(70)
3.43(100)	3.70(30)	4.327(23)	3.442(100)	3.364(100)
3.21(35)	3.03(60)	3.604(10)	2.514(8)	3.300(50)
2.791(24)	2.82(10)	3.174(10)	2.359(15)	3.066(40)
2.696(18)	2.62(100)	3.125(20)	2.294(8)	2.981(60)
2.683(30)	2.39(40)	2.656(6)	2.178(7)	2.646(40)
2.665(17)	1.67(20)	2.458(8)	1.873(16)	
	1.55(10)		1.7207(8)	
	1.44(10)		1.4202(11)	

В пробах более позднего отбора, вплоть до 2001 г., содержание минералов гр. арсенатов в отложениях фумарол Второго конуса СП БТТИ резко падает в количественном отношении и приобретает статус в намного подчиненном значении.

По данным полевых измерений и экспериментальных исследований предполагаемая температура образования арсенатов находится в интервале 410-600°C. По положению в разрезе эта температура должна быть ближе к 600°C.

Ниже приводится краткая структурная характеристик минералов группы арсенатов.

Ламмерит [Филатов и др., 1984]. Аларсит – относится к структурному типу берлинита $AlPO_4$. Структуру можно представить как каркас α -кварца, в котором атомы Si^{4+} поочередно заменены атомами Al^{3+} и As^{5+} с удвоением параметра c [Семенова и др., 1994]. Йохиллерит [Главатских, Быкова, 1998]. Копарсит – оксоарсенат, наиболее адекватно описывается в терминах анионоцентрированных тетраэдров XA_4 [Vergasova et al., 1999]: тетраэдры OSu_4 объединяются через общие ребра в бесконечные цепи, аналогичные цепям ключевскита $K_3[Cu_3(Al,Fe)O_2](SO_4)_2$ [Vergasova et al., 1999; Кривовичев, Филатов, 2001]. Урусовит – слоистый алюмоарсенат. Вершинносвязные слои строятся поочередно из тетраэдров AsO_4 и AlO_4 , слои связываются тетрагональными пирамидами CuO_5 [Vergasova et al., 2000]. Брадачекит – ортоарсенат, структурный тип аллюодита $Na_2[FeMn_2(PO_4)_3]$. Реберносвязные цепочки октаэдров CuO_6 соединяются в слой через тетраэдры AsO_4 , слои формируют каркас через тетраэдры AsO_4 и квадраты CuO_4 [Filatov et al., 2001]. Филатовит – алюмоарсеносиликат, структурный тип цельзиана $Ba[Al_2Si_2O_8]$ [Vergasova et al., 2004].

Строение эксгалационных арсенатов БТТИ оказалось разнообразным и неординарным. Все они содержат изолированные тетраэдры AsO_4 и потому формально могут быть отнесены к ортоарсенатам (размерность 0D). Однако ряд из них уместно рассматривать как двойные (урусовит) или тройные (филатовит) соли, в результате чего они приобретают более высокую размерность: 2D в случае урусовита (слоистый), 3D для филатовита (каркасный). Копарсит, как оксосоль, «вносит вклад» в развитие кристаллохимии оксоцентрированных тетраэдров [Кривовичев, Филатов, 2001]. Филатовит оказался первым минералом группы полевых шпатов, в котором пятивалентные атомы (As^{5+}) предпочтительно заполняют тетраэдрические позиции.

Получены также яркие иллюстрации к известному в кристаллохимии правилу: кристаллическое строение и свойства химического соединения во многом определяются количеством валентных электронов, приходящихся в среднем на один атом (см. фазы Юм-Розери; бинарные алмазоподобные полупроводники $A^{III}B^V$ Н.А. Горюновой и др.). Так, аларсит и урусовит иллюстрируют замену $2Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + As^{5+}$ с сохранением $4e$ на один атом, в результате чего аларсит $Al^{3+}As^{5+}O_4$ сохраняет каркасное строение α -кварца $Si^{4+}O_2$, а в урусовите выделяются тетраэдрические слои $[Al^{3+}As^{5+}O_5]^{2-}$, тождественные кремнекислородным сеткам $[Si_2^{4+}O_5]^{2-}$ в слоистых силикатах.

Данные о новых минералах до присвоения им собственных названий и опубликования результатов исследований были рассмотрены и одобрены комиссиями по новым минералам и названиям минералов Российского минералогического общества при РАН и Международной Минералогической Ассоциации (ИМА). Названия новым минералам присвоены по химическому составу (аларсит, копарсит), а также по имени отечественных (филатовит, урусовит) и зарубежных (брадачекит) ученых, внесших значительный вклад в дело развития Наук о Земле.

Список литературы

Большое трещинное Толбачинское извержение / Под ред. С. А. Федотова. М.: Наука, 1984. С. 638.

Главатских С.Ф., Быкова Е.Ю. Первая находка эксгалационного йохиллерита (Камчатка) // ДАН. 1998. Т. 361. № 6. С. 795-798.

- Кривовичев С.В., Филатов С.К.** Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. 199 с.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н.** Геохимические особенности эксгалиций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.** Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 164 с.
- Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П., Филатов С.К., Ананьев В.В.** Аларсит $AlAsO_4$ – новый минерал вулканических эксгалиций // ДАН. 1994. Т. 338. № 4. С. 501-505.
- Филатов С.К., Гайдамако И.М., Главатских С.Ф., Сорокин Н.Д.** Эксгалиционный ламмерит $Cu_3[(As,P)O_4]_2$ (Камчатка) // ДАН. 1984. Т.279. № 1. С. 197-200.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.** Rock-Forming minerals. Vol. 4a. Framework Silicates: Feldspars. The Geological Society. London. 2001.
- Filatov S.K., Vergasova L.P., Gorskaya M.G., Krivovichev S.V., Ananiev V.V.** Bradaczekite, $NaCu_4(AsO_4)_3$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia// Canadian Mineralogist. 2001. Vol. 39. P. 1115-1119.
- Kontak D.J., Martin R.F., Richard L.** Patterns in phosphorus enrichment in alkali feldspar, South Mountain batholit, Nova Scotia, Canada // Eur. J. Mineral., 1996. V. 8. P. 805-824.
- Lide D. R., ed.** CRC Handbook of Chemistry and Physics // CRC Press, Boca Raton, U.S.A. 1996.
- London D.** Phosphorus in S-type magmas: the P_2O_5 content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites and rhyolites // Am. Mineral., 1992. 77. P. 126-145.
- Mambo V.S., Yoshida M., Matsuo S.** Partition of arsenic and phosphorus betwin volcanic gases and rock. Part I: Analytical data and magmatic conditios of Mt. Usu, Japan // J. Volcanol. Geotherm. Res., 1991. 46. P. 37-47.
- Matschullat J.** Arsenic in the geosphere – a review // Sci. Total Environ., 2000. 249. P. 297-312.
- Taylor S.R., McLennan S.M.** The geochemical evolution of the continental crust // Rev. Geophys., 1995. 33. P. 241-265.
- Vergasova L.P., Starova G.L., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Ananiev V.V.** Coparsite, $Cu_4O_2[(As,V)O_4]Cl$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // The Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 911-914.
- Vergasova L.P., Filatov S.K., Gorskaya M.G., Molchanov A.A., Krivovichev S.V., Ananiev V.V.** Urusovite, $Cu[AlAsO_5]$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Eur. J. Mineral. 2000. 12. P. 1041-1044.
- Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns C.P., Ananiev V.V.** Filatovite, $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 533-536.
- Wedepohl K.H.** The composition of the continental crust // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995. V. 59. P. 1217-1232.