

Научные статьи

УДК 549.76

DOI: 10.31431/1816-5524-2023-2-58-5-16

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГАЛОТРИХИТА НА ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЯХ КАМЧАТКИ

© 2023 Р.М. Шевелева^{1,2}, М.А. Назарова¹, А.А. Нуждаев¹, П.С. Жегунов¹, Е.С. Житова¹¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия, 683006;
e-mail: zhitova_es@mail.ru²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, 199034;
e-mail: rezeda_marsova@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.; после доработки 04.05.2023 г.; принята в печать 26.06.2023 г.

Проявления галотрихита установлены повсеместно на геотермальных полях Камбально-Паужетско-Кошелевского района, комплекса Большой Семячик и вулкана Мутновский (Камчатка, Россия). Галотрихит образует выцветы на прогретых до 70°C грунтах, вокруг парогазовых струй и бурлящих котлов. В тесной ассоциации с галотрихитом встречены чермигит, роценит, ссомольнокит, гипс, алуноген, барит, мелантерит, гексагидрит, минералы группы копиапита, вольтаита и алунита. Химический состав галотрихитов, опробованных на различных геотермальных полях, близок и характеризуется примесью Mg в позиции Fe²⁺, соотношение Fe²⁺:Mg от 90:10 до 50:50, в некоторых образцах фиксируется примесь Fe³⁺ в позиции Al, достигая соотношения Al:Fe³⁺ = 85:15. Галотрихит — характерный минерал вулканических низкотемпературных обстановок, он образуется в результате изменения первичных минералов гидротермальным флюидом и представляет собой промежуточную форму кристаллизации выщелоченных элементов. При этом локальные условия минералообразования — вариации Eh, pH, температуры поверхности, а также элементного состава — не отражаются на химическом составе или иных типоморфных особенностях галотрихита. Механизм образования галотрихита как на геотермальных полях, так и в зонах окисления сульфидных руд, вероятно, идентичный.

Ключевые слова: галотрихит, вулканизм, фумарола, геотермальное поле, химический состав, сульфаты.

ВВЕДЕНИЕ

Галотрихит имеет идеальную химическую формулу Fe²⁺Al₂(SO₄)₄×22H₂O и является наиболее распространенным минералом группы галотрихита с упрощенной химической формулой M²⁺M₂³⁺(SO₄)₄×22H₂O, где M²⁺ = Fe²⁺, Mn²⁺, Zn, Mg, Co, Ni и M³⁺ = Al, Fe³⁺, Cr. Если обратиться к минералогическим базам данных (<https://www.mindat.org>, <https://www.webmineral.com>), то галотрихит описан в 214 местах Европейского Союза и, в основном, его образование связано с техногенным выщелачиванием и переносом элементов в зонах окисления рудных месторождений. Также галотрихит образуется в низкотем-

пературных вулканических обстановках, хотя описания таких находок единичны. В качестве примера приведем описание галотрихита среди солевых выцветов вулканических эксгальций вулканов Поас и Ирасу в Коста-Рике (Rodríguez, Bergen, 2017; Ulloa et al., 2018) и Уайт-Айленд в Новой Зеландии (Cody, Grammer, 1979). В России известно шесть мест, где обнаружен галотрихит: из них в трех местах генезис минерала связан с зоной окисления рудных месторождений Cu, W и Hg (Eremin et al., 2014; Gongalsky, Krivolutskaia, 2019), а в трех других местах находок минерал образуется в результате вулканической деятельности. Так, галотрихит вулканического генезиса описан на геотермальных полях кальдеры Узон

(Федотов, Масуренков, 1991), вулкана Мутновский (Камчатка) (Округин, 2004; Zhitova et al., 2022) и вулкана Эбеко (о. Парамушир, Курильские острова) (Bortnikova et al., 2005).

Геотермальные поля Камчатки представляют собой специфичные условия минералообразования за счет особенных физико-химических и термодинамических условий среды. Привнос ряда химических элементов и соединений на поверхность термального поля осуществляется через парогазовые струи: циркулирующие в пределах геотермального поля воды, в основном кислые, приводят к растворению исходных пород, мобилизации и переносу химических элементов с последующим участием во вторичном минералообразовании (Adams et al., 2017; Ciesielczuk et al., 2013; McCollom et al., 2013; McHenry et al., 2017; Rodríguez et al., 2016). Поверхность аргиллизитов геотермального поля в результате естественного процесса выноса элементов покрывается сверху вторичными минералами, представленными, в основном, гидратированными сульфатами различных одно-, двух- и трехвалентных катионов (Zhitova et al., 2022). Несмотря на непостоянный период существования сульфатов на поверхности геотермального поля за счет постоянного растворения и кристаллизации, они являются неотъемлемыми участниками гидротермального процесса — выщелачивания горных пород кислыми водами и конденсации флюида, привносимого парогазовыми струями. Выцветы состоят из ряда минералов близкого химического состава, которые очень редко образуют отдельные кристаллы или мономинеральные образования, что усложняет полноценную идентификацию минерального состава этих образований. Это привело к тому, что данный тип минерализации, проявленный на Камчатке и Курильских островах, систематически не изучался и ограничивался единичными работами (Округин, 2004; Федотов, Масуренков, 1991; Bortnikova et al., 2005; Zhitova et al., 2022). Отдельно отметим, что галотрихит обладает специфическими магнитными свойствами за счет наличия в составе ионов железа, и его синтетические аналоги потенциально могут быть востребованы высокотехнологичной промышленностью (Васильчикова и др., 2022). Целью настоящей работы является описание галотрихита, образующегося на различных геотермальных полях Камчатки, как одного из основных и широко распространенных минералов солевых выцветов. Работа выполнена с целью корректного установления минерала группы галотрихита, определения его химического состава, ассоциирующих с ним минералов на различных геотермальных полях, а также обобщения условий образования данных ассоциаций.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Отбор проб производился на следующих геотермальных полях Камчатки (рис. 1): Южно-Камбальном Центральном и Северо-Камбальном, Нижне- и Верхне-Кошелевских, Верхне-Паужетском, Северном Кратере Центрального Семячика, Донном и Дачном полях вулкана Мутновский. Для маркировки проб были использованы буквенные обозначения термальных полей, сопровождаемые номером точки отбора, годом и порядковым номером пробы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы, отобранные на геотермальных полях Камчатки, были идентифицированы методом порошкового рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Для рентгенодифракционного исследования образцы растирались в порошок с помощью корундовой ступки, закреплялись гексаном на стеклянной подложке, выкладывались на платиновый держатель и снимались на настольных порошковых рентгеновских дифрактометрах Rigaku «MiniFlex II» (Ресурсный Центр Рентгенодифракционные методы исследования (РЦ РДМИ) СПбГУ) с вертикальным гониометром. Съемка проводилась при следующих условиях: излучение $\text{CuK}\alpha$ или $\text{CoK}\alpha$, $U = 30$ кВ, $I = 15$ мА, диапазон углов 2θ от 10 до 50° , скорость съемки $4\text{--}6^\circ/\text{мин}$, шаг 0.02° , экспозиция 2 с. Часть проб были проанализированы методом Гандольфи (Gandolfi, 1964) на монокристалльном дифрактометре Rigaku «R-AxisRapid II» (геометрия Дебая-Шеррера (Mueller, 2022), $d = 127.4$ мм) с изогнутым двухмерным детектором «imaging plate», оснащенном источником рентгеновского излучения с вращающимся анодом (РЦ РДМИ). Условия съемки: излучение $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1.79026$, микрофокусная оптика и детектор с цилиндрической пластиной изображения, $U = 40$ кВ, $I = 15$ мА, диапазон углов 2θ от 3 до 140° , скорость съемки $1^\circ/\text{мин}$, шаг съемки 0.01° , экспозиция 1 с. Результаты съемки были обработаны с использованием пакета программ Osc2Tab/SQRay (Бритвин и др., 2017). Также съемка исследуемых образцов проводилась на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu «XRD-7000 Maxima» (Аналитического Центра Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук) с горизонтальным гониометром, поликапиллярной системой и вращением образца. Режим съемки: излучение $\text{CuK}\alpha$, $U = 30$ кВ, $I = 30$ мА, диапазон углов 2θ от 4 до 65° , скорость съемки $2^\circ/\text{мин}$, шаг 0.1° , экспозиция 3 с. Данные были обработаны

в программе PDXL2 (Rigaku, 2018) с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Для исследования с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образцы солевых выцветов заливались эпоксидной смолой, полировались и покрывались тонким слоем углерода. Сложность работы с солевыми выцветами заключалась в их рыхлости и высокой водорастворимости, вследствие чего была сделана полировка с помощью алмазной пасты (без контакта с водой). Химический состав образцов был изучен на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный аналитической энергодисперсионной приставкой (EDX) X-Max 20 ($U = 20$ кВ, $I = 1.5$ нА, диаметр пучка 5 мкм) (Ресурсный Центр СПбГУ «Геомодель»). В качестве стандартов использовались FeS_2 для Fe и S; MgO для Mg; SiO_2 для Si; Al_2O_3 для Al; Mn для Mn. Содержания химических элементов в образцах галотрихита были усреднены для каждого образца, расчет формульных коэффициентов проводился по сумме катионов ($\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Al} + \text{S} = 7$), при этом содержание молекул H_2O рассчитывалось согласно стехиометрии галотрихита, то есть 22 молекулы H_2O (содержание воды в галотрихите подтверждено в работе (Zhitova et al., 2023)).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В пределах Камбального вулканического хребта изучено Южно-Камбальное Центральное геотермальное поле (рис. 1б; 2д); опробование выцветов проводилось в центральной, наиболее прогретой части поля, где сконцентрирована основная гидротермальная активность. Отобранный галотрихит образует выцветы на площадке рядом с крупным бурлящим котлом ($\text{pH} \sim 7.4$; $T_{\text{воды}} \sim 97^\circ\text{C}$), площадь прогретого участка вокруг котла составила около 10 м². Температура аргиллизированных пород на небольшой глубине в месте отбора образцов составила 50–60°C. Солевые выцветы чаще всего образуют белые корочки на поверхности аргиллизитов. Согласно данным порошкового рентгенодифракционного анализа, во всех пробах количественно преобладает галотрихит, в ассоциации с ним зафиксированы чермигит и сера, а глинистая масса была идентифицирована как монтмориллонит в ассоциации с пиритом и марказитом. На Северо-Камбальном геотермальном поле (рис. 1а) образцы, в основном, отбирались вблизи парогазовых струй в 2014 и 2016 гг. Температура парогазовых струй составляла $\sim 100^\circ\text{C}$, а температура окружающего грунта — порядка 70°C или ниже. В этих пробах галотрихит был встречен в ассоциации с глини-

стыми минералами, алуногеном, чермигитом и новым, на тот момент, минералом, впоследствии названным аммонивольтаитом (Zhitova et al., 2018). Более систематический пробоотбор с поверхности Северо-Камбального термального поля позволил обнаружить галотрихит, самородную серу, пирит, ссомольнокит, роценит, алуноген, аммониевые сульфаты, кристобаллит, глинистые минералы, и, вероятно, югаваралит.

В пределах Кошелевского вулканического массива опробование проводилось на Нижне- и Верхне-Кошелевских геотермальных полях. На площади Нижне-Кошелевского геотермального поля (рис. 1в; 2ж) солевые выцветы широко распространены на прогретых поверхностях аргиллизированных пород. Обилие галотрихита встречено на участке «Большая Сухая Воронка» — это площадка размером 10×15 м на западной границе которой находится мощный пульсирующий котел ($\text{pH} \sim 3.8$; $T_{\text{воды}} = 94^\circ\text{C}$). На данном участке выцветы представлены бело-желтыми «кружевными» солями и встречаются в ассоциации с роценитом, монтмориллонитом и кремнеземом, каолинитом и гипсом, а также с чермигитом. Более оранжевые, просвечивающие солевые корочки натечной формы представлены галотрихитом в срастании с минералами группы копиапита, а внешне более белый и «пушистый» образец, по данным порошкового анализа, представлен чистым галотрихитом.

На площади Верхне-Кошелевского геотермального поля (рис. 1б) выцветы встречаются повсеместно на прогретых участках: на теплых грунтах, вблизи парогазовых струй и водных котлов. Материал, отобранный в центральной части поля на участке «Полигон» (рис. 2е), представлен различными по форме и структуре выцветами солей: от белых игольчатых кристаллов до жестких корочек желто-коричневого цвета, среди которых были идентифицированы галотрихит, сера и минералы группы вольтаита.

На площади Паужетского геотермального месторождения опробовано Верхне-Паужетское поле. На поверхности Верхне-Паужетского термального поля (рис. 1б) на прогретых участках аргиллизитов, вблизи парогазовых струй и водных котлов происходит образование корочек солевых выцветов (рис. 2а). Среди отобранных солей в южной части поля идентифицирован галотрихит в ассоциации с алуногеном, чермигитом и баритом, а также с минералами группы алунита/ярозита, алуногеном, гипсом и гексагидритом. Температура поверхности в точке опробования составила около 60–70°C.

В пределах Вулканического комплекса Большой Семьячик образцы отбирались на различных термальных полях, но в работе

приведено наиболее изученное термальное поле — Северный Кратер Центрального Семячика. Образование выцветов на геотермальном поле Северного Кратера Центрального Семячика (рис. 1з) по нашим наблюдениям происходит наиболее интенсивно, по отношению к другим рассматриваемым в данной работе объектам. На поверхности аргиллизитов и вокруг парогазовых

струй, водных и грязеводных котлов, возгоны и выцветы формируют на большей части поля сплошные покровы мощностью до 3–4 см (рис. 2д). Белые игольчатые кристаллы галотрихита в большом количестве встречаются в ассоциации с монтмориллонитом, алуногеном, минералами группы коппаита, кремнеземом, и, возможно, реликтами породообразующего амфибола —

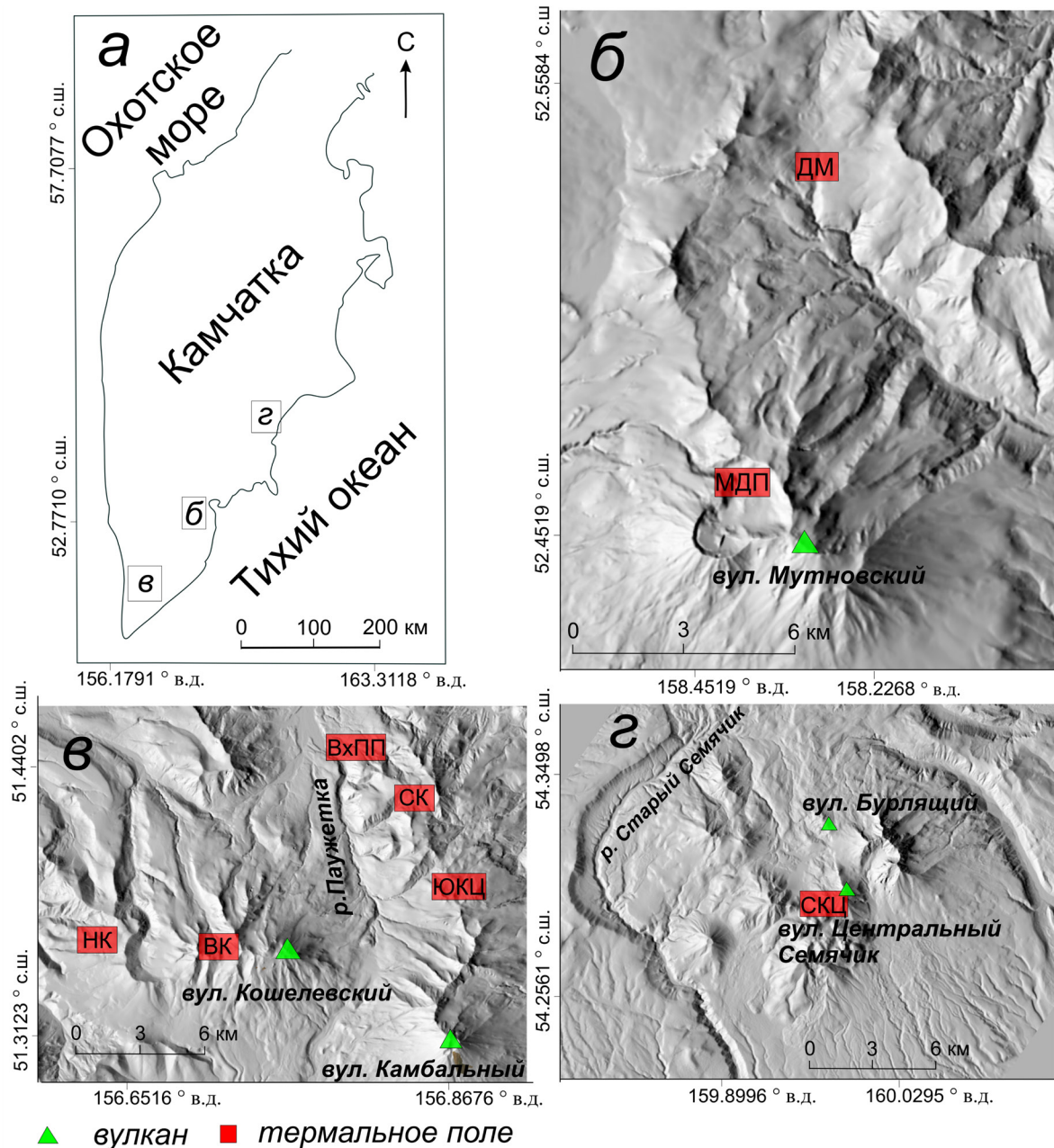


Рис. 1. Обзорная карта объектов исследования (а); вулкан Мутновский (б); Паужетско-Камбально-Кошелевский геотермальный район (в); вулканический массив Большой Семячик (г). ЮКЦ — Южно-Камбальное Центральное, СК — Северо-Камбальное; НК — Нижне-Кошелевское, ВК — Верхне-Кошелевское; ВхПП — Верхне-Паужетское; ДМ — Дачное вулкана Мутновский, МДП — Донное вулкана Мутновский; СКЦ — Северный Кратер Центрального Семячика.

Fig. 1. Map of localities where halotrichite was collected (а); Mutnovsky volcano (б); Pauzhetka-Kambalny-Koshelev geothermal area (в); Bolshoi Semichik volcanic massif (г). ЮКЦ — Uzhno-Kambalny Centralnoe, СК — Severo-Kambalny; НК — Nizhne-Koshelev, ВК — Verkhne-Koshelev; ВхПП — Verkhne-Pauzhetka; ДМ — Dachnoe of the Mutnovsky volcano; МДП — Donnoe of the Mutnovsky volcano; СКЦ — Severny Crater of the Central Semichik.

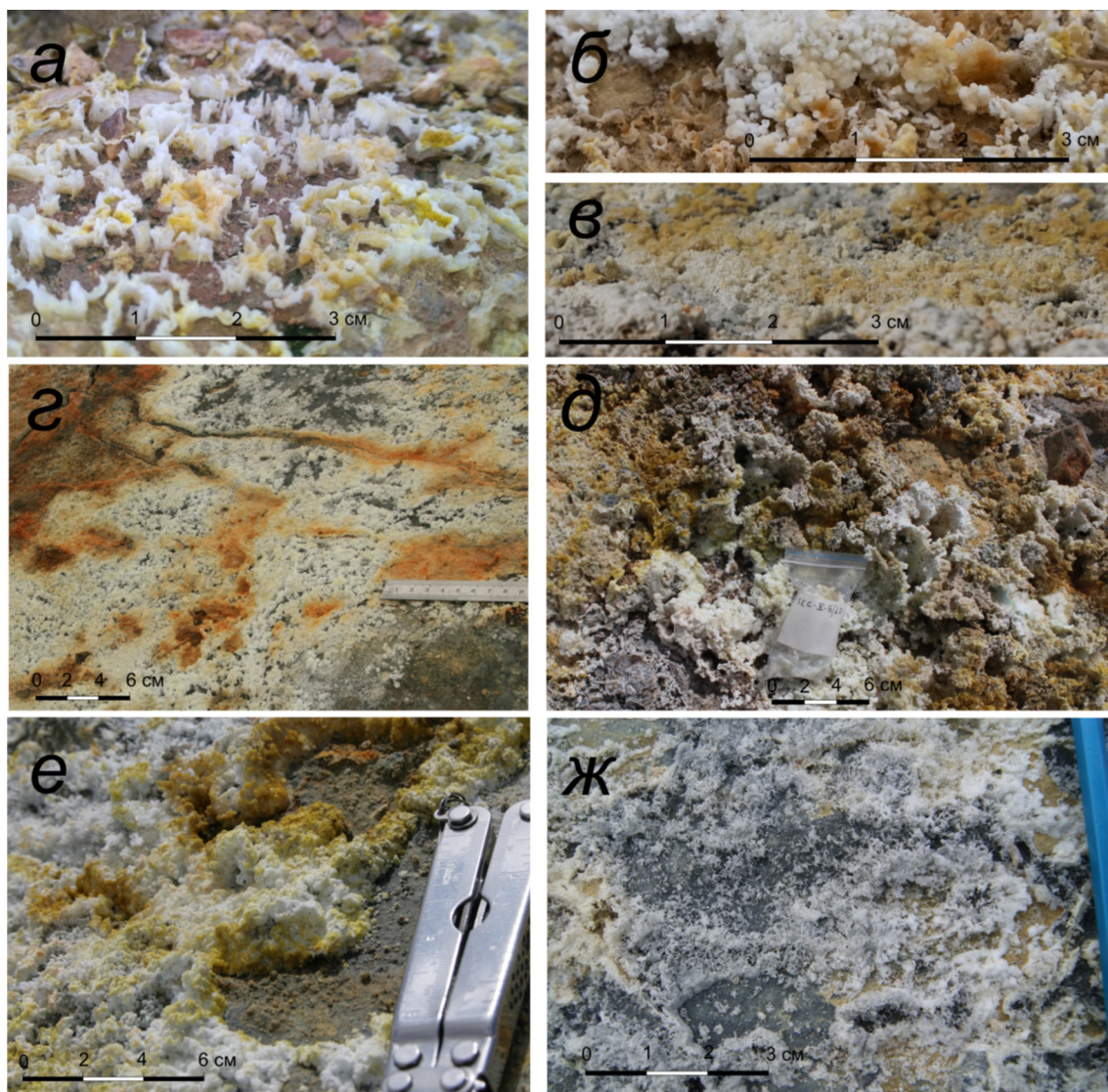


Рис. 2. Галотрихиты разных геотермальных полей: Верхне-Паужетское (а); Дачное (б); Донное фумарольное поле (в); Южно-Камбальное Центральное (г); Северный кратер Центрального Семячика (д); Верхне-Кошелевское (е); Нижне-Кошелевское (ж).

Fig. 2. Halotrichite from different geothermal fields: Verkhne-Pauzhetka (a); Dachnoe (b); Donnoe fumarole field (v); Uzhno-Kambalny Centralnoe (g); Severny Crater of the Central Semiachik (d); Verkhne-Koshelev (e); Nizhne-Koshelev (zh).

глаукофана, а также вермикулита в пробах из Северного кратера Центрального Семячика. Температура аргиллизитов у поверхности в точке опробования солей варьировала от 30 до 50°C, а на глубине 20 см составляет от 60°C до 80°C.

В пределах вулкана Мутновский образцы отбирались на фумарольном поле Донное (есть участок с температурой ~200°C) и термальном поле Дачное. Пробы галотрихита отобраны в северной части кратера вулкана Мутновский, на фумарольном поле Донное (рис. 1б), в пределах наиболее прогретых участков с мощными парогазовыми струями и бурлящими водными и грязеводными котлами (рН~2.6; $T_{\text{воды}} \sim 72^\circ\text{C}$). Температура у поверхности в местах опробования варьирует от 40°C до 60°C. Белые игольчатые

сростки кристаллов среди пестрых (от оранжевых до серых и белых с зеленоватым оттенком) солевых выцветов (рис. 2в) представлены галотрихитом в ассоциации с мелантеритом и алуногеном.

На Дачном термальном поле (рис. 1б) пышные солевые корочки (рис. 2б) отбирались вокруг парогазовых струй температурой до 98–99°C (при этом температура поверхности составила около 70°C или ниже) и на прогретых участках ($T \sim 40\text{--}50^\circ\text{C}$ на поверхности). Белоснежные соли были идентифицированы как ассоциация галотрихита и алуногена, а среди ажурных сухих белых с коричневатыми зонами и оранжевыми натечными корочками солей также обнаружены мелантерит, кристобалит и минералы группы копиапита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распространенность галотрихита среди изученных объектов. Наши аналитические исследования свидетельствуют, о том, что галотрихит является наиболее распространенным гидратированным сульфатом на поверхности геотермальных полей. Минерал был идентифицирован (используя данные порошковой рентгеновской дифракции (рис. 3) и химического состава с полированных препаратов) на 8-ми геотермальных полях: Дачное и Донное вулкана Мутновский, Северный кратер Центрального Семячика, Нижне- и Верхне-Кошелевское, Верхне-Паужетское, Северо- и Южно-Камбальное поля Камбального вулканического хребта. Галотрихит также визуальнo идентифицируется в пробах с других геотермальных полей, таких как Парящая Долина и Верхнее геотермальное поле вулкана Бурлящий вулканического комплекса Большой Семячик, а также Верхне-Мутновское поле вулкана Мутновский, которые еще в процессе аналитического изучения, отобранные и исследуемые нашим коллективом.

Подложка, на которой образуются галотрихит и ассоциирующие с ним сульфатные минералы (табл. 1), состоит из глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) (рис. 4), а также сульфидов (пирита и марказита). Достаточно широко распространен кремнезем, представленный опалом, кристобалитом, образование которого связано с разложением исходных силикатных пород. В ассоциации с галотрихитом часто встречаются сера и сульфаты Al и Fe. К сульфатам Al относятся алуноген, минералы

группы алунита и чермигит/лонкрикит (рис. 4). Наличие квасцов (чермигит, лонкрикит) отражает геохимическую специфику геотермальных полей Камчатки — высокое содержание NH_3 в парогазовых струях. Ранее квасцы отмечались на геотермальных полях Камбального вулканического хребта и Кошелевского вулканического массива (Житова и др., 2019), вулкана Мутновский (Zhitova et al., 2022) и вулканического комплекса Большой Семячик (Серафимова, Карпов, 1989). Среди сульфатов железа встречаются роценит, мелантерит, ссомольнокит, минералы группы вольтаита и копияпита, возможен лонкрикит (Fe^{3+} — аналог чермигита). В отдельных образцах встречаются гипс, барит и гексагидрит.

На основании систематического фазового исследования минералов солевых выцветов можно заключить, что галотрихит характерен для низкотемпературной формации вулканически активных обстановок. Минерал представлен на всех изученных нами геотермальных полях и является наиболее распространенным. В ассоциации с галотрихитом в данной формации встречаются гидратированные сульфаты таких катионов как Fe, Al, NH_4 , а также Ca, Ba и Mg.

Химический состав галотрихита. Химический состав всех изученных образцов соответствует галотрихиту: основной двухвалентный катион — Fe, основной трехвалентный катион — Al, основной анион — сульфат (табл. 2). Для всех образцов характерна примесь Mg, замещающего Fe^{2+} , то есть изученные образцы являются членами серии твердых растворов галотрихит $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ — пикерингит $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$. При этом

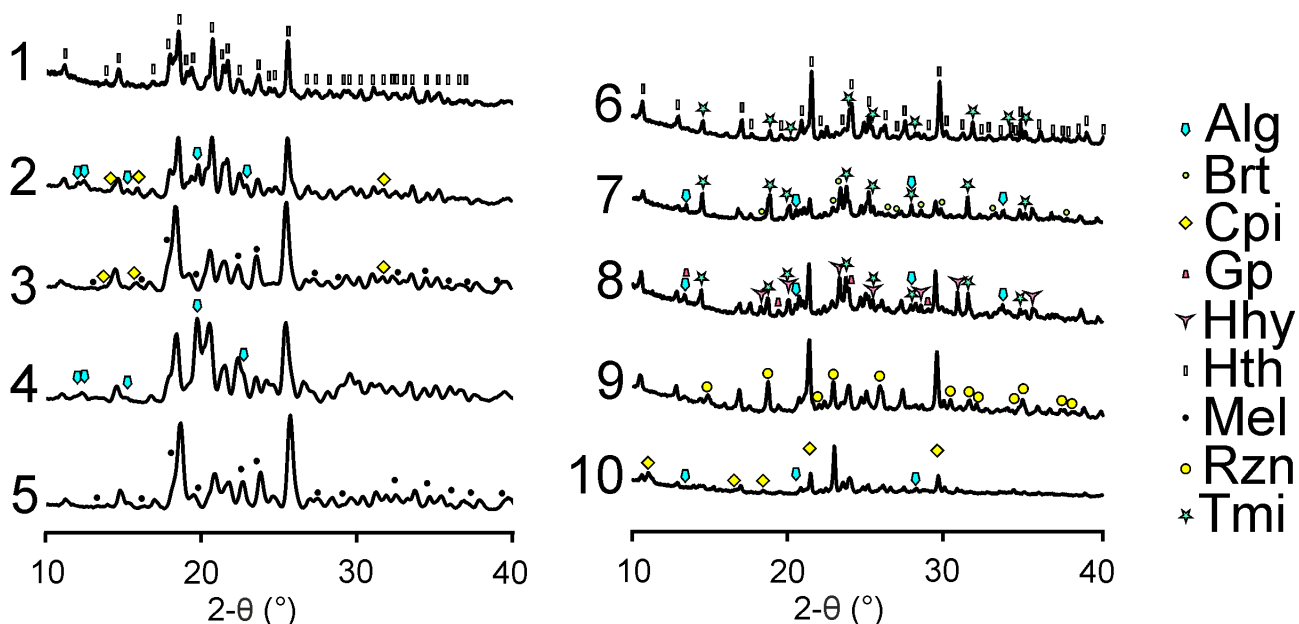


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы некоторых образцов.

Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of some samples.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Таблица 1. Минералы, обнаруженные в ассоциации с галотрихитом и их идеальные химические формулы
Table 1. Minerals found in association with halotrichite and their ideal chemical formulas

Геотермальное поле	Минералы ассоциации и их идеальная химическая формула	
Южно-Камбальное Центральное	чермигит	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_{4/2} \times 12\text{H}_2\text{O}$
	сера	S
	монтмориллонит	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
	пирит	FeS_2
	марказит	FeS_2
Северо-Камбальное	чермигит	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_{4/2} \times 12\text{H}_2\text{O}$
	аммонировольтаит (м.г. вольтаита)	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \times 18\text{H}_2\text{O}$
	роценит	$\text{FeSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$
	ссомольнокит	$\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
	алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 17\text{H}_2\text{O}$
	кристобаллит	SiO_2
	югаварилит	$\text{Ca}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	пирит	FeS_2
	сера	S
Нижне-Кошелевское	роценит	$\text{FeSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$
	монтмориллонит	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
	кремнезем	SiO_2 и/или $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
	каолинит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
	гипс	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
	чермигит	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_{4/2} \times 12\text{H}_2\text{O}$
	м.г. копиапита	$M^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$ $(M^{2+} = \text{Ca, Fe, Cu, Mg, Zn})$ или $\text{Al}_{2/3}^{3+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_{6/6}(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$
Верхне-Кошелевское	м.г. вольтаита	$M^+\text{Al}_2M^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \times 18\text{H}_2\text{O}$ ($M^+ = (\text{NH})_4, \text{K}$; $M^{2+} = \text{Mg, Fe, Zn}$)
	сера	S
Верхне-Паужетское	алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 17\text{H}_2\text{O}$
	чермигит	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_{4/2} \times 12\text{H}_2\text{O}$
	барит	BaSO_4
	м.г. алунита/ярозита	$AB_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $A = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Tl}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ba}^{2+}; B = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ в комбинации с Al^{3+}
	гексагидрит	$\text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$
	гипс	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
Северный кратер Центрального Семячика	монтмориллонит	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
	алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 17\text{H}_2\text{O}$
	м.г. копиапита	$M^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$ $(M^{2+} = \text{Ca, Fe, Cu, Mg, Zn})$ или $\text{Al}_{2/3}^{3+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_{6/6}(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$
	кремнезем	SiO_2 и/или $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
Донное поле вул- кана Мутновский	мелантерит	$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
	алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 17\text{H}_2\text{O}$
Дачное поле вул- кана Мутновский	мелантерит	$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
	алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 17\text{H}_2\text{O}$
	кристобаллит	SiO_2
	м.г. копиапита	$M^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$ $(M^{2+} = \text{Ca, Fe, Cu, Mg, Zn})$ или $\text{Al}_{2/3}^{3+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_{6/6}(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$

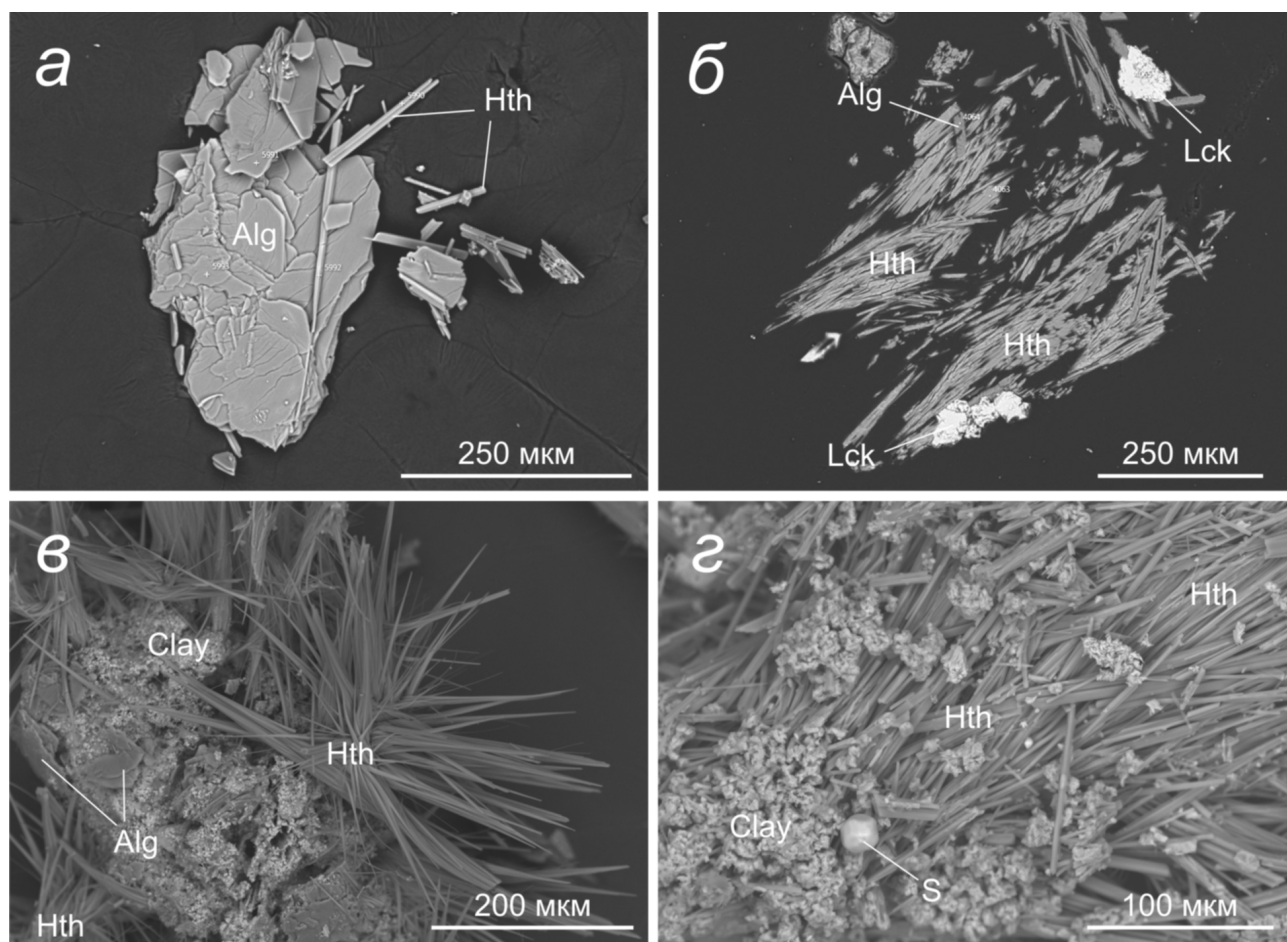


Рис. 4. Изображения галотрихита в обратно-рассеянных электронах: полированный галотрихит с Нижне-Кошелевского геотермального поля (а); зерна с Верхне-Паужетского геотермального поля (б); галотрихит на глинисто-сульфидной подложке с Нижне-Кошелевского геотермального поля (в); галотрихит в ассоциации с серой и глинистыми минералами с Северо-Камбального геотермального поля (г). Hth — галотрихит, Lck — лонкрикит, Alg — алуноген (обозначения согласно (Warr, 2021)).

Fig. 4. Images of halotrichite in back-scattered electrons: polished sample from Nizhne-Koshelev (a); grains from Verkhne-Pauzhetka (b); halotrichite growing on clay from Nizhne-Koshelev (c); halotrichite in association with sulfur and clay minerals from Severo-Kambalny (d). Hth — halotrichite, Lck — loncreekite, Alg — alunogen (in accord with (Warr, 2021)).

содержание Mg в различных образцах достаточно близко, соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ от 90:10 до 70:30. Исключение составляют только образцы из Северного Кратера Центрального Семячика, где вариации соотношения $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ достигают фактически 50:50. Наиболее обеднены магнием образцы с Северо-Камбального геотермального поля (табл. 2). Для некоторых образцов (табл. 2) отмечен переизбыток $\text{Fe}+\text{Mg}$ и недостаток Al. На основании этого предположено, что часть железа окислена и представлена в виде Fe^{3+} в позиции Al, данное замещение отвечает серии твердых растворов галотрихит $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ — билинит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$. Замещение в позиции трехвалентного катиона гораздо менее значительно, поскольку соотношение $\text{Al}:\text{Fe}^{3+}$ достигает ощутимого значения в 85:15 только для галотрихита с Северо-Камбального и Дачного

геотермальных полей. В позиции S примеси не обнаружены.

В целом, галотрихиты различных геотермальных полей имеют близкий химический состав и не показывают широкого изоморфизма, в составе минералов в качестве основных и примесных элементов присутствуют только породообразующие элементы (Fe, Mg, Al и S). Наличие только породообразующих элементов свидетельствует о том, что минерал является продуктом изменения исходных аргиллизированных пород и минералов в условиях низкотемпературного (до 100°C) выщелачивания, связанного в нашем случае с активными вулканическими процессами. Это также позволяет предположить, что локальные условия минералообразования, такие как вариации Eh и pH и температуры вокруг парогазовых струй, пульсирующих котлов и на прогретых

Таблица 2. Химические составы галотрихита с геотермальных полей

Table 2. Chemical composition of halotrichite from different geothermal fields

	Камбальный		Кошелевский		Паужетка	Мутновский		Большой Семячик
Поле	ЮКЦ	СК	НК	ВК**	ВхПП	ДМ	МДП	СКЦ**
мас. %								
FeO	6.94	7.53	6.81	6.58	5.81	7.55	7.37	4.38
MgO	0.61	0.11	0.77	1.20	1.26	0.41	0.51	2.09
Al ₂ O ₃	11.11	9.13	11.07	12.34	11.52	10.19	11.47	10.76
Fe ₂ O ₃	0.41	2.79	0.37	-	-	2.37	-	1.00
SO ₃	37.50	36.49	36.31	34.71	36.48	36.45	36.33	36.15
H ₂ O*	45.43	43.96	44.66	45.65	44.92	45.25	44.92	44.57
Сумма	102.2	100.0	100.0	100.48	100.0	102.2	100.6	98.95
Коэффициент в формуле рассчитан на Mg + Al + Fe + S = 7								
Fe	0.84	0.94	0.84	0.79	0.71	0.92	0.90	0.54
Mg	0.13	0.02	0.17	0.26	0.28	0.09	0.11	0.46
ΣM ²⁺	0.97	0.97	1.01	1.05	0.99	1.01	1.01	1.00
Al	1.90	1.61	1.93	2.10	1.99	1.75	1.98	1.88
Fe ³⁺	0.04	0.31	0.04	-	-	0.26	-	0.11
ΣM ³⁺	1.94	1.93	1.97	2.10	1.99	2.01	1.98	1.99
S	4.08	4.11	4.02	3.76	4.02	3.98	4.00	4.01
H ₂ O*	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00

Примечание. ЮКЦ — Южно-Камбальное Центральное, СК — Северо-Камбальное; НК — Нижне-Кошелевское, ВК — Верхне-Кошелевское; ВхПП — Верхне-Паужетское; ДМ — Дачное вулкана Мутновский, МДП — Донное вулкана Мутновский; СКЦ — Северный Кратер Центрального Семячика.

* рассчитано согласно стехиометрии минерала; ** приведено в работе Zhitova et al., 2023.

Note. ЮКЦ — Uzhno-Kambalny Centralnoe, СК — Severo-Kambalny; НК — Nizhne-Koshelev, ВК — Verkhne-Koshelev; ВхПП — Verkhne-Pauzhetka; ДМ — Dachnoe of the Mutnovsky volcano; МДП — Donnoe of the Mutnovsky volcano; СКЦ — Severny Crater of the Central Semiachik.

* calculated according to halotrichite stoichiometry; ** originally provided by Zhitova et al., 2023.

грунтах, а также характеристики отдельно взятых геотермальных полей (например, элементный состав материнских пород и/или парогазовых струй), не отражаются в особенностях химического состава галотрихита, поскольку образцы, отобранные в разные годы на разных объектах, оказались достаточно близкими по химическому составу. При этом, в доступных литературных источниках нам удалось найти только один химический состав галотрихита, образованного в обстановке активного вулканизма, на фумарольном поле вулкана Уайт-Айленд в Новой Зеландии; эмпирическая формула такого галотрихита $[(\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}]$ (Cody, Grammer, 1979). Интересно, что данный состав сходен с составами галотрихита, полученными в результате нашего исследования. На основании данных о химическом составе, можно предположить, что галотрихит со значительной примесью пикеренгитового минерала и общей формулой $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, является минералом-индикатором геотермальных полей и низкотемпературных участков фумарольных полей, связанных с активной вулканической деятельностью. Более тонкие типоморфные

особенности галотрихита и их связь с особенностями вулканического процесса к настоящему времени не выявлены.

Условия образования галотрихита. Описанный в работе галотрихит образует выцветы на геотермальных и фумарольных площадках на поверхности грунтов с температурой до 70°C. Примечательно, что галотрихит образуется достаточно быстро, в течение нескольких дней или даже часов, то есть почти всегда присутствует на геотермальных и фумарольных полях, несмотря на высокую водорастворимость минерала и обильные дождевые осадки. Галотрихит является продуктом изменения исходных аргиллизированных пород, вероятно, основными источниками его образования являются сульфиды железа и глинистые минералы, как предполагалось ранее (Cotterell, 2009). В единичных случаях при подготовке препаратов для электронной микроскопии наблюдается образование галотрихита на поверхности пирит-глинистой подложки (рис. 5). В данном случае мы предполагаем, что источником Fe являлся пирит, а источником Al могли являться как глинистые минералы (наиболее распространен каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) и/или

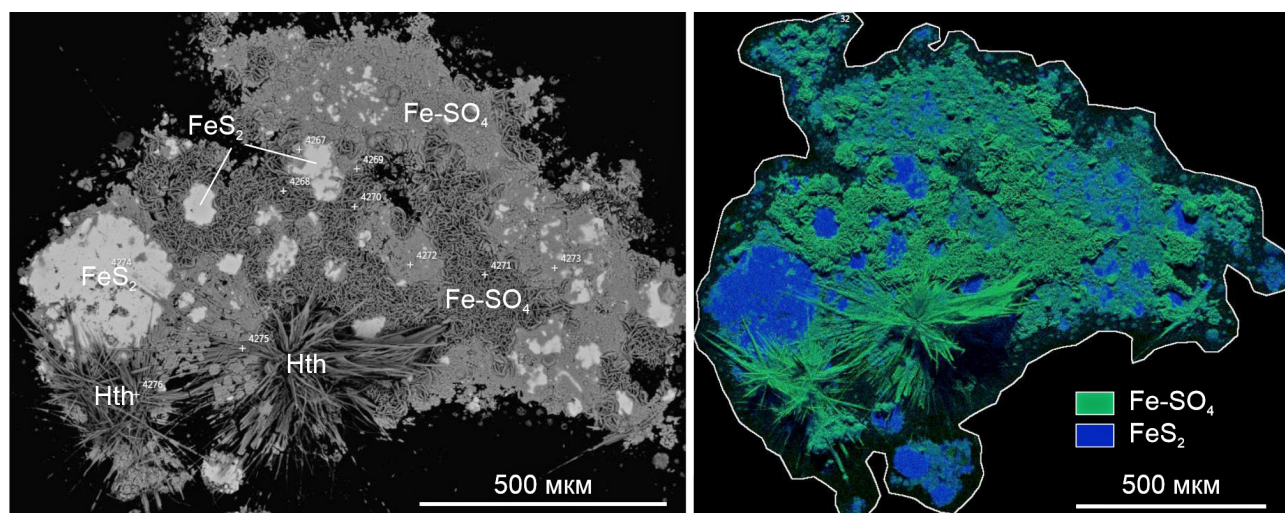


Рис. 5. Вторичное образование галотрихита и сульфатов железа на пирите (в обратно-рассеянных электронах).
Fig. 5. Formation of secondary halotrichite and Fe sulfates on pyrite (in back-scattered electrons).

высокоминерализованные гидротермальные растворы, заполняющие трещины и пустоты в минералах, подвергнутых пробоподготовке. Помимо галотрихита на поверхности пирита образовались и другие сульфаты Fe (без Al) с соотношением Fe:S = 1:1 (рис. 5). Такое же явление ранее описывалось при изучении пирита и марказита из угольных толщ, когда на поверхности полированных препаратов образовывался галотрихит (Wiese et al., 1987). Образование галотрихита в результате пробоподготовки подтверждает механизм образования галотрихита в результате изменения первичных (по отношению к галотрихиту) минералов, то есть вследствие взаимодействия вода-порода. Таким образом, галотрихит представляет собой промежуточную форму кристаллизации выщелоченных элементов, и, несмотря на широкое распространение в обстановках низкотемпературного минералообразования, связанного с активными вулканическими процессами, образование и химический состав данного минерала не определяются геохимической спецификой вулканического процесса. Механизм образования галотрихита как на геотермальных полях, так и в зонах окисления сульфидных руд, обогащенных железом, вероятно, идентичный.

Авторы выражают благодарность ответственному секретарю журнала «Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле» В.А. Рашидову и двум анонимным рецензентам за ценные замечания и комментарии. Авторы признательны участникам полевых работ и сотрудникам, участвовавшим в получении аналитических результатов в РЦ «Геомодель» (Н.С. Власенко, В.В. Шиловских). Исследования химических составов выполнены в Ресурсном Центре СПбГУ «Геомодель», запись порошковых рентгенограмм и их обработка выполнены в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракци-

онные методы исследования» и Аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Список литературы [References]

- Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Записки Российского Минералогического Общества. 2017. Т. 146. № 3. С. 104–107 [Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing of X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva. 2017. V. 146. № 3. P. 104–107 (in Russian)].
- Васильчикова Т.М., Волкова О.С., Раганиян Г.В. и др. Статические и резонансные магнитные свойства галотрихита // Челябинский физико-математический журнал. 2022. Т. 7. № 2. С. 254–262 [Vasilchikova T.M., Volkova O.S., Raganyan G.V. et al. Static and resonant magnetic properties of halotrichite // Chelyabinsk physical and mathematical journal. 2022. V. 7. № 2. P. 254–262 (in Russian)].
- Действующие вулканы Камчатки. В 2 т. Т. 2 / Под ред. Федотова С.А., Масуренкова Ю.П. М.: «Наука», 1991. 415 с. [Active Volcanoes of Kamchatka / Ed. Fedotov S.A., Masurenkov Yu.P. Moscow: Nauka, 1991. 415 p (in Russian)].
- Житова Е.С., Сергеева А.В., Нуждаев А.А. и др. Чермигит термальных полей Южной Камчатки: высокотемпературное преобразование и особенности ИК спектра // Записки Российского Минералогического Общества. 2019. Т. 148. № 1. С. 100–116 [Zhitova E.S., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A. et al. Tschermigite from thermal fields of southern Kamchatka: high-temperature transformation and peculiarities of IR-spectrum // Zapiski Rossiyskogo

- Mineralogicheskogo Obshchestva. 2019. V. 148. № 1. P. 100–116 (in Russian)].
- Серафимова Е.К., Карпов Г.А.* Аммониевые квасцы (чермигит) в выцветах термальных полей вулкана Бурлящий (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1989. № 5. С. 100–103 [Serafimova E.K., Karpov G.A. Ammonium alum (chermigite) in the efflorescence of thermal fields of Burlyashchiy volcano (Kamchatka) // Volcanology and seismology. 1989. № 5. P. 100–103 (in Russian)].
- Adams P.M., Lynch D.K., Buckland K.N. et al.* Sulfate mineralogy of fumaroles in the Salton Sea Geothermal Field, Imperial County, California // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2017. V. 347. P. 15–43. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.08.010>
- Bortnikova S.B., Bessonova E.P., Zelenskii M.E.* Hydrogeochemistry of thermal springs at Ebeco volcano (Kuril Islands) // Proceedings. World Geothermal Congress. Antalya. 2005. P. 1–5.
- Ciesielczuk J., Žaba J., Bzowska G. et al.* Sulphate efflorescences at the geyser near Pinchollo, southern Peru // Journal of South American Earth Sciences. 2013. V. 42. P. 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2012.06.016>
- Cody A.D., Grammer T.R.* Magnesian halotrichite from White Island, New Zealand // Journal of Geology and Geophysics. 1979. V. 22. № 4. P. 495–498. <https://doi.org/10.1080/00288306.1979.10424158>
- Cotterell T.* A review of halotrichite group minerals in Wales // UK Journal of Mines and Minerals. 2009. № 30. P. 43–47.
- Eremín O.V., Epova E.S., Yurgenson G.A., Smirnova O.K.* Prognosis of Geoeological Consequences of Development of Deposits of the Bom-Gorkhon Tungsten Deposit (Transbaikalia) // Chemistry for Sustainable Development. 2014. V. 22 № 2. P. 123–129.
- Gandolfi G.* Metodo per ottenere uno «spettro di polveri» da un cristallo singolo di piccole dimensioni (fino a 30μ) // Mineralogica et Petrographica Acta. 1964. V. 10. P. 149–156.
- Gongalsky B., Krivolutskaya N.* The Cu-Ag-Fe Udokan Deposit // World-Class Mineral Deposits of Northeastern Transbaikalia, Siberia, Russia / Ed. Gongalsky B., Krivolutskaya N. Cham: Springer, 2019. P. 37–85. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-03559-4>
- McCollom T.M., Hynek B.M., Rogers K. et al.* Chemical and mineralogical trends during acid-sulfate alteration of pyroclastic basalt at Cerro Negro volcano and implications for early Mars // Journal of Geophysical Research: Planets. 2013. V. 118. № 9. P. 1719–1751. <https://doi.org/10.1002/jgre.20114>
- McHenry L.J., Carson G.L., Dixon D.T., Vickery C.L.* Secondary minerals associated with Lassen fumaroles and hot springs: Implications for Martian hydrothermal deposits // American Mineralogist. 2017. V. 102. № 7. P. 1418–1434. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5839>
- Mueller E.* The Debye–Scherrer technique—rapid detection for applications // Open Physics. 2022. V. 20(1). P. 888–890.
- Okrugin V.M., Zelensky M.E.* Miocene-to-Quaternary center of volcanic, hydrothermal and ore-forming activity in the Southern Kamchatka // Metallogeny of the Pacific Northwest (Russian Far East): Tectonics, Magmatism and Metallogeny of Active Continental Margins. IAGOD Guidebook series 11 / Ed. Khanchuk A.I., Govenchuk G.A., Seltman R. Vladivostok: Dalnauka, 2004. P. 147–176.
- Rigaku.* PDXL: Integrated X-Ray Powder Diffraction Software, Version 2.8.4.0 (October 23, 2018). Tokyo, Japan, 2018.
- Rodriguez A., van Bergen M.J.* Superficial alteration mineralogy in active volcanic systems: An example of Poás Volcano, Costa Rica // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2017. V. 346. P. 54–80. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.04.006>
- Rodriguez A., van Bergen M.J.* Volcanic hydrothermal systems as potential analogues of Martian sulphate-rich terrains // Netherlands Journal of Geosciences. 2016. V. 99. № 2. P. 153–169. <https://doi.org/10.1017/njg.2015.12>
- Ulloa A., Gázquez F., Sanz-Arranz A. et al.* Extremely high diversity of sulfate minerals in caves of the Irazú Volcano (Costa Rica) related to crater lake and fumarolic activity // International Journal of Speleology. 2018. V. 47. P. 229–246. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.47.2.2198>
- Warr L.N.* IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineralogical Magazine. 2021. Vol. 85. № 3. P. 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Wiese Jr R.G., Powell M.A., Fyfe W.S.* Spontaneous formation of hydrated iron sulfates on laboratory samples of pyrite-and marcasite-bearing coals // Chemical Geology. 1987. V. 63. № 1–2. P. 29–38. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90071-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90071-4)
- Zhitova E.S., Khanin D.A., Nuzhdaev A.A. et al.* Efflorescent sulphates with M⁺ and M²⁺ cations from fumarole and active geothermal fields of Mutnovsky volcano (Kamchatka, Russia) // Minerals. 2022. V. 12. № 5. 18 p. <https://doi.org/10.3390/min12050600>
- Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A. et al.* The crystal structure of magnesian halotrichite, (Fe,Mg) Al₂(SO₄)₄×22H₂O: hydrogen bonding, geometrical parameters and structural complexity // Journal of Geosciences. 2023. <https://doi.org/10.3390/jgeosci.2023.00000>
- Zhitova E.S., Siidra O.I., Belakovsky D.I. et al.* Ammoniovoltaite, (NH₄)₂Fe²⁺₅Fe³⁺₃Al(SO₄)₁₂(H₂O)₁₈, a new mineral from the Severo-Kambalny geothermal field, Kamchatka, Russia // Mineralogical Magazine. 2018. V. 82. № 5. P. 1057–1077. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.083>

DISTRIBUTION AND CHEMICAL COMPOSITION OF HALOTRICHITE IN GEOTHERMAL FIELDS OF KAMCHATKA

R.M. Sheveleva^{1,2}, M.A. Nazarova¹, A.A. Nuzhdaev¹, P.S. Zhegunov¹, E.S. Zhitova¹

¹*Institute of Volcanology and Seismology, Russian Academy of Sciences,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia, 683006*

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

Received December 14, 2022; revised May 04, 2023; accepted June 26, 2023

Halotrichite has been identified in geothermal fields of the Kambalny-Pauzhetka-Koshelev region, the Bolshoi Semiachik complex, and the Mutnovsky volcano (Kamchatka, Russia). Halotrichite forms efflorescence on soils heated up to 70°C, around steam-gas vents and boiling springs. Tschermigite, rozenite, szomolnokite, gypsum, alunogen, barite, melanterite, hexahydrite, and minerals of the copiapite, alunite and voltaite groups were found in close association with halotrichite. The chemical composition of halotrichite samples from different geothermal fields is similar and characterized by Mg substitution in the Fe²⁺ position, with Fe²⁺:Mg ratio ranging from 90:10 to 50:50, and also by Fe³⁺ substitution in the Al position in some samples, with Al:Fe³⁺ reaching up to 85:15. Halotrichite is a typical mineral of low-temperature volcanic setting, formed as a result of alteration of parent minerals by hydrothermal fluid and represents an intermediate form of crystallization of leached elements. At the same time, the local conditions of mineral formation — such as variations in Eh, pH, surface temperature, and elemental composition — do not reflect in the chemical composition or other thin typomorphic features of halotrichite. The mechanism of halotrichite formation is probably identical in both geothermal fields and zones of oxidation of sulfide deposits.

Keywords: halotrichite, volcanism, fumarole, geothermal field, chemical composition, sulfates.