УДК 551.231

# ОБ АЛУНИТИЗАЦИИ В КРАТЕРЕ ВУЛКАНА МОЛОДОЙ ШИВЕЛУЧ (СЕВЕРНАЯ ГРУППА ВУЛКАНОВ, КАМЧАТКА)

#### ©2007 Л. П. Вергасова, Т. П. Кирсанова, Т. М. Философова, И. А. Бойкова

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, Россия e-mail: zond@kscnet.ru

Описывается природная находка оксонийалунита - структурного аналога минералов группы алунита в продуктах фумарольной деятельности кратера вулкана Молодой Шивелуч. Установление оксонийалунита в новообразованиях фумарол и измененных породах обосновано по данным комплексного их изучения методами химического, рентгеновского, петрографического, электронно-микроскопического и микрозондового анализов. Алунитовое проявление в кратере вулкана Молодой Шивелуч относится к вулканическому типу, связанному с его фумарольносольфатарной деятельностью в период длительного периода покоя, предварявшего эпизод куполообразования 1980-1982 гг., что говорит о прямой связи алунитизации с современной вулканической деятельностью.

Изучение современного алунитообразования представляет определенный интерес, так как на его основе можно уверенно говорить о генезисе широко распространенных алунитизированных пород в областях палеовулканов, а также о сопряженности активного вулканизма и гидротермального перерождения пород в пространстве и во времени и обусловленности их единым глубинным источником (Набоко, 1959, 1963). Нами исследовались минеральные новообразования фумарол и измененные породы термальных площадок вулкана Шивелуч, отобранные в 1970-1971 гг., в период длительного покоя. В этот период в Новом кратере вулкана Молодой Шивелуч, возникшем в ноябре 1964 г. после катастрофического извержения, поля современных газогидротерм пространственно были приурочены к Центральной Активной и Западной воронкам - боккам, а также к молодому андезитовому куполу Суелич (рис. 1). Местом отбора исследуемых новообразований являются вышеупомянутые воронки - бокки в пределах северного обвально-взрывного кратера (Кирсанова, Рожков, 1975; Мелекесцев и др., 2004), измененных пород - термальные площадки Центрального купола Центральной Активной воронки-бокки.

Воронки-бокки выделялись по интенсивности выноса тепла и, вероятно, служили центрами массового выброса ювенильной пирокластики в ходе извержения 12 ноября 1964 г. На относительную близость магматического вещества к поверхности в этих местах указывает и исключительно высокая тепловая мощность приуроченных к ним фумарол (рис. 2, 3; 4 на 2 странице обложки), на которые приходилось 90% всего тепла, выносимого фумарольными струями в кратере. Пар с температурами 240-300°С и скоростями 80-150 м/с вырывался здесь из донных фумарол бокк. В табл. 1-4 представлены анализы газов и конденсатов режимных фумарол Центральной (№ 5) Активной и Западной (№ 8) воронок-бокк. В газовом составе фумаролы № 5 преобладали пары воды и CO<sub>2</sub>. В содержании HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S наблюдались пульсации. Среди этих трех газов преобладали HCl и H<sub>2</sub>S и только к 1970 г. содержание HCl стало убывать, в одинаковом объеме отобранных газов стали преобладать SO, и H<sub>2</sub>S. Среда конденсата была постоянно кислая, колебалась периодически в пределах рН=0.8-1.6. По состоянию на 1970 г. формула Курлова конденсата имела вид:

$$M_{1.78} = SO_{69}^3 SO_{21}^4 Cl_{10} / H_{84}^4 Ca_{10} и$$
  
$$M_{2.61} = SO_{71}^4 Cl_{18}^3 SO_{11}^3 / H_{85}^3 Ca_8^3 Al_6^3$$

рН конденсата 1.49 и 1.40, соответственно. В газовой составляющей режимной фумаролы № 8 на фоне преобладающих СО, и Н<sub>2</sub>О остальные



**Рис. 1.** Понорама эксплозивного кратера вулкана Молодой Шивелуч от мыса Байдарного. Отчетливо просматриваются парогазовые струи фумарол Западной воронки-бокки (слева), Центральной Активной воронки-бокки (прямо) и купола Суелич (справа).

компоненты претерпевали пульсации. В 1970 г. SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S преобладали над содержанием HCl. Формула Курлова конденсата имела вид:

 $M_{1.87} = Cl_{49}SO_{33}^3SO_{18}^4/H_{87}Al_6$ 

рН конденсата 1.58 (Кирсанова, 1971<sup>1</sup>).

При изучении вещественного состава продуктов фумарольной деятельности кратера вулкана Молодой Шивелуч (Вергасова и др., 1993; Кирсанова, Вергасова, 1985; Кирсанова и др., 1983) было выделено более двух десятков соединений, принадлежащих пяти минеральным группам (самородные элементы, сульфиды, окислы и гидроокислы, хлориды и сульфаты). Группа сульфатов среди новообразований представлена наиболее полно. Особенностью минерального состава новообразований является образование пирита, а также сассолина. В зависимости от температуры минеральные новообразования условно можно разделить на три группы: на высокотемпературные, образующиеся при температурах от 200 до 300°С и более, среднетемпературные - от 100 до 200°С и низкотемпературные - при <100°С. Измененные породы представлены большей частью сернистыми опалитами.

В пределах фумарольных площадок вышеуказанных воронок-бокк минеральная группа сульфатов установлена в широком интервале температур. Высокотемпературные новообразования сульфатов были приурочены к устьевым частям фумарол. Здесь они встречались в виде скрытокристаллического цемента, а также самостоятельных скоплений. Значительная скорость паро-газовых струй (Кирсанова, Рожков, 1975), особенно в районе фумарольного поля южной площадки Западной воронки-бокки, способствовала значительному загрязнению отложений фумарол частицами окружающих пород, что существенно затрудняло их диагностику по результатам исследований. Для Западной воронки-бокки выделено несколько ассоциаций минеральных новообразований, образующихся при высоких температурах, отличающихся как по внешнему виду, так и по составу, это:

а) ассоциация, характерная для газовых струй только южной площадки. Макроскопически представлена как легкими пенистыми наростами, так и плотными, массивными, «сухими», довольно тяжелыми новообразованиями субмикрокристаллической структуры, в виде щитов, нависающих над устьями фумарол. Цвет новообразований от грязно-серого, серого, грязнобелого, кремоватого тонов. Грязно-серый цвет обусловлен тонкой механической примесью сульфидов железа (мельниковит?-пирита), основная масса которого приурочена к внутренней стороне агрегатов новообразований;

б) ассоциация, характерная как для фумарол южной площадки, так и северной. Высокотемпературные новообразования этой ассоциации отличаются от вышеописанной повышенным содержанием окислов железа. Присутствие последних определяло зональную окраску отложений, в соответствии с которой бурые, краснобурые тона сменялись на желтые, по мере удаления от устьевой части газового выхода.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кирсанова Т.П. Результаты режимных наблюдений на вулкане Шивелуч в 1965-1970 гг. Отчет. Петропавловск-Камчатский, 1971. 200 с. Архив ИВиС ДВО РАН.

## ОБ АЛУНИТИЗАЦИИ В КРАТЕРЕ ВУЛКАНА МОЛОДОЙ ШИВЕЛУЧ



**Рис. 2.** Центральная Активная воронка-бокка, вид с западных склонов. Светлые пятна на поверхности купола Центральной Активной воронки-бокки – термальные площадки.

Там, где фиксировались наибольшие температуры (>200°С), в связи с присутствием сульфидов железа в пределах микрозоны в 1–2 мм, с внутренней стороны, отложения имели темносерый до черного цвет. С внешней стороны новообразования местами покрыты тончайшими лакированными налетами интенсивного красного цвета, содержащими соединения мышьяка (реальгар?). Для северной площадки эту ассоциацию отличает некоторая «увлажненность»;

в) ассоциация, характерная только для фумарол северной площадки, представлена, в основном, хлоридами Na, Mg, Fe, Ca и соеди-



Рис. 3. Лавовое вздутие-пробка на дне Западной воронки-бокки.

| Дата                  | T, ⁰C | С Компоненты без воздуха и паров воды, объемн. % Фумарольные газы с воздухом, объемн. % |      |        |                 |        |      |                |                              | $\frac{N_2}{O_2}$ | H <sub>2</sub> O в<br>мл/л газа |                  |      |       |
|-----------------------|-------|---|------|--------|-----------------|--------|------|----------------|------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------|------|-------|
|                       |       | $H_2S$  | HCl  | $SO_2$ | CH <sub>4</sub> | $CO_2$ | CO   | H <sub>2</sub> | $\Sigma_{\rm вулк. \ газов}$ | O <sub>2</sub>    | N <sub>2</sub>                  | H <sub>2</sub> O |      |       |
| 07.05.1970<br>(вечер) | 98    | 19.95   | 0.62 | 47.23  | -               | 32.20  | 0.0  | -              | 1.77                         | 0.59              | 0.98                            | 96.66            | 1.66 | 23.00 |
| 07.05.1970<br>(утро)  | 98    | 18.37   | 0.17 | 30.15  | 0.11            | 50.98  | 0.11 | 0.11           | 2.37                         | 0.55              | 0.93                            | 95.55            | 1.69 | 19.00 |

Таблица 1. Фумарола № 5, состав газа (Центральная Активная воронка-бокка, (Кирсанова, 1971<sup>1</sup>))

Примечание. Аналитики: Е.К. Серафимова, С.Ф. Попова, В.И. Цветкова

Таблица 2. Фумарола № 5, состав конденсата (Центральная Активная воронка-бокка, (Кирсанова, 1971<sup>1</sup>))

|            |       | В1 т. со- |                  |       |                 | КАТ               | ИОНЫ      |                  |           |        |        |   | АНИ               | ОНЫ               |         | H.BO. | Общая           |      |
|------------|-------|-----------|------------------|-------|-----------------|-------------------|-----------|------------------|-----------|--------|--------|---|-------------------|-------------------|---------|-------|-----------------|------|
| Дата       | T, °C | держится  | $\mathrm{H}^{+}$ | $K^+$ | Na <sup>+</sup> | $\mathrm{NH_4}^+$ | $Mg^{2+}$ | Ca <sup>2+</sup> | $Al^{3+}$ | Сумма  | Cl     | F | SO4 <sup>2-</sup> | SO3 <sup>2-</sup> | Сумма   | мг/л  | минер.,<br>мг/л | рН   |
| 07.05.1070 |       | МΓ        | 40.40            | 2.80  | 8.30            | -                 | 0.49      | 77.76            | 25.20     | 155.15 | 351.66 | 1 | 1870.9            | 230.57            | 2453.12 | 42.8  | 2608.3          | 1.40 |
| (peuep)    | 98    | мг/экв    | 40.40            | 0.07  | 0.36            | -                 | 0.04      | 3.88             | 2.80      | 47.55  | 9.92   | - | 39.14             | 5.76              | 54.82   |       |                 |      |
| (вечер)    |       | % мг/экв  | 84.94            | 0.15  | 0.76            | -                 | 0.09      | 8.18             | 5.88      | 100.00 | 18.09  | - | 71.40             | 10.51             | 100.00  |       |                 |      |
| 07.05.1070 |       | МΓ        | 32.40            | 1.00  | 3.60            | -                 | 6.32      | 77.76            | 14.40     | 135.48 | 136.13 | - | 406.33            | 1101.63           | 1644.09 | 42.1  | 1779.5          | 1.49 |
| 0/.03.19/0 | 98    | мг/экв    | 32.40            | 0.02  | 0.16            | -                 | 0.52      | 3.88             | 1.60      | 38.58  | 3.84   | - | 8.46              | 27.52             | 39.82   |       |                 |      |
| (y ipo)    |       | % мг/экв  | 83.98            | 0.06  | 0.41            | -                 | 1.35      | 10.06            | 4.14      | 100.00 | 9.64   | - | 21.25             | 69.11             | 100.00  |       |                 |      |

Примечание. Аналитики: Е.К. Серафимова, С.Ф. Попова, В.И. Цветкова, И.А. Шувалова

| Таблица 3. | Фумарола | № 8, состав | в газа (Западная : | воронка-бокка, | (Кирсанова, | 1971 <sup>1</sup> )) |
|------------|----------|-------------|--------------------|----------------|-------------|----------------------|
|------------|----------|-------------|--------------------|----------------|-------------|----------------------|

| Дата Т, °С |     | Компоненты без воздуха, объемные % |      |        |                 |                 |      |                | Фумаро                   | духом,         | $\frac{N_2}{O_2}$ | Н <sub>2</sub> О в<br>г/л газа |      |       |
|------------|-----|------------------------------------|------|--------|-----------------|-----------------|------|----------------|--------------------------|----------------|-------------------|--------------------------------|------|-------|
|            |     | $H_2S$                             | HC1  | $SO_2$ | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | CO   | H <sub>2</sub> | Σ <sub>вулк. газов</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub>    | H <sub>2</sub> O               |      |       |
| 06.05.1970 | 140 | 8.77                               | 3.36 | 22.34  | 1.55            | 60.88           | 1.55 | 1.55           | 0.60                     | 1.53           | 2.75              | 95.12                          | 1.80 | 15.60 |

Примечание. Аналитики: С.Ф. Попова, Е.К. Серафимова, В.И. Цветкова

| Таблица 4. Ф | Румарола № 8. | состав конденсата | а (Западная воронк | а-бокка, ( | Кирсанова, | $1971^{1}))$ |
|--------------|---------------|-------------------|--------------------|------------|------------|--------------|
|              | - J p ,       |                   | . (                |            | (          |              |

|            |       | B1 т. со- |                  |       |        | КАТИ              | ЮНЫ             |                  |           |        |        |     | АНИО              | НЫ                |         | H.SiO.         | H.BO.          | Общая           |      |
|------------|-------|-----------|------------------|-------|--------|-------------------|-----------------|------------------|-----------|--------|--------|-----|-------------------|-------------------|---------|----------------|----------------|-----------------|------|
| Дата       | T, ⁰C | держится  | $\mathrm{H}^{+}$ | $K^+$ | $Na^+$ | $\mathrm{NH_4}^+$ | ${\rm Mg}^{2+}$ | Ca <sup>2+</sup> | $Al^{3+}$ | Сумма  | Cl     | F   | SO4 <sup>2-</sup> | SO3 <sup>2-</sup> | Сумма   | п₄зю₄,<br>мг/л | 113DO3<br>мг/л | минер.,<br>мг/л | pН   |
|            |       | МΓ        | 25.20            | 2.00  | 3.49   | 0.0               | 4.86            | 25.65            | 16.56     | 77.71  | 453.76 | 0.0 | 227.66            | 339.45            | 1020.87 | 12.60          | 323.0          | 1871.4          | 1.58 |
| 06.05.1970 | 140   | мг/экв    | 25.20            | 0.05  | 0.15   | 0.0               | 0.40            | 1.28             | 1.84      | 28.92  | 12.80  | 0.0 | 4.74              | 8.48              | 26.02   |                |                |                 |      |
|            |       | % мг/экв  | 87.16            | 0.17  | 0.51   | 0.0               | 1.38            | 4.42             | 6.36      | 100.00 | 49.19  | 0.0 | 18.22             | 32.59             | 100.00  |                |                |                 |      |

Примечание. Аналитики: С.Ф. Попова, В.И. Цветкова, И.А. Шувалова

нениями сульфидов и окислов железа. Сульфаты присутствуют в подчиненном количестве.

Обращает на себя внимание значительная «влажность», обусловленная присутствием гигроскопичных соединений, и ржаво-бурый облик отложений.

На рис. 5 а-г представлены электронномикроскопические изображения высокотемпературных скрытокристаллических новообразований сульфатов режимной фумаролы южной площадки Западной воронки-бокки. Разнообразие форм проявления индивидов может свидетельствовать о полиминеральном составе продуктов деятельности этой фумаролы.

Рентгеновские исследования (табл. 5, 6) проводились методом рентгенофазового анализа, который подтвердил полиминеральный состав вышеуказанных новообразований. Среди них были установлены оксонийалунит (H<sub>3</sub>O)Al<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> или H<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>15</sub>— минерал изоструктурной подгруппы алунита (Кашкай, 1970), а из сопутствующих ему минералов - ангидрит CaSO<sub>4</sub>, галит NaCl, астраханит Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, старкеит MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. В ассоциации с оксонийалунитом при температурах >100°C также встречаются пирит FeS<sub>2</sub>, сассолин H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Anderson et al., 2003), гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тесный парагенезис оксонийалунита с рудным минералом представляет определенный интерес. Там, где фиксируются температуры < 100°С, установлены водосодержащие минералы группы сульфатов Fe, Al, Mg, Ca, K, как-то: гипс CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, минералы группы галотрихита-пиккерингита Fe<sup>2+</sup>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·22H<sub>2</sub>O-MgAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·22H<sub>2</sub>O, алуноген Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·17H<sub>2</sub>O, вольтаит K<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>·18H<sub>2</sub>O (Вергасова и др., 1993; Кирсанова и др., 1983).

В табл. 7 представлены полные химические анализы высокотемпературных новообразований с режимных фумарол Западной и Центральной Активной воронок-бокк. В пробах также определялись летучие компоненты - показатели пневматолитовой фазы поверхностного вулканизма. Как видно из анализов, эксгаляционные отложения представлены, в основном, сульфатами с примесью хлоридов, что не противоречит результатам рентгеновских исследований. Рассчитать формулу оксонийалунита не представляется возможным в силу полиминерального состава исследуемых образцов и их загрязненности породными частицами.

Минерал изоструктурной подгруппы алунита - оксонийалунит встречается нередко в гипергенных условиях. Природные образцы оксонийалунита почти не изучались, то есть в литературе нет сведений о химическом составе





Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поверхности пробы высокотемпературных новообразований фумарол (*a-e*). JEM-6A, увел. 7000<sup>х</sup>. Фото В.А. Шитова, ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург).

ВЕСТНИК КРАУНЦ. НАУКИ О ЗЕМЛЕ. 2007. №1. ВЫПУСК №9

## ВЕРГАСОВА И ДР.

| №<br>п/п | Ш-1              | , 1970 г. | Старкеит  | Астраханит | Оксонийалунит | Галит      | Гематит    |
|----------|------------------|-----------|-----------|------------|---------------|------------|------------|
|          | I/I <sub>o</sub> | d/n, Å    | d/n, Å(I) | d/n, Å(I)  | d/n, Å(I)     | d/n, Å(I)  | d/n, Å(I)  |
| 1        | 9                | 6.88      | 6.83(45)  |            |               |            |            |
| 2        | 14               | 5.45      | 5.43(75)  |            |               |            |            |
| 3        | 44               | 4.96      |           |            | 4.955(90)     |            |            |
| 4        | 10               | 4.72      | 4.70(35)  |            |               |            |            |
| 5        | 26               | 4.56      |           | 4.555(95)  |               |            |            |
| 6        | 26               | 4.48      | 4.46(100) |            |               |            |            |
| 7        | 8                | 4.29      |           | 4.281(30)  |               |            |            |
| 8        | 18               | 3.949     | 3.951(65) |            |               |            |            |
| 9        | 8                | 3.809     |           | 3.800(25)  |               |            |            |
| 10       | 6                | 3.695     |           |            |               |            | 3.684(30)  |
| 11       | 26               | 3.511     |           |            | 3.509(60)     |            |            |
| 12       | 14               | 3.410     | 3.398(45) |            |               |            |            |
| 13       | 17               | 3.292     |           | 3.289(95)  |               |            |            |
| 14       | 22               | 3.251     |           | 3.252(100) |               | 3.26(13)   |            |
| 15       | 13               | 3.227     | 3.216(40) |            |               |            |            |
| 16       | 100              | 2.977     | 3.978(20) | 2.971(40)  | 2.988(100)    |            |            |
| 17       | 26               | 2.825     |           |            |               | 2.821(100) |            |
| 18       | 9                | 2.729     | 2.729(16) | 2.732(40)  |               |            |            |
| 19       | 9                | 2.707     |           |            |               |            | 2.700(100) |
| 20       | 7                | 2.651     |           | 2.651(40)  |               |            |            |
| 21       | 3                | 2.588     |           | 2.586(20)  |               |            |            |
| 22       | 5                | 2.561     | 2.555(20) |            |               |            |            |
| 23       | 6                | 2.518     |           |            |               |            | 2.519(70)  |
| 24       | 4                | 2.459     | 2.458(14) |            |               |            |            |
| 25       | 5                | 2.426     | 2.422(20) |            |               |            |            |
| 26       | 3                | 2.319     | 2.317(8)  |            |               |            |            |
| 27       | 9                | 2.268     | 2.266(25) | 2.271(20)  |               |            |            |
| 28       | 20               | 2.220     |           |            | 2.272(70)     |            |            |
| 29       | 4                | 2.173     | 2.178(4)  | 2.170(16)  |               |            |            |
| 30       | 16               | 1.996     |           |            |               | 1.994(55)  |            |
| 31       | 5                | 1.964     | 1.965(8)  |            |               |            |            |
| 32       | 5                | 1.934     |           |            |               |            |            |
| 33       | 9                | 1.9104    |           |            |               |            |            |
| 34       | 18               | 1.9019    | 1.905(4)  |            | 1.9090(80)    |            |            |
| 35       | 5                | 1.7819    |           |            |               |            |            |
| 36       | 9                | 1.7630    |           |            |               |            |            |
| 37       | 15               | 1.7507    |           |            | 1.7535(70)    |            |            |
| 38       | 3                | 1.6982    |           |            |               |            | 1.6941(45) |
| 39       | 3                | 1.6650    |           | 1.665(12)  |               |            |            |
| 40       | 4                | 1.6533    |           |            | 1.6536(30)    |            |            |

Таблица 5. Рентгенофазовый анализ высокотемпературных новообразований Центральной Активной воронки-бокки в сопоставлении с данными картотеки (Mineral..., 1986)

Примечание. Режим съемки: ДРОН-2, *Со* – излучение, напряжение 32 kV, ток 20 mA, 200/5, 2°, 2400. Аналитик В.Б. Трофимов, СПбГУ (г. Санкт-Петербург).

природного оксонийалунита (Кашкай, 1970; Mandarino, 1999).

Под микроскопом в проходящем свете новообразования Ш-1/1970 г. (наиболее представительной пробы) из донной фумаролы Центральной Активной воронки-бокки окрашены в светло-бурый тон из-за многочисленных газовых включений и примеси тончайшей сыпи, состоящей из точечных и микрочешуйчатых образований красного и красно-бурого цвета гематита, что затрудняет оптическое изучение вещества. По бурому полю нередко прорисовываются тонкими штрихами фрагменты кристаллических форм основной фазы (оксонийалунита?) новообразований в виде короткопризматических, псевдогексагональных и квадратных очертаний, имеющие зональное строение. В скрещенных николях вещество основной фазы слабо двупреломляет либо изотропно, что не противоречит оптическим константам минералов, установленных рентгенофазовым анализом (табл. 5).

## ОБ АЛУНИТИЗАЦИИ В КРАТЕРЕ ВУЛКАНА МОЛОДОЙ ШИВЕЛУЧ

| <u>N</u> ⁰ | Ш-2 <sub>1</sub> , | 1970 г. | Ангидрит   | Астраханит | Оксонийалунит | Галит      | Пирит      |
|------------|--------------------|---------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| 11/11      | T /T               | 1/ 8    | 1/ 8/1     | 1/ 8 (T)   | T (1) 8       | 1/ 8 (T)   | -          |
|            | I/I <sub>o</sub>   | d∕n, A  | d/n, A(1)  | d/n, A(1)  | I(d/n, A)     | d/n, A(1)  | d/n, A(1)  |
| 1          | 20                 | 4.95    |            |            | 4.955(90)     |            |            |
| 2          | 35                 | 4.57    |            | 4.56(95)   |               |            |            |
| 3          | 20                 | 4.30    |            | 4.28(30)   |               |            |            |
| 4          | 10                 | 3.822   |            | 3.80 (25)  |               |            |            |
| 5          | 65                 | 3.511   | 3.498(100) | . ,        | 3.509(60)     |            |            |
| 6          | 100                | 3.302   |            | 3.289(90)  |               |            |            |
| 7          | 40                 | 3.271   |            | 3.252(100) |               | 3.26(13)   | 3.129(35)  |
| 8          | 50                 | 2.981   |            | 2.971(40)  | 2.988(100)    |            |            |
| 9          | 25                 | 2.861   | 2.849(35)  |            |               |            |            |
| 10         | 90                 | 2.831   |            |            |               | 2.821(100) |            |
| 11         | 15                 | 2.740   |            | 2.732(40)  |               |            |            |
| 12         | 15                 | 2.715   |            | 2.724(40)  |               |            | 2.7090(85) |
| 13         | 10                 | 2.658   |            | 2.651(40)  |               |            | × ,        |
| 14         | 7                  | 2.535   |            | 2.586(20)  |               |            |            |
| 15         | 7                  | 2.431   |            | . ,        |               |            | 2.424(65)  |
| 16         | 5                  | 2.333   | 2.328(20)  | 2.276(20)  |               |            | × ,        |
| 17         | 15                 | 2.214   | 2.208(20)  | . ,        | 2.272(70)     |            | 2.212(50)  |
| 18         | 45                 | 1.998   | . ,        |            |               | 1.994(55)  | , , ,      |
| 19         | 12                 | 1.751   |            |            | 1.7535(70)    |            |            |
| 20         | 15                 | 1.632   |            |            |               | 1.628(15)  | 1.633(100) |

Таблица 6. Рентгенофазовый анализ высокотемпературных новообразований Западной воронки-бокки в сопоставлении с данными картотеки (Mineral..., 1986)

Примечание. Режим съемки: ДРОН-2, *Со* – излучение, напряжение 32 kV, ток 20 mA, 200/5, 2°, 2400. Аналитик В.Б. Трофимов, СПбГУ (г. Санкт-Петербург).

Зерна породообразующих минералов встречаются редко.

Изучались также шлифы измененных пород. Хорошо развитые кристаллы оксонийалунита (показатели преломления немногим больше канадского бальзама, двупреломление в пределах значений, близких к 0.010, что не противоречит оптическим константам для этого минерала по (Кашкай, 1970)) с почти квадратным сечением, имеющие местами зональное строение, обнаружены в пустотках (рис. 6) и трещинках обеленного, частично измененного андезита с термальной площадки (температура поверхности <100°С, отбор 1971 г.) Центрального купола Центральной Активной воронки-бокки. На микрозонде Сатевах анализировался аншлиф (напыление углеродное), приготовленный с вышеуказанной пробы андезита. В табл. 8 представлены результаты микрозондового анализа вещества, изображение которого (темно-серое) в отраженных электронах представлено на рис. 7. Неполный средний количественный химический анализ из 27 имеет вид (в % мас.): Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 37.92 (40.53-36.26), SO<sub>3</sub> 38.71 (41.18-36.12), Na<sub>2</sub>O 1.17 (1.89-0.70), K<sub>2</sub>O 0.76 (1.18-0.43), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.19 (1.99-0.73), SiO<sub>2</sub> 0.21 (0.73-0.00), CaO 0.20 (0.42-0.15), сумма 80.16 (83.73-75.61). Значительный разброс суммарного содержания компонентов связан с невозможностью приготовления препаратов аншлифов измененных пород с чистотой обработки поверхности, равной оптической. Расчетное (среднее) содержание H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> соответствует 19.84 (24.39-16.27) % мас. Расчетная формула соединения по данным зондового анализа  $H_{8.95} Na_{0.15} K_{0.06} Al_{3.02} S_{1.96} O_{15}$  не

Таблица 7. Химический анализ высокотемпературных новообразований фумарол Центральной Активной и Западной воронок-бокк кратера вулкана Молодой Шивелуч (1970 г., мас. %)

| №<br>пробы | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> | $H_2O^+$ | $P_2O_5$ | $SO_3$ | Cl   | O=Cl <sub>2</sub> | Сумма | Т, °С       |
|------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|----------|----------|--------|------|-------------------|-------|-------------|
| Ш-1        | 0.28             | 0.00             | 25.90                          | 5.60                           | 0.50 | 0.24 | 5.20 | 2.10 | 5.40              | 1.48             | 6.29                          | 23.75    | 0.04     | 15.94  | 8.88 | -2.00             | 99.60 | ~500        |
| Ш-2        | 3.32             | 0.10             | 21.71                          | 4.59                           | 0.40 | 0.12 | 3.84 | 3.75 | 5.53              | 1.35             | 8.00                          | 25.98    | 0.20     | 14.57  | 6.10 | -1.34             | 98.22 | 200-<br>300 |

Примечание. Ш-1/1970 – новообразования скрытокристаллические легкие, пенистоподобной структуры, красного, кирпичнокрасного, буро-красного цвета (донная фумарола Центральной Активной воронки – бокки, проба Т.П. Кирсановой); Ш-2/1970– новообразования скрытокристаллические, пенистой структуры, серого, темно-серого цвета (южная площадка Западной воронки-бокки); Аналитики В.В. Дунин-Барковская и Н.Р. Гусакова (ЦХЛ ИВ ДВО РАН).

# ВЕРГАСОВА И ДР.



**Рис. 6.** Кристаллы оксонийалунита в порах частично измененного андезита. Увел. 375<sup>x</sup>. Фото И.А. Бойковой.

**Рис. 7.** Изображение оксонийалунита (темносерое) в отраженных электронах. Camebax. Фото Т.М. Философовой.

противоречит теоретической формуле оксонийалунита (см. выше). Присутствие в анализах

незначительных содержаний натрия и калия наиболее вероятно связано с изоморфным заме-

| № п/п             | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | Сумма |
|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|--------------------------------|-----------------|-------|
| 1                 | 0.05             | 38.46                          | 1.20              | 1.00             | 0.26 | 1.30                           | 38.50           | 80.77 |
| 2                 | 0.04             | 36.26                          | 0.77              | 0.72             | 0.18 | 1.48                           | 38.74           | 78.20 |
| 3                 | 0.24             | 36.40                          | 0.87              | 0.98             | 0.19 | 1.10                           | 38.52           | 78.30 |
| 4                 | 0.73             | 37.10                          | 0.99              | 1.18             | 0.24 | 1.32                           | 37.85           | 79.41 |
| 5                 | 0.06             | 39.97                          | 1.14              | 0.64             | 0.17 | 0.83                           | 38.12           | 80.94 |
| 6                 | 0.05             | 37.36                          | 1.28              | 0.70             | 0.18 | 0.76                           | 41.17           | 81.50 |
| 7                 | 0.58             | 37.35                          | 1.44              | 0.90             | 0.17 | 0.69                           | 37.01           | 78.15 |
| 8                 | 0.02             | 37.49                          | 0.86              | 1.07             | 0.19 | 1.15                           | 39.08           | 79.85 |
| 9                 | 0.06             | 38.24                          | 1.28              | 0.47             | 0.30 | 1.75                           | 39.02           | 81.11 |
| 10                | 0.04             | 37.72                          | 1.22              | 0.86             | 0.24 | 1.71                           | 40.85           | 82.63 |
| 11                | 0.17             | 36.48                          | 0.96              | 0.66             | 0.42 | 1.99                           | 40.33           | 81.02 |
| 12                | 0.58             | 37.76                          | 0.70              | 0.77             | 0.31 | 1.80                           | 39.15           | 81.07 |
| 13                | 0.19             | 37.80                          | 1.62              | 0.59             | 0.18 | 1.02                           | 39.40           | 80.80 |
| 14                | 0.52             | 35.85                          | 1.89              | 0.58             | 0.20 | 0.73                           | 35.83           | 75.61 |
| 15                | 0.32             | 36.29                          | 1.33              | 0.62             | 0.18 | 1.24                           | 36.12           | 76.09 |
| 16                | 0.15             | 36.35                          | 1.68              | 0.55             | 0.17 | 1.06                           | 38.17           | 78.13 |
| 17                | 0.09             | 36.83                          | 1.36              | 0.67             | 0.18 | 0.97                           | 36.33           | 76.43 |
| 18                | 0.17             | 37.44                          | 1.18              | 0.61             | 0.20 | 1.30                           | 37.73           | 78.64 |
| 19                | 0.17             | 38.65                          | 1.15              | 0.56             | 0.19 | 0.79                           | 36.45           | 77.95 |
| 20                | 0.35             | 40.53                          | 0.84              | 0.43             | 0.18 | 1.25                           | 37.97           | 81.54 |
| 21                | 0.24             | 39.75                          | 1.15              | 0.72             | 0.19 | 1.08                           | 39.23           | 82.35 |
| 22                | 0.25             | 38.74                          | 1.10              | 0.86             | 0.24 | 1.31                           | 39.61           | 82.10 |
| 23                | 0.46             | 38.80                          | 0.94              | 0.82             | 0.18 | 1.25                           | 39.37           | 81.81 |
| 24                | 0.00             | 39.34                          | 1.10              | 0.94             | 0.20 | 0.96                           | 41.18           | 83.73 |
| 25                | 0.00             | 39.24                          | 1.39              | 0.73             | 0.16 | 1.20                           | 40.38           | 83.10 |
| 26                | 0.06             | 38.69                          | 0.88              | 0.91             | 0.15 | 0.93                           | 39.46           | 81.07 |
| 27                | 0.02             | 38.99                          | 1.33              | 0.95             | 0.15 | 1.08                           | 39.67           | 82.19 |
| Средний из 27 ан. | 0.21             | 37.92                          | 1.17              | 0.76             | 0.20 | 1.19                           | 38.71           | 80.16 |

Таблица 8. Результаты микрозондового анализа оксонийалунита (мас. %)

Примечание. Режим съёмки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 40 нА, экспозиция 3 с. Эталоны – природные минералы известного состава: санидин (Si, Al, K, Na), голубой диопсид (Ca), оливин (Fe), долерофанит (S). Аналитические линии Ка (микрозонд "Camebax", ИВиС ДВО РАН). Аналитик Т.М. Философова.

щением ионов оксония. По экспериментальным данным (Кашкай, 1970) возможно частичное изоморфное замещение (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> натрием и калием. Текстурные особенности выделений оксонийалунита характеризуются сложными петельчатыми и ветвистыми формами. Выделения минерала развиты по трещинкам, макро- и микропорам, маркируя каналы флюидного тепломассопереноса и являются продуктами локального метасоматоза. Кристаллы оксонийалунита не анализировались в силу микроскопичности их выделений.

#### выводы

Описана природная находка гидратного алунита - минерала изоструктурной подгруппы алунита – оксонийалунита в продуктах фумарольной деятельности кратера вулкана Молодой Шивелуч. Идентификация оксонийалунита обосновывается комплексом исследований (химических, рентгеновских, петрографических, оптических и электронно-зондового анализов). Идентификация предварительная, в связи с невозможностью выделения монофракции оксонийалунита для подтверждения в нем форм воды (H<sub>3</sub>O, OH, H<sub>2</sub>O) методами инфракрасной спектроскопии, а также термического анализа. Рентгеновские исследования (порошковая дифрактометрия, фотометод) высокотемпературных новообразований сульфатов вплоть до активизации вулкана в 1980 г. свидетельствуют о широком распространении минералов группы алунита (в том числе Na-K-алунита) в кратере вулкана Молодой Шивелуч, более подробное изучение которых будет являться предметом дальнейших исследований. По литературным данным известно о газогидротермальных проявлениях, связанных с сольфатарной деятельностью купола Каран вулкана Шивелуч, результатом которой являются опализация и алунитизация.

Алунитовое проявление в кратере вулкана Молодой Шивелуч относится к вулканическому типу, связанному с его фумарольно-сольфатарной деятельностью в период длительного периода покоя, предварявшего эпизод куполообразования 1980-1982 гг., что говорит о прямой связи алунитизации с современной вулканической деятельностью. Современное алунитообразование в кратере вулкана Молодой Шивелуч является результатом метасоматического изменения материнских магматических пород андезитового состава (автометасоматический тип изменения) путем воздействия на них высококонцентрированных сульфатных конденсатов газопаровой фазы внутрикратерных фумарол (восходящих сернистых газов) и эмиссии парогазовой фазы термальных площадок в сочетании с наложенными процессами гипергенеза. Определены непосредственно физико-химические условия алунитового метасоматоза, это: характер растворов по приведенным ранее формулам Курлова конденсатов фумарольных газов (табл. 1-4), при постоянно кислой pH конденсатов от 0.8 до 1.6; температура газов от < 100°C до 200-300°C и более (возможно 500°C); выявлены минералы, сопутствующие непосредственно оксонийалуниту – пирит, ангидрит, старкеит, астраханит, галит, гематит — при высоких температурах, при <100°C - опал; известен состав первичных пород « роговообманковые андезиты.

#### Список литературы

- Вергасова Л.П., Горская М.Г., Филатов С.К., Сорокин И.Д. Муассанит из продуктов деятельности фумарол вулкана Шивелуч // Вулканология и сейсмология. 1993. № 2. С. 75-79.
- *Кашкай М.А.* Алуниты, их генезис и использование. М.: Недра, 1970. Ч. І. 400 с.
- Кирсанова Т.П. Результаты режимных наблюдений на вулкане Шивелуч в 1965-1970 г.г. Отчет. 1971. Петропвловск-Камчатский. 200 с. Архив ИВиС ДВО РАН.
- Кирсанова Т.П., Рожков А.М. Тепловой поток в кратере Новом вулкана Шивелуч // Бюллетень вулканол. станций. 1975. № 51. С. 50-60.
- Кирсанова Т.П., Вергасова Л.П., Юрова Л.М., Таран Ю.А. Фумарольная активность вулкана Шивелуч и Кизимен в 1979-1980 гг. // Вулканология и сейсмология. 1983. № 3. С. 33-42.
- Кирсанова Т.П., Вергасова Л.П. Возможность геохимического прогноза извержений на примере вулкана Шивелуч //Материалы VI Всесоюзн. вулканол. совещания. Вып. І. Вулканическая деятельность, ее механизм, связь с геодинамикой, прогноз извержений и землетрясений. 1985. Петропавловск-Камчатский. С. 217-219.
- Мелекесцев И.В., Двигало В.Н., Кирсанова Т.П., Пономарева В.В., Певзнер М.М. 300 лет жизни камчатских вулканов: Молодой Шивелуч (анализ динамики и последствий эруптивной активности в XVII-XX вв.). Часть II. 1965-2000 гг.// Вулканология и сейсмология. М: Наука, 2004. № 1. С. 5-24.
- Набоко С.И. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций // Труды лаб. вулканологии. Вып. 16. М:. Из-во АН СССР. 1959. 303 с.
- Набоко С.И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Наука, 1963. 171 с.
- Anderson J.E., Filatov S.K., Vergasova L.P., Bubnova R.S., Thermal behavior of sassolite // Материалы

XV Международного совещания по рентгенографии и кристаллохимии минералов. 15-19 сентября 2003 г., Санкт-Петербург. С. 230-231. Mineral Powder Diffraction File. ICPDS. USA. 1986, 1390 p.

Joseph A. Mandarino. Fleischer"s Glossary of Mineral species. 1999.

# ALUNITIZATION IN THE CRATER OF MOLODOY SHEVELUCH VOLCANO (NORTHERN GROUP OF VOLCANOES, KAMCHATKA)

# L. P. Vergasova, T. P. Kirsanova, T. M. Philosophova, I. A. Boikova

<sup>1</sup>Institute of Volcanology and Seismology FED RAS, 683006, Petropavlovsk-Kamchatsky

The paper describes finding of oxonium-alunite which appears to be a structural analogue to minerals of alunite group observed in products of fumarolic activity at Molodoy Sheveluch. Abundance of oxonium-alunite in new growth of fumaroles and altered rocks is supported by data acquired on the results of chemical, X-ray, petrographical, submicroscopic and microprobe analyses. Occurrence of alunite in the crater of Molodoy Sheveluch refers to volcanic type associated with its fumarolic and solfataric activity. The period of its long silence preceded a growth of cone in 1980- 1982 that shows direct link between alunitization and recent volcanic activity.