

Минеральный состав сублиматов лавовых потоков Толбачинского трещинного извержения 2012–2013 гг. (ТТИ-50, Камчатка)

Плутахина Е.Ю. 

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, e.plutakhina@gmail.com

Аннотация. В работе приведены первые данные по минеральному составу сублиматов, полученных во время эксперимента в апреле 2013 года в отдушине над лавовым потоком Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН. Подобные экспериментальные работы позволяют изучать минеральные фазы близкие к природным эксгаляциям, но не подвергшимся изменениям из-за метеорных осадков или реакций «газ-порода» и/или «вода-порода». С помощью методов сканирующей электронной микроскопии на внешней части трубок диагностированы: галит, сильвин, тенардит, галенит, германнит, саранчинаит, золото-серебряные частицы. Минеральные фазы сублиматов из внутренней части трубки: ангидрит, арканит, афтиталит, тенардит, авогадрит, малладрит, гематит, селлаит, барит, пирит, самородный селен, кароббит, галенит, саранчинаит, тамаругит. Установленные минеральные фазы сходны минеральным составам эксгаляций лавовых потоков ТТИ-50, но расширяют список возможных находок для объекта в будущем.

Ключевые слова: сублиматы, трубки, Толбачик, ТТИ-50.

Mineral composition of sublimates from the lava flows of the 2012–2013 Fissure Tolbachik Eruption (FTE-50, Kamchatka)

Plutakhina E.Yu. 

Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, e.plutakhina@gmail.com

Abstract. The paper presents the first data on the mineral composition of sublimates obtained during an experiment in April 2013. The sublimates grew in tubes installed in the vent above the lava flow of the Fissure Tolbachik Eruption (2012–2013). Such experimental work allows studying mineral phases close to natural exhalations, but not subjected to changes due to meteoric precipitation or “gas-rock” and/or “water-rock” reactions. Scanning electron microscopy methods diagnosed on the outer part of the tubes: halite, sylvite, thenardite, galena, hermannjahnite, saranchinaite, and gold-silver pieces. Mineral phases of sublimates from the inner part of the tube: anhydrite, arcanite, apthitalite, thenardite, avogadrite, malladrite, hematite, sellaite, barite, pyrite, native selenium, carobbite, galena, saranchinaite, tamarugite. The established mineral phases are similar to mineral compositions of exhalations of lava flows TTI-50, but expand the list of possible finds for the object in the future.

Keywords: sublimates, tube, experiment, Tolbachik, FTE-50.

Введение

Вулканические газы выносят на дневную поверхность практически все известные химические элементы в концентрациях от первых ppb до тысяч ppm. Изучение вулканических газов наиболее часто проводится методами конденсации газа на фумарольных площадках и часто дополняется данными об эксгаляционной минералогии. Но такой пробоотбор требует длительного пребывания в относительной опасности (активизация вулкана, высокие температуры, кислотные пары), ограничен сезонными и погодными условиями. Образцы могут быть сильно разбавлены метеорной водой или уничтожены водорастворимые минералы. Метод сублимации вулканических газов в кварцевых трубках, предложенный в конце прошлого века Ф. Ле Герном, позволяет получить данные о минеральных фазах, высаживающихся из фумарольных газов с минимальным влиянием атмосферного воздуха, метеорной воды или реакций с породой (Bernard and Le Guern, 1982). В России минералогические исследования таким методом выполнены на вулканах: Авачинский (Малик и др., 2017), Мутновский (Zelenski, 2005), Кудрявый (Taran et al, 1995).

Южнее вулкана Плоский Толбачик, в районе Большого Трещинного Толбачинского Извержения 1995–1996 гг. (БТТИ), в 2012–2013 гг. произошло крупномасштабное эффузивное преимуще-

ственно базальтовое извержение, названное впоследствии Трещинным Толбачинским извержением им. 50-летия ИВиС ДВО РАН, сокращенно «ТТИ-50» (Гордеев и др., 2013). Эмиссия элементов высокотемпературными вулканическими газами ТТИ-50 была изучена прямым отбором газа, его конденсацией и изучением аэрозолей (Zelenski et al, 2014).

Эксперимент по установке трубок для осаждения сублиматов из вулканических газов был проведен 20–26 апреля 2013 г. в рамках работ лаборатории вулканогенного рудообразования ИВиС ДВО РАН (рис. 1). Основными отличиями от классического эксперимента стали вынужденное использование стеклянных трубок (длина ~130 см, внутренний диаметр 30 мм) и их краткосрочная установка (2 трубки по 48 часов, 1 трубка ~6 суток). Местом установки была выбрана отдушина (провал над лавовым потоком) в 200–300 м ниже главного конуса. Температура вулканических газов в непосредственной близости (2–3 м) от дегазирующей базальтовой лавы 1060–1070 °С (Zelenski et al., 2014). К концу эксперимента 25-сантиметровая часть трубки наиболее глубоко установленная в отдушину, была изогнута без видимого оплавления и запаивания отверстия. На момент снятия трубок температура в отдушине установлена около 720–750 °С. Во время проведения работ было отмечено, что с 23 по 25 апреля отдушина «перестала работать и начала засасывать воздух», вероятно из-за появившегося провала в ~70 м от места проведения эксперимента. Трубки остужены воздухом, разрезаны на куски по 45 см и упакованы в полиэтиленовую пленку до момента проведения аналитических исследований.



Рис. 1. Отдушина на лавовом потоке. По краям отдушины наклонно установлены стеклянные трубки для проведения эксперимента по сублимации вулканического газа. Фото – Полушин С.В.

Fig. 1. The vent on the lava flow. Along the edges of the vent are inclined glass tubes for the volcanic gas sublimation experiment. Photo by Polushin S.V.

Материал и методы исследования

В работе приведены результаты исследования инкрустаций с наружной и сублиматов с внутренней части одной из двух трубок, установленных в отдушину на 48 часов. Инкрустации на внешней части трубки расположены только на 20–30 см её длины от края, который был опущен в отдушину. Макроскопически красновато-коричневые корочки и почковидные нарастания на изломе агрегатов светло-серые. Сублиматы покрывают всю внутреннюю часть трубки без участков зарастания (когда всё внутренне пространство заполнено сублиматами), исчезновения (стекло полностью без сублиматов) или эрозии стекла газами и/или аэрозолем. Мощность агрегатов равно-

мерно уменьшается по направлению тока газа от 2–3 мм до 0.3 мм. Макроскопически выделено три зоны: 1) 0–30 см – сублиматы серые и красноватые; 2) 30–50 см – цвет сублиматов меняется от бело-желтого до светло-серого; 3) 50–135 см – цвет сублиматов изменяется от светло-серого до темно-серого.

Минералогические описания, фотодокументация и подготовка препаратов выполнены с помощью бинокля Leica EZ4 и прецизионного микроскопа SteREO Discovery V.12 (Carl Zeiss, Германия). Диагностика наиболее распространенных минеральных фаз проведена с помощью дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония).

Микроморфология и химический состав изучены методом аналитической сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega3 (Чехия) с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm². Образцы, зафиксированные на углеродном скотче, напылялись слоем углерода ~25 мкм. Параметры анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА, элемент оптимизации Ni.

Минеральный состав инкрустаций и сублиматов

Минеральный состав инкрустаций и сублиматов представлен в таблице 1. Деление на «главные», «второстепенные» и «редкие» сделано по относительной распространенности, перечисление идёт в порядке уменьшению встречаемости фазы (табл. 1).

В инкрустациях наибольший объем сложен тенардитом, арканитом и афтиталитом практически в равных отношениях. Агрегаты светло-серые, красноватый оттенок на поверхности обусловлен микрокристаллами гематита. Кристаллы гематита представлены гексагональными толстыми таблитчатыми кристаллами, реже призматическими, размер индивидов не превышает 30 мкм. Ангидрит в ассоциации с тенардитом также образует корки. На поверхности корок тенардита встречены агрегаты галита и сильвина до 50 мкм, площадки агрегатов германьянита размерами до 25*150 мкм. Редко, но по всей поверхности инкрустаций встречаются кристаллы размерами < 15 мкм: кубического облика пирит, толстые таблички барита, галенит. К единичным находкам можно отнести: удлиненные, реже иглообразные кристаллы хлорида кадмия до 30 мкм длиной; деформированные листообразные кристаллы размерами до 20 мкм, химический состав которых пересчитывается на саранчинаит; шарики диаметром до 10 мкм силикатов натрия и магния с переменными составами; кристаллы (~5 мкм) золото-серебряного сплава, состав которых отвечает формуле Au₃Ag₂.

Таблица 1. Минеральный состав сублиматов вулканических газов из трубок и инкрустаций с внешней поверхности трубок.

Table 1. Mineral composition of volcanic gas sublimates from the inner part of the tubes and inlays from the outer surface of the tubes.

Минералы	Сублиматы	Инкрустации
Главные	Ангидрит CaSO ₄ Афтиталит (K,Na) ₃ Na(SO ₄) ₂ Арканит K ₂ SO ₄ Тенардит Na ₂ SO ₄	Тенардит Na ₂ SO ₄ Афтиталит (K,Na) ₃ Na(SO ₄) ₂ Арканит K ₂ SO ₄ Ангидрит CaSO ₄
Второстепенные	Авогадрит KBF ₄ Малладрит Na ₂ [SiF ₆] Гематит Fe ₂ O ₃ Селлаит MgF ₂	Гематит Fe ₂ O ₃ Галит NaCl Сильвин KCl
Редкие	Барит BaSO ₄ Пирит FeS ₂ Галенит PbS Кароббит KF Саранчинаит Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ Тамаругит NaAl(SO ₄) ₂ ×6H ₂ O Самородный селен Se	Пирит FeS ₂ Галенит PbS Барит BaSO ₄ Германьянит CuZn(SO ₄) ₂ Саранчинаит Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ CdCl ₂ Au ₃ Ag ₂

В сублиматах наибольший объем сложен агрегатами ангидрита, афтиталита, арканита и тенардита (рис. 2 а, г). Кристаллы арканита уплощенные с неясным габитусом, отдельные индивиды до 20 мкм, агрегаты до 120 мкм (рис. 2 е). Отдельные кристаллы тенардита таблитчатые, до 20 мкм (рис. 2 е). Таблитчатые и пластинчатые октагональные кристаллы авогадрита имеют размеры до 50 мкм. На поверхности таких агрегатов сульфатов натрия и калия наиболее часто встречаются гексагональные таблитчатые и призматические кристаллы гематита 5–30 мкм (рис. 2 а–г). Малладрит встречен в виде агрегатов призматических кристаллов до 150 мкм, отдельные кристаллы до 20 мкм (рис. 2 в). Кристаллы селлаита имеют заметную призматическую морфологию индивидов, размером до 15 мкм. Саранчинаит представлен уплощенными кристаллами, слагающими листоватые агрегаты до 60 мкм в длину (рис. 2 д). Радиально лучистые агрегаты до 150 мкм тонких пластинчатых кристаллов тамаругита чаще всего встречаются на тенардит-арканитовой массе (рис. 2 г). К наиболее редким минералам в сублиматах отнесены: кароббит (кристаллы до 30 мкм), барит (кристаллы до 10 мкм), пирит (кристаллы до 50 мкм), галенит (кристаллы до 20 мкм, рис. 2 д), самородный селен (шарики до 5 мкм, рис. 2 е).

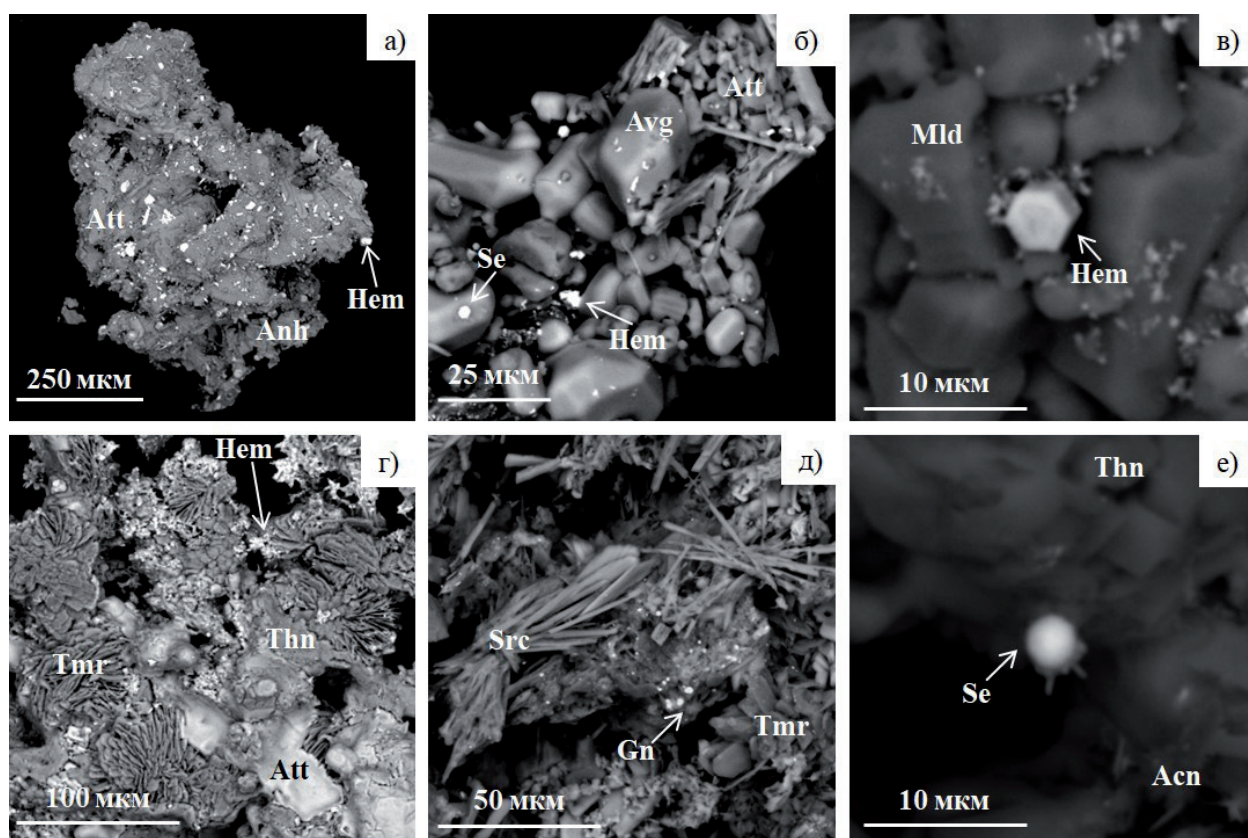


Рис. 2. Микроморфология наиболее характерных минералов сублиматов вулканических газов из экспериментальных трубок: а) агрегат ангидрита (Anh) и афтиталита (Att) с микрокристаллами гематита (Hem); б) кристаллы авогадрита (Avg), афтиталита с гематитом и самородным селеном (Se); в) гексагональный кристалл гематита на кристаллах малладрита (Mld); г) сложный агрегат тамаругита (Tmr), афтиталита, тенардита (Thn) с гематитом; д) саранчинаит (Src) в ассоциации с тамаругитом и микрокристаллами галенита (Gn); е) самородный селен на агрегате кристаллов тенардита и арканита (Acn).

Fig. 2. Micromorphology of the most characteristic minerals of volcanic gas sublimates from experimental tubes: a) aggregate of anhydrite (Anh) and aphthitalite (Att) with hematite (Hem) microcrystals; b) crystals of avogadrite (Avg), aphthitalite with hematite and native selenium (Se); c) hexagonal hematite crystal on malladrite (Mld) crystals; d) complex aggregate of tamarugite (Tmr), aphthitalite, thenardite (Thn) with hematite; e) saranchinaite (Src) in association with tamarugite and galena microcrystals (Gn); f) native selenium on the aggregate of thenardite and arcanite crystals (Acn).

Результаты и выводы

Отмеченные макроскопически три зоны сублиматов имеют разный состав и выражены следующими минералогическими ассоциациями:

- 1) ангидрит + гематит + (сульфаты K > сульфаты Na > хлориды);
- 2) ангидрит + сульфаты + гематит + (селлаит > саранчинаит > пирит, барит, селен);
- 3) афтиталит + арканит + тенардит + (фториды > тамаругит > гематит, галенит, селен)

Минеральное распределение сублиматов обусловлено резким градиентом температур «вулканический газ – порода – окружающая среда» из-за условий эксперимента (трубка стеклянная, а не кварцевая; температура вулканического газа > 1000 °C; температура породы в зоне установки трубок не измерялась; температура окружающей среды ночью ниже нуля).

Большая часть аналитических исследований данного материала выполнена в конце 2015 г. В том же году саранчинаит (IMA-2015-019) был обоснован как новый минерал эксгалиций конуса БТТИ (Siidra et al., 2018). Стоит отметить, что малладрит ранее был обнаружен только в возгонах БТТИ (Serafimova et al., 1996). Авогадрит и тамаругит ранее не были диагностированы в эксгалициях БТТИ и ТТИ-50 и сублиматах вулканов Камчатки (Pekov et al., 2015).

Инкрустации на поверхности трубок и сублиматы из трубок не считаются минералами пригодными для обоснования новых минеральных видов. Но, например, йодид таллия, найденный в сублиматах вулканов Мутновский и Авачинский, после детальных исследований найден и в эксгалициях Авачинского вулкана (Округин и др., 2016). Йодид таллия обоснован как новый минерал наталиямаликит (IMA2016-022) в 2016 г. (Okругin et al., 2017).

Детальные минералогические исследования сублиматов вулканических газов могут не только служить дополнением к изучению состава вулканических газов, способствовать пониманию процессов миграции и концентрирования химических элементов, но и помочь в детальном минералогическом описании фумарольных систем активных вулканов, обоснованию их геохимической специализации.

Благодарности

Автор благодарен за помощь в проведении эксперимента и предоставление фотографий Полушину С.В.; сотрудникам Лаборатории вулканогенного рудообразования – Платонову А.А. и Москалевой С.В. за содействие в подготовке образцов; сотруднику АЦ ИВиС ДВО РАН – Назаровой М.А. за обсуждение результатов рентгенофазовых исследований сложных образцов.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0282-2019-0007.

Литература

1. Гордеев Е.И., Муравьев Я.Д., Самойленко С.Б., Волинец А.О., Мельников Д.В., Двигало В.Н. Трещинное Толбачинское извержение в 2012–2013 гг. Первые результаты // ДАН. 2013. Т. 452, № 5. С. 562–566. <http://dx.doi.org/10.7868/S0869565213300208>.
2. Малик Н.А., Зеленский М.Е., Округин В.М. Температура и состав газа фумарол вулкана Авачинский (Камчатка) в 2013–2016 гг. / Вестник Камчатской региональной ассоциации. Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2017. № 1(33). С. 21–33.
3. Округин В.М., Малик Н.А., Плутахина Е.Ю., Назарова М.А., Козлов В.В., Москалева С.В., Чубаров М.В. Новые данные о возгонах и сублиматах Авачинского вулкана (2014–2015 гг.) // Материалы региональной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2016. С. 400–405.
4. Bernard A., Le Guern F. A new method for sampling and analyzing volcanic sublimates – application to Merapi volcano, Java. / J. Volcanol. Geotherm. 1982. Res. V. 12, 133–146.
5. Okругin V., Favero M., Liu A., Etschmann B., Plutachina E., Mills S., Tomkins A. G., Lukasheva M., Kozlov, V., Moskaleva S., Chubarov M., Brugger J. Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: nataljamalikit, Tll, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // American Mineralogist. 2017. V. 102. P. 1736–1746.
6. Pekov I., Zubkova N., Pautov L., Yapaskurt V., Chukanov N., Lykova I., Britvin S., Sidorov E., Pushcharovsky D. Chubarovite, KZn₂(BO₃)Cl₂, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia / The Canadian Mineralogist. 2015. V. 53. P. 273–284. <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.1400080>.

7. Serafimova E.K., Semenova T.F., Vergasova L.P., Filatov S.K., Epifanova V.B., Anan'yev V.V. New data on malladrite Na_2SiF_6 , a mineral of volcanic exhalations from the Large Tolbachik Fissure Eruption. *Volcanol. Seismol.* 1996. No 1. P. 46–55.
8. Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V., Depmeier W., Bubnova R.S., Agakhanov A.A., Adontseva E.Yu., Filatov S.K., Kovrugin V.M. Saranchinaite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, A New Exhalative Mineral from Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the Reversible Dehydration of Kröhnkite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ / *Mineralogical Magazine*. 2018. No 82. P. 257–274.
9. Taran Yu.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands / *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. No 9. P. 1749–1761. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00079-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00079-F).
10. Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka // *Eur. J. Mineral.* 2005. V. 17. P. 107–118. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2005/0017-107>.
11. Zelenski M., Malik N., Taran Yu.. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution / *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2014. V. 285. P. 136–149. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.08.007>.