

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.7 + 551.231

© Д. чл. Л. П. ВЕРГАСОВА,* д. чл. С. К. ФИЛАТОВ,** д. чл. Е. К. СЕРАФИМОВА,* С. В. СЕРГЕЕВА*

ХЛОРАРТИНИТ $Mg_2(CO_3)ClOH \cdot 3H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ¹

L. P. VERGASOVA, S. K. FILATOV, E. K. SERAFIMOVA, S. V. SERGEEVA. CHLORARTINITE
 $Mg_2(CO_3)ClOH \cdot 3H_2O$ — THE NEW MINERAL FROM EXHALATIONS OF THE GREAT FISSURE
TOLBACHIK ERUPTION

* Институт вулканологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский

** Санкт-Петербургский университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

The new mineral has been discovered in the exhalation sediments of the new Tolbachik volcanos appeared while the great fissure Tolbachik eruption (Kamchatka, 1975—1976). Type of the chemical formula of chlorartinite was determined by identity of its X-ray powder pattern to the one of corresponding synthetic compound. Description of the mineral includes the common list of its chemical composition, crystallographic and optical features and physical parameters, with indications of their peculiarities. There are also some information about associated minerals and data on aggregate forms and mode of occurrence of chlorartinite. The mineral's name reflects the similarity of its formula to composition of artinite $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$.

Новый природный карбонат-хлорид-гидроксил-гидрат магния обнаружен в продуктах фумарольной деятельности вулканов Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка, 1975—1976 гг.) (Большое..., 1984).

Появление карбонатов в продуктах деятельности фумарол является одним из признаков снижения активности вулканов и, как следствие, возрастания химической роли углекислого газа при остывании изверженных пород (Набоко, 1959). На БТТИ образование карбонатов в пределах шлаковых конусов и лавовых потоков происходило в разное время и с различной интенсивностью. Впервые карбонаты были обнаружены в апреле 1977 г., т. е. спустя полгода после окончания извержения на Южном прорыве (ЮП БТТИ) в отложениях фумарол нижней взрывной воронки шлакового конуса. В пределах Северного прорыва (СП БТТИ) карбонаты были установлены в 1978 г. на лавовых потоках I конуса (Серафимова, Вергасова, 1981), а затем в 1979 г. на лавовых потоках II конуса и на внутренних склонах III конуса. Наиболее интенсивное проявление карбонатов было установлено на внешнем юго-восточном и южном склонах (вблизи кромки кратера) I конуса начиная с 1982—1983 гг. На II конусе карбонаты в очень незначительных количествах были зафиксированы в 1983 г. в виде тончайших белесых налетов на пирокластических отложениях. По данным режимных наблюдений, карбонаты в пределах II конуса не имеют широкого развития.

Среди карбонатов БТТИ диагностированы как безводные соединения натрия и кальция (натрит Na_2CO_3 и кальцит $CaCO_3$), так и водные без дополнительных анионов — это соединения натрия и магния [термонатрит $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (Смолин, Зиборова, 1977)], и с дополнительными анионами — это гидроксил-карбонаты магния [дипингит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ и гидромагнетит

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 20 февраля 1995 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 4 октября 1996 г.

$Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 4.5H_2O$ (Вергасова, Филатов, 1993; Серафимова, Вергасова, 1981; Серафимова и др., 1986)]. Новые данные свидетельствуют о присутствии среди карбонатов вулканогенно-эксталяционного происхождения водных соединений с двумя дополнительными анионами и, в частности, представляемой в настоящей работе сложной соли магния — хлорартинита.

Хлорартинит на БТТИ установлен в значительных количествах на I и III конусах СП и в меньших масштабах — на конусе ЮП (Большое..., 1984). Образуется в приповерхностной зоне до глубины 5—10 см при температуре ниже 60 °С. В парагенезисе с хлорартинитом в подчиненном количестве встречаются галит NaCl, предположительно арагонит $CaCO_3$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и несквегонит. На шлаковых постройках скопления хлорартинита в виде тонкодисперсной белой массы слабо цементируют окисленные пирокластические отложения. Неизменные изверженные породы на СП по составу отвечают магнезиальным базальтам умеренной щелочности, на ЮП — субщелочным глиноземистым базальтам (Большое..., 1984).

Тип химической формулы хлорартинита установлен по идентичности рентгенограмм порошка с синтетическим соединением и результатам химических исследований.

Рентгенографическое исследование поликристаллов хлорартинита проводилось на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_{α} -излучении с германием в качестве внутреннего эталона, 35 кВ, 20 мА, скорость движения счетчика 2 град/мин и диаграммной ленты 2400 мм/ч, отметка через $0.1^\circ(2\theta)$. По рентгенограмме порошка (см. таблицу, проба 296, III конус СП БТТИ, отбор 1979 г.) хлорартинит идентичен синтетическому соединению $Mg_2(CO_3)ClOH \cdot 3H_2O$ (ASTM, карточки 7-279, 7-278). Завышенная интенсивность линии $d = 2.820 \text{ \AA}$ и лишняя линия 1.993 \AA свидетельствуют о присутствии в пробе примеси галита. Расхождение в интенсивности линии 3.218 \AA могло быть следствием наложения этой линии на соседнюю. Диагностические линии на дебаеграмме хлорартинита ($I-d-hkl$): 100—11.7—110, 15—6.69—300, 15—4.38—410, 12—3.877—321, 17—3.396—202, 17—3.356—421, 21—3.264—212, 21—3.218—511, 520, 41—3.000—431, 22—2.657—710, 14—2.231—900, 13—2.059—802.

Как и синтетический аналог, хлорартинит может быть отнесен к тригональной сингонии, пространственной группе $R3c$ или $R\bar{3}c$. Дебаеграмма минерала проиндексирована (см. таблицу) в соответствии с данными (ASTM, 1973, карточка 7-279). Параметры и объем элементарной ячейки в гексагональных осях $a = 23.163(4)$, $c = 7.221(2) \text{ \AA}$, $V = 3355(2) \text{ \AA}^3$, вычисленные методом наименьших квадратов по 34 пикам, близки данным (ASTM, 1973, карточка 7-279) ($a = 23.14$, $c = 7.22 \text{ \AA}$), $Z = 18$ (для маленькой ячейки). Уточненное индексирование дебаеграммы представлено в таблице.

Химическое исследование пробы 296, содержащей хлорартинит, осуществлялось в два этапа. Сначала пробу очистили от крупного пирокластического материала, затем растворили в горячей дистиллированной воде, в результате чего в раствор перешло 36.6 мас. % вещества, pH раствора 10.0. Оставшуюся нерастворимую в воде часть пробы обрабатывали слабым раствором HCl. Результаты анализов водного и солянокислого фильтратов суммировались. CO_2 , F, Cl, H_2O^+ и H_2O^- определяли из отдельных навесок. В частности, CO_2 определяли объемным методом, основанным на поглощении углекислоты щелочью с образованием карбонатов щелочей и титровании раствором HCl. Определение воды также осуществлялось объемным методом в трубке Пенфильда при прокаливании до 900 °С на газовой горелке с бихроматом калия для связывания летучих компонентов (Химический..., 1964). Количественный химический анализ пробы 296 по элементам (мас. %): Ca 2.65, Mg 15.84, Na 0.99, K 0.43, Cl 13.65, SO_4 0.30, CO_3 20.93, H_2O^- 8.39, H_2O^+ 19.52, нерастворимый остаток 14.40; сумма 97.10 (ΣК 1.484, ΣА 1.088 мг-экв/л) или в окислах (мас. %): CaO 3.70, MgO 26.26, Na_2O 1.33, K_2O 0.52, Cl 13.65, SO_3 0.25, CO_2 15.35, H_2O^+ 19.52, H_2O^- 8.39, нерастворимый остаток 14.40, $O=Cl_2$ (-3.08); сумма 100.29 (аналитик С. В. Сергеева). Нерастворимый остаток представлен окисленными тонкими пепловыми частицами, отделение которых не представлялось возможным. Содержание галита (подтверждено

Дебаграмма хлорартинита и синтетического соединения $Mg_2(CO_3)ClOH \cdot 3H_2O$
(ASTM, 1973, карточки 7-278, 279)

Powder patterns of chlorartinite and the synthetic compound $Mg_2(CO_3)ClOH \cdot 3H_2O$

Хлорартинит БТТИ (проба 296, конус III СП)				$Mg_2(CO_3)ClOH \cdot 3H_2O$ (ASTM, 1973, карточки 7-278, 279)		
I/I_0	$d_{\text{тм}}$, Å	$d_{\text{выч}}$, Å	hkl	I/I_0	d , Å	hkl
100	11.66	11.58	110	100	11.57	110
15	6.69	6.69	300	11	6.69	300
10	5.80	5.79	220	5	5.79	220
15	4.38	4.38	410	5	4.40	311
				11	4.37	410
12	3.877	3.881	321	12	3.88	321
6	3.553	3.553	102	5	3.56	102
17	3.396	3.397	202	21	3.40	202
17	3.356	3.356	421	16	3.35	
21	3.264	3.260	212	29	3.26	212
21	3.218	3.224	511	6	3.22	511
			520			
41	3.000	3.000	431	43	3.00	431
5	2.930	2.930	402	4	2.93	402
15*	2.820	2.841	322	4	2.842	322
		2.817	611	3	2.817	611
22	2.657	2.657	710	12	2.658	710
5	2.612	2.614	422	6	2.618	422
				4	2.600	113
4	2.435	2.435	432	5	2.439	
6	2.356	2.357	113	6	2.355	
4	2.335	2.334	612	2	2.341	
5	2.322	2.321	721	3	2.327	
14	2.231	2.229	900	13	2.229	
7	2.191	2.192	641	5	2.189	
4	2.108	2.109	413	9	2.107	
13	2.059	2.059	802	12	2.056	
7	2.027	2.028	722	8	2.025	
6	2.021	2.019	911, 651			
8*	1.993					
2	1.970	1.968	812	2	1.965	
8	1.927	1.926	523	10	1.925	
4	1.904	1.906	921	3	1.901	
		1.904	10.1.0			
2	1.852	1.854	930	2	1.850	
		1.851	443			
2	1.832	1.833	841	1	1.829	
3	1.816	1.817	912, 652	2	1.815	
4	1.776	1.777	204	7	1.774	
		1.774	832			
3	1.743	1.743	633	3	1.740	
		1.739	11.1.0, 940			
4	1.727	1.728	761	4	1.725	

Примечание. * — линии NaCl ($I-d$): 100—2.821, 55—1.994 (ASTM, 1973, карточка 5-0628).

рентгенографическим и микроскопическим исследованиями) и гипса определено по присутствию составляющих компонентов в результатах химического анализа в количестве 3.3 и 0.4 мас. % соответственно.

Эмпирическая формула нового минерала, рассчитанная по катионам $(Mg_{1.82}Ca_{0.18})_{\Sigma 2.00}(CO_3)_{0.98}Cl_{0.92}(OH)_{1.11} \cdot 2.5H_2O$, близка к идеализированной формуле $Mg_2(CO_3)ClOH \cdot 3H_2O$, что согласуется с результатами рентгенографической диагностики. Незначительное изоморфное замещение магния кальцием может происходить без изменения структурного типа минерала. В соответствии с идеализированной формулой минерал имеет следующий химический состав (мас. %): Mg 22.60, CO_3 27.90, Cl 16.49, OH 7.90, H_2O^+ 25.11; сумма 100.00, или MgO 37.48, CO_2 20.46, Cl 16.49, H_2O^+ 29.29, $O=Cl_2$ (-3.72); сумма 100.00.

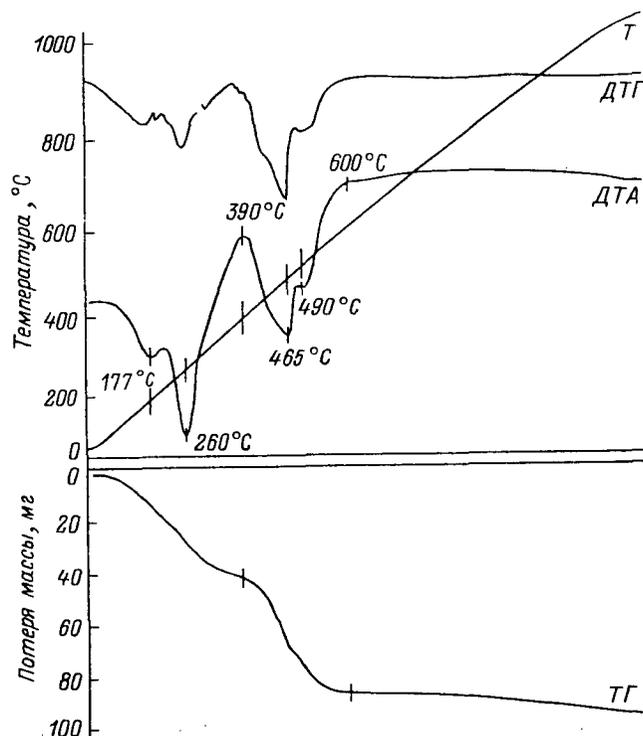


Рис. 1. Дериватограмма хлорартинита (проба 296, III конус СП БТТИ).

ДТА — 1/5, ДТГ — 1/5, ТГ — 200. Навеска 200 мг. Оператор А. В. Мясников. ИВ ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский).

Fig. 1. Derivation diagram of chlorartinite.

Плотность хлорартинита, вычисленная в соответствии с эмпирической формулой и $Z = 18$ (для маленькой ячейки), равна 1.84 г/см^3 . Экспериментально плотность не измерялась вследствие его тонкодисперсности, присутствия тонкого пирокластического материала и других примесей, отделение которых не представлялось возможным.

Под бинокулярной лупой (увел. 25) видно, что тонкодисперсная масса хлорартинита местами образует мягкие округлые агрегаты матово-белого цвета. Под микроскопом в проходящем свете хлорартинит прозрачен, бесцветен, в скрещенных николях очень слабо двупреломляет, интерференционная окраска темно-серая. Показатель преломления $1.510(\pm 0.003)$ (оба показателя попадают в этот интервал). Взаимодействует с иммерсионными жидкостями стандартного набора.

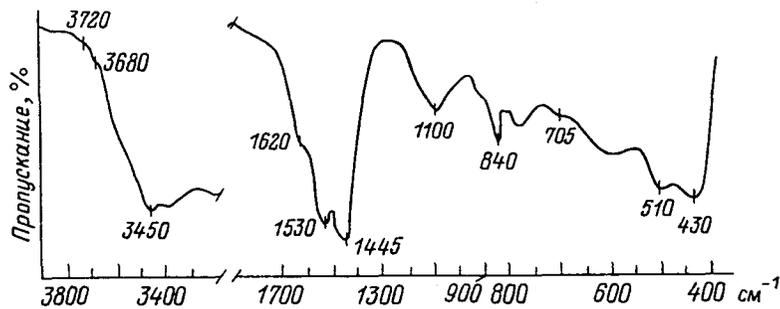


Рис. 2. ИК-спектр хлорартинита (проба 296, III конус СП БТТИ).

UR-20. Оператор А. В. Мясников. ИВ ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский).

Fig. 2. IR spectrum of chlorartinite.

Сходимость химического состава, плотности и среднего показателя преломления хлорартинита, оцененная по Дж. Мандарино (Mandarino, 1976), равна 0.043 (хорошая).

Термическое исследование хлорартинита (рис. 1) проведено на дериватографе фирмы «Орион» из навески 200 мг. На кривой ДТА отчетливо выделяются две пары эндотермических пиков: первая пара с максимумами при 177 (слабый) и 260 (сильный), вторая — 465 (сильный) и 490 °С (слабый). Эти эндотермические реакции могут быть объяснены потерей воды, групп OH, CO₂ и Cl. Потеря массы вещества в интервале 20—390 °С равна 20 мас. %, что согласуется с количеством воды (H₂O + 19.52 %) в пробе 296 (см. выше). Также удовлетворительно сходится потеря массы вещества (28 %) в интервале температур 390—1000 °С с содержанием летучих компонентов CO₂ и Cl (29 мас. %). Выявленная поэтапность потери массы хлорартинита объясняется различиями в природе и структурном положении летучих компонентов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре хлорартинита (проба 296) (рис. 2), полученном в диапазоне волновых чисел от 400 до 3900 см⁻¹ на приборе UR-20, имеются полосы поглощения, соответствующие Mg(OH,Cl) (705, 510, 430 см⁻¹), деформационным и валентным колебаниям OH (3720, 3680, 1100 см⁻¹) и H₂O (3450, 1620 см⁻¹). Четкое разрешение максимумов вблизи 1530, 1445 и 840 см⁻¹ указывает на присутствие групп CO₃ (Болдырев, 1976).

Минерал устойчив на воздухе. Легко растворяется в слабокислых растворах и медленно (с «разваливанием») — в воде.

Назван хлорартинитом (chlorartinite) по схожести формул нового минерала и артинита Mg₂(CO₃)(OH)₂ · 3H₂O. Образец передан в Горный музей Горного института г. Санкт-Петербурга.

Работа выполнена в рамках проектов 93-05-8225 и 96-05-65576 Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- Большое трещинное* Толбачинское извержение (БТТИ, Камчатка 1975—1976 гг.) / Под ред. С. А. Федотова. М.: Наука, 1984. 638 с.
- Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Наука, 1976. 198 с.
- Вергасова Л. П., Филатов С. К. Минералы вулканических эггалаций — особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975—1976 гг.) // ЗВМО. 1993. № 4. С. 68—76.
- Набоко С. И. Вулканические эггалации и продукты их реакций // Тр. лаб. вулканологии. 1959. Вып. 16. 299 с.
- Серафимова Е. К., Вергасова Л. П. К вопросу об образовании гидромагнетита на лавовых потоках Большого трещинного Толбачинского извержения // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 3. С. 680—683.
- Серафимова Е. К., Вергасова Л. П., Зиборова Т. А. Образование карбонатов на fumarольных полях Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 1986. № 5. С. 46—59.
- Смолин П. П., Зиборова Т. А. Стехиометрия и конституционные соотношения водных карбонатов магния / Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М.: Наука, 1977. С. 217—313.
- Химический анализ минералов и химический состав. М.: Наука, 1964. С. 140—142.
- ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1973.
- Mandarino I. A. The Gladstone-Dale relationship-Part 1. Derivation of new constants // Canad. Miner. 1976. Vol. 14. P. 498—502.

Поступила в редакцию
10 декабря 1997 г.