

Рассандов
22.07.93 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ВУЛКАНОЛОГИИ

ПОСТЭРУПТИВНОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ
НА АКТИВНЫХ ВУЛКАНАХ КАМЧАТКИ

Материалы первой сессии
Камчатского отделения ВМО
Петропавловск-Камчатский.

1989 г.

Часть II

Владивосток

1992

Моделирование процесса образования минералов из вулканических газов методом химических транспортных

реакций.

реакций, используя метод химических транспортных
реакций, используя метод химических транспортных
реакций, используя метод химических транспортных
реакций, используя метод химических транспортных

В лабораторных условиях проводилось моделирование процессов переноса и отложения вещества при образовании минералов, возникающих в результате реакций вулканических экскальаций при их выходе на поверхность.

Экскальации магмы, как правило, обогащены различными газами - H_2 , H_2S , H_2O , CO_2 , NH_3 и др. Поэтому перенос вещества может осуществляться либо газотранспортным методом, либо при помощи химических транспортных реакций (ХТР). В работе изучалась роль ХТР в процессе образования ведущих экскальационных минералов меди, обнаруженных на втором конусе Северного прорыва (СП) Большого трещинного Толбачинского извержения (БТИ).

Среди них толбачит, $CuCl_2$, меланоталлит, Cu_2CCl_2 и пономаревит, $K_4Cu_4OCl_{10}$, имеющие, как видно из формул минералов, галоидный и оксигалоидный состав. Это позволило нам осуществить транспорт вещества с участием хлора. Для упрощения методики выращивания в качестве транспортирующего агента был использован $TcCl_4$.

Выращены монокристаллы толбачита, меланоталлита и пономаревита. Найдены температуры синтеза исходной шихты и образования монокристаллов. Выращивание кристаллов осуществлялось в откаченных кварцевых ампулах. Исходными продуктами являлись простые химические соединения: CuO , KCl и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Для

обеспечения химического транспорта проводилось тщательное удаление кристаллизационной воды, т.к. присутствие даже следов H_2O в отпаянной ампуле приводит к гидратации TeCl_4 и прекращает перенос вещества. Исходная шихта в течение суток прогревалась при $T \sim 100^\circ\text{C}$, затем при $T = 200^\circ\text{C}$ на воздухе, а после этого при той же температуре в кварцевой ампуле под откачкой. Только после этого при найденной температуре в той же ампуле производился синтез шихты, соответствующей формульному составу одного из минералов. Продуктами синтеза были точнодисперсные, нередко гетерогенные материалы, поэтому они идентифицировались методом рентгенографии на дифрактометре ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с германием в качестве внутреннего эталона. Режим съемки следующий: 35 кв, 20 ма, цели $0,5 \times 1,0 \times 0,25$ мм, скорости счета 400 и 1000 имп/сек, скорость движения счетчика 2 град/мин, скорость движения диаграммной ленты 2400 мм/час.

Толбачит, CuCl_2 . Исходный продукт — обезвоженный CuCl_2 , синтез шихты не требуется. Золотисто-коричневые пластинки расшатут при температуре в зоне кристаллов ниже 450°C и при градиенте температуры $\sim 100^\circ\text{C}$. Перенос, вероятно, осуществляется с участием газообразной фазы $\text{CuCl}_3 \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + 0,5\text{Cl}_2$. Анализ дифрактограммы поликристаллов показал, что в результате реакции образовался толбачит CuCl_2 [1], который после вскрытия ампулы вскоре превратился в эриохальцит $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. I).

Мелакоталлит, Cu_2OCl_2 . Шихта состоит из эквимолярных количеств CuO и CuCl_2 . Синтез шихты осуществляется при температуре $\sim 460^\circ\text{C}$. Монокристаллы черно-коричневого цвета, блестящие, имеют форму иголочек и образуются при температуре $450 < T < 470^\circ\text{C}$. В более горячих областях ампулы оседает CuO , в более холодных

Таблица I

Результаты рентгенофазового анализа минералов синтезированных методом химических транспортных реакций

Эксперимент № 1				Эксперимент № 2				Эксперимент № 3			
d, Å	I/I ₁	Фаза	hkl	d, Å	I/I ₁	Фаза	hkl	d, Å	I/I ₁	Фаза	hkl
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
5,74	100	тлб	001	5,77	8	тлс	001	7,40	86	тнм	с20
5,44	69	эрж	110	5,04	100	млт	111	7,30	100	тнм	III
4,04	42	эрж	020	3,41	7	млт	220	7,14	79	пнм	200
3,74	8	эрж	201	3,13	10	нтр	111	6,08	87	пнм	III
3,44	14	тлб	201	2,946	55	млт	202	5,42	49	эрж	II0
3,34	10	эрж	101	2,816	19	млт	311	5,14	43	пнм	220
3,09	19	эрж	111	2,517	53	млт	222	4,28	60	пнм	—
2,918	75	тлб	200	2,425	3	млт	040	4,10	79	пнм	112
2,733	11	эрж	220	2,337	9	млт	113	3,65	75	пнм	222,311
2,635	33	эрж	201	2,173	16	млт	331	3,59	68	пнм	312
2,579	10	эрж	121	1,929	12	млт	133	3,41	63	пнм	041,331
2,537	13	эрж	130	1,863	2	млт	242	3,06	43	пнм	132

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	1	12
2,367	8	тлб	112	1,841	6	МЛТ	151	3,01	51	ПНМ	331	
		эрх	310	1,825	4	МЛТ.	511	2,965	54	ПНМ	332	241
2,206	15	эрх	221	1,703	8	МЛТ	440	2,916	48	ПНМ	422	
2,177	12	не опр.		1,634	2	МЛТ	224	2,797	81	ПНМ	421	151,312
2,099	7	эрх	131	1,610	4	МЛТ	531	2,719	63	не опр.		
2,025	18	эрх	311,040	1,499	2	МЛТ	513	2,710	87	ПНМ	223	
1,922	6	тлб	003	1,470	12	МЛТ	404	2,632	79	эрх	201	
1,852	7	эрх	400	1,415	3	МЛТ	262	2,476	79	ПНМ	152	332,530
1,819	7	эрх	330	1,405	3	МЛТ	622	2,441	65	ПНМ	423	333
1,700	7	эрх	022	1,379	2	МЛТ	353					
1,637	7	эрх		311								
1,605	17	эрх		411								
1,501	6	не опр.										
1,456	12	эрх		510								

Условные обозначения: МЛТ - меланоталлит, НТК - нектокит, ПНМ - пономаревит, тлб - толбачит, эрх - эриохальцит.

Син

CuCl₂ · 2H₂O

CuCl_2 , т.е. происходит частичное разложение шихты. Из несинтезированной шихты оксихлорид меди не образуется. Рентгенографическое исследование подтвердило, что в результате реакции получен меланоталлит [2]. В незначительных количествах присутствуют толбачит CaCl_2 и нантокит CuCl (см. табл.I).

Пономаревит, $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$. Шихта соответствовала предполагаемому уравнению реакции $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10} \rightleftharpoons 4\text{KCl} + \text{CuO} + 3\text{CuCl}_2$ и синтезировалась при $T \sim 340^\circ\text{C}$, цвет шихты ярко-красный. Рубиновые монокристаллы пономаревита [3] образовывались при $T \sim 300^\circ\text{C}$, присутствовало некоторое количество эриохальцита (см. табл.I). Возможно также образование других фаз.

Осуществленные опыты показали, что вещество минералов вулканических возгонов может успешно переноситься и отлагаться в отсутствии паров воды.

Выявленная необходимость синтеза исходной шихты при выращивании сложных минералов меди свидетельствует об участии в переносе вещества готовых комплексов, а не только соединений типа простых газообразных хлоридов. В частности, при выращивании пономаревита таким комплексом может быть обнаруженный при расшифровке кристаллической структуры [3] кластер $\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$, представляющий собой группировку четырех тетраэдров CuCl_4 вокруг атома кислорода.

В работе показана осуществленная роль ХТР в процессе минералообразования, хотя реальные процессы образования минералов на поверхности вулканов не могут быть сведены только к химическому транспорту.]

Литература

1. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Химическая формула и кристаллохимическая характеристика меланоталлита Cu_2OCl_2 // Зап. ВМО. 1982. Ч.III. Вып.5. С.562-565.
2. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новый минерал толбачит CaCl_2 // Докл. АН СССР. 1983. Т.270. № 2. С.415-417.
3. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф. Пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ – новый минерал из вулканических возгонов // Докл. АН СССР. 1983. Т.200. № 5. С.1197-1200.