

Л. Ф. БОРИСЕНКО, Е. К. СЕРАФИМОВА, М. Е. КАЗАКОВА, Н. Г. ШУМЯЦКАЯ

**ПЕРВАЯ НАХОДКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ V_2O_5 В ПРОДУКТАХ
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ИЗВЕРЖЕНИЙ КАМЧАТКИ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 VII 1969)

Были исследованы изверженные породы купола «Нового» (вулкан Безымянный), фумарольные газы, выделяющиеся по трещинам западной части купола, и возгоны этого же вулкана. Формирование купола «Нового» происходило в 1966—1967 гг. путем выжимания отдельных блоков андезитовой лавы. Ее состав (блок 1966—1967 гг.): 57,42 SiO_2 ; 0,75 TiO_2 ; 17,90 Al_2O_3 ; 5,29 Fe_2O_3 ; 2,04 FeO ; 0,23 MnO ; 3,20 MgO ; 7,27 CaO ; 4,35 Na_2O ; 1,38 K_2O ; 0,25 H_2O^+ ; 0,34 P_2O_5 ; сл. SO_3 ; $\Sigma = 100,43\%$ отвечает составу андезитов вулкана Безымянного (1).

Наиболее активное выделение фумарол приурочено к привершинной части купола «Нового». Здесь на юго-западном склоне наблюдаются глубокие трещины, которые секут монолитные породы. Выделяющиеся по этим трещинам фумарольные газы имеют максимальную температуру до 700° .

На стенках одной из трещин были обнаружены тонковолокнистые скопления мелкоигльчатого минерала, представляющего собой кристаллическую V_2O_5 . Температура выходящих газов, из которых образовался этот минерал, $500-550^\circ$ (фумарола № 7, 7 VII 1967, $t = 550^\circ$, аналитик С. Ф. Попова). Состав газов выражается формулой $H_2O > CO_2 > HCl + HF > SO_2$:

Без воздуха (объем %)										С учетом H_2O			
HF	HCl	SO_2	H_2S	NH_3	CO_2	H_2	CO	CH_4	Σ вулк. газов	H_2O	O_2	N_2	$\frac{N_2}{O_2}$
0,27	1,69	0,09	0,00	0,00	97,75	0,00	—	—	1,73	62,40	7,44	28,43	3,82

Отношение в газе $SO_2 : HCl = 0,05$. Конденсат представляет собой раствор соляной, фтористоводородной и серной кислот (табл. 1); pH конденсата 2,57, а общая минерализация 1,15 г/л. Около трещины, в которой обнаружена кристаллическая V_2O_5 , на обломках осыпи, где температура газов $\sim 100^\circ$, наблюдаются выпоты водных сульфатов (алуоноген и каликатровые квасцы).

Таблица 1

Состав конденсата газа (аналитик Е. К. Серафимова)

Катионы (К) и анионы (А)	Содержание			Катионы (К) и анионы (А)	Содержание		
	мг/л	мг-экв	мг-экв, %		мг/л	мг-экв	мг-экв, %
H^+	27,19	27,19	89,47	F^-	77,00	4,05	12,61
Fe^{2+}	0,00	0,00	0,00	Cl^-	907,60	25,60	79,67
Fe^{3+}	0,00	0,00	0,00	SO_4^{2-}	0,00	0,00	0,00
Al^{3+}	28,78	3,20	10,53	SO_4^{2-}	119,12	2,48	7,72
ΣK	55,97	30,39	100,00	ΣA	1103,72	32,13	100,00

Исследованная кристаллическая V_2O_5 представлена скоплениями ($\sim 1,5 \text{ см}^2$) мелких иголочек, которые не связаны между собой и легко отделяются друг от друга (рис. 1). Длина отдельных иголочек $\leq 1,5 \text{ мм}$, а толщина $\leq 0,1 \text{ мм}$. Они легко расщепляются по длине; ломкие. Цвет желтовато-зеленый. Блеск стеклянный. Под бинокулярной лупой иголки просвечивают. Показатель преломления 2,42 определен В. Г. Фекличевым из рефракции. Удельный вес минерала $\sim 3,2 \text{ г/см}^3$ установлен с помощью тяжелых жидкостей: минерал тонул в бромформе, но находился в взвешенном состоянии в жидкости Туле (определено В. И. Нонешниковой). Уд. вес искусственной V_2O_5 $3,36 \text{ г/см}^3$ (2).



Рис. 1. Игольчатые кристаллы кристаллической V_2O_5 . $25 \times$

Химический анализ кристаллической V_2O_5 , выполненный М. Е. Казаковой из навески 32 мг, дал следующие результаты: 39% V_2O_5 , 3,9% * Na_2O , 12,5% п.п.и. (H_2O , CO_2 , Cl_2 , F_2), 42% п.о.; сумма 97,4%. Кристаллическая V_2O_5 легко растворяется в разбавленной HCl (или HNO_3). Присутствие нерастворимого остатка объясняется тем, что к иголкам V_2O_5 прилипли мельчайшие зернышки других минералов, которые не удалось отделить под бинокулярной лупой. Рентгенограмма порошка этого остатка расшифровке не поддается. По-видимому, это смесь нескольких минералов. В состав нерастворимого остатка, согласно химическому анализу, входят: 24% SiO_2 , 3,3% Fe_2O_3 , 7% CaO ; спектральным методом в нем установлены Mg и Al (целые проценты).

Результаты расчета рентгенограммы порошка кристаллической V_2O_5 (табл. 2, а) показали, что они хорошо совпадают с данными американского справочника ASTM для искусственной V_2O_5 (табл. 2, б). Симметрия минерала ромбическая. Параметры решетки, вычисленные на основе данных рентгенограммы порошка: $a = 4,35$; $b = 11,53$; $c = 3,57 \text{ \AA}$ очень близки к параметрам искусственной V_2O_5 (2): $a = 4,36$; $b = 11,48$; $c = 3,55 \text{ \AA}$. Попытки получения рентгенограмм от монокристаллов V_2O_5 из-за волокнистого строения исследованного минерала успеха не имели.

Образованию кристаллической V_2O_5 в возгонах купола «Нового», вероятнее всего, способствовал вынос ванадия фумарольными газами в виде его соединений с галогенами, в особенности с фтором. И. А. Меняйлов и Л. П. Никитина (3), которые установили полуколичественным методом ванадий во многих образцах возгонов вулкана Безымянного, специально отмечали обогащенность эксгаляций андезитового купола во время извержения фтором.

Известно, что VF_5 сублимирует при $t = 110^\circ$ (2). Газообразные моле-

* Определено методом фотометрии пламени О. Л. Мушко.

кулы HF, HCl, SiF₄, BF₃, VF₃, FeCl₃ и другие соединения могут переноситься при высоких температурах (4), которые отмечаются в fumarолах вулкана. Если допустить, что ванадий выносился fumarольными газами в виде VF₅, то на дневной поверхности, где давление резко падает, выделение V₂O₅ в виде угольчатых кристаллов может идти следующим образом: 2VF₅ + 5H₂O → V₂O₅ + 10HF. Как было установлено, в fumarольных газах содержится значительное количество H₂O (табл. 1), которая будет способствовать выделению HF (5) и образованию скоплений иголок V₂O₅. Не исключено, что соединения ванадия выносились вулканическими газами в растворенном состоянии (6).

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы порошка V₂O₅. Условия съемки; λ-Fe; 2R = 114 мм; камера PKY. Аналитик Н. Г. Шумяцкая

№№ п.п.	a		b			№№ п.п.	a		b		
	I	d, Å	I	d, Å	hkl		I	d, Å	I	d, Å	hkl
1	22	5,726	40	5,76	200	19	—	—	5	1,840	112
2	100	4,339	100	4,38	001	20	20	1,7819	3	1,778	020
3	28	4,067	35	4,09	101	21	10	1,7582	30	1,757	601
4	—	—	7	3,48	201	22	20	1,6487	11	1,648	021
5	28	3,411	90	3,40	110	23	—	—	7	1,632	121
6	50	2,883	65	2,88	400	24	—	—	9	1,5764	611
7	22	2,760	35	2,76	011	25	22	1,5618	11	1,5640	412
8	10	2,687	15	2,687	111	26	—	—	3	1,5396	701
9	20	2,608	40	2,610	310	27	10	1,5171	17	1,5149	321
10	—	—	7	2,492	211	28	—	—	11	1,5124	420
11	—	—	7	2,405	401	29	20	1,4945	17	1,4925	710
12	24	2,176	17	2,185	002	30	14	1,4412	5	1,4421	602
13	—	—	11	2,147	102	31	12	1,3585			
14	—	—	3	2,042	202	32	12	1,3477			
15	16	1,993	17	1,992	411	33	10	1,3369			
16	22	1,9199	25	1,919	600	34	16	1,2691			
17	22	1,8901	17	1,900	302	35	10	1,2530			
18	20	1,8602	13	1,864	012	36	14	1,2209			

Кроме кристаллической V₂O₅, ванадий от 0,3 до 1% был установлен в корочках и налетах, выделившихся на стенках той же трещины купола «Нового» (полными анализами этого материала мы не располагаем). И хотя в возгонах андезито-лавовых потоков ряда вулканов Камчатки отлагаются галогениды преимущественно петрогенных элементов, спектрально в них, как правило, обнаруживается ванадий (7). В других продуктах вулканических извержений Камчатки и Курильских островов также отмечается присутствие ванадия (8). Его концентрации в базальтах, андезитах, дацитах и риолитах составляют 0,013—0,052% (9-11). Пемзы вулканов о-вов Итуруп и Кунашир, отвечающие по составу ланарито-дацитам, содержат 0,0066% V (11). В fumarольных возгонах, представленных главным образом серой и нашатырем, обнаружено 0,002—0,01% V (12). Наиболее высокие концентрации ванадия 3,6 и 7,6% установлены в возгонах вулкана Шивелуч; этот возгон состоит из сульфата ванадия и щелочных металлов (13). В исследованных нами андезитах вулкана Безымянного также установлено 0,03% V, что превышает среднее содержание ванадия в основных породах 0,02% (14). В клиношироксенях из андезитов Камчатки установлено до 0,06% V, а в титаномагнетите из андезитобазальтов Курильских островов 0,26—0,38% V (аналитик Л. И. Сердобова). Все эти примеры показывают, что вулканическая провинция Камчатки и Курильских островов характеризуется повышенной ванадиеносностью. Найденная впервые в fumarольных возгонах, кристаллическая V₂O₅ также свидетельствует в пользу этого.

Однако и в других вулканических областях мира найдены ванадиевые минералы. Например, кристаллическая V_2O_5 обнаружена в возгонах фумарольных газов Сальвадора⁽¹⁵⁾. Кавансит $Ca(VO)Si_4O_{10} \cdot 6H_2O$ открыт недавно в ассоциации с кальцитом в туфах и базальтовой брекчии Орегона, США⁽¹⁶⁾. В термальных водах Японии (вулкан Сираэ) установлено до 1,27 мг/л ванадия⁽¹⁷⁾. Открытие кристаллической V_2O_5 и других ванадиевых минералов, повышенная ванадиеносность многих возгонов, постоянное присутствие ванадия в эффузивных породах Камчатки, Курильских островов и других вулканических провинций дают основание считать ванадий одним из специфических редких элементов в продуктах извержений вулканов. Возможно, что концентрации ванадия в водах мировых океанов $2 \cdot 10^{-7} \%$ ⁽¹⁸⁾ и вулканогенно-осадочных породах — до 0,03%⁽¹⁹⁾ в значительной степени связаны с вулканической деятельностью, особенно с подводными извержениями. Это предположение согласуется с мнением А. Л. Виноградова⁽²⁰⁾ и Е. К. Мархинина⁽²¹⁾, которые считают, что основная масса гидросферы и ее солевого состава сформирована продуктами вулканизма.

Авторы выражают свою признательность за консультации Ю. А. Пятенко, за образцы титаномagnetита из андезитобазальта Курильских островов — Б. П. Золотареву.

Поступило
15 VI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Е. Богоявленская, Тр. Лаб. вулканол., в. 18 (1960). ² Краткая химическая энциклопедия, М., 1961. ³ И. А. Меняйлов, Л. П. Никитина, Бюлл. вулканологич. станций, № 40 (1966). ⁴ В. В. Щербина, Геохимия, № 11 (1962). ⁵ И. А. Меняйлов, Л. П. Никитина, Бюлл. вулканологич. станций, № 42 (1966). ⁶ К. В. Краускопф, Сборн. Проблемы геохимии, «Наука», 1965. ⁷ Ф. К. Шипулин, Геол. рудн. месторожд., № 5 (1960). ⁸ В. И. Владавец, Тр. Лаб. вулканол., в. 13 (1958). ⁹ Е. К. Мархинин, А. М. Сапожникова, Геохимия, № 4 (1962). ¹⁰ К. М. Тимербаева, Петрология Ключевских вулканов на Камчатке, «Наука», 1967. ¹¹ О. И. Бент, В. Н. Горкун, Бюлл. вулканологич. станций, № 41 (1966). ¹² Е. К. Серафимова, Бюлл. вулканологич. станций, № 42 (1966). ¹³ С. И. Набоко, Тр. Лаб. вулканол., в. 16 (1959). ¹⁴ А. П. Виноградов, Геохимия, № 7 (1962). ¹⁵ E. R. Rose, Geol. Surv. of Canada, 57 (1967). ¹⁶ L. W. Staales, H. T. Evans, Jr., I. R. Lindray, Geol. Soc. Am. Program Ann. Meet., 1967, p. 211. ¹⁷ J. Balneol. Soc. Japan, 17, № 1 (1966). ¹⁸ D. E. Goldberg, Ann. Rev. Phys. Chem., 12 (1961). ¹⁹ E. J. Young, Geochim. et cosmochim. acta, 32, № 4 (1968). ²⁰ А. П. Виноградов, Введение в геохимию океана, «Наука», 1967. ²¹ Е. К. Мархинин, В сборн. Кора и верхняя мантия Земли, «Наука», 1968, стр. 207.