

УДК

АТАКАМИТ ИЗ ПАЛЕОФУМАРОЛ КОНУСА ВЫСОТА 1004 (ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА): ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Ю. Д. Грищенко^{a, b, *}, М. О. Булах^a, Л. П. Огородова^{a, **},
М. Ф. Вигасина^a, Л. В. Мельчакова^a, Д. А. Ксенофонтов^a

^aМосковский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова Геологический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

*e-mail: ygriksenko@rumbler.ru;

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Атакамит с эмпирической формулой $(\text{Cu}_{1.97}\text{Zn}_{0.01})\text{Cl}_{0.94}(\text{OH})_{3.02}$, происходящий из палеофумарол моногенного вулкана — конус Высота 1004 (Толбачик, Камчатка, Россия) изучен методами термического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопий, микрокалориметрии Кальве. С привлечением методов рентгенографии и ИК спектроскопии исследован процесс термического разложения атакамита. Методом расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования из элементов атакамита теоретического состава $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (-810.2 ± 7.7 кДж/моль) и рассчитана энергия Гиббса образования (-657.0 ± 7.7 кДж/моль). На основании полученных данных проведено термодинамическое моделирование устойчивости атакамита в системе $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cl}-\text{H}$, рассчитаны границы его устойчивости в условиях высокой щелочности и высокой кислотности минералообразующей среды.

Ключевые слова: атакамит, фумаролы, порошковая рентгенография, электронно-зондовый анализ, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, энергия Гиббса, термодинамическое моделирование, поля устойчивости

DOI:..., EDN:

ВВЕДЕНИЕ

Атакамит — природный основной хлорид меди $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ — был открыт в пустыне Атакама (Чили) во второй половине XVIII века и получил свое название по месту обнаружения. Атакамит образуется преимущественно как вторичный минерал в зоне окисления медных месторождений; он известен в Чили, Китае, России, Чехии, США, Австралии, где встречается в ассоциации с другими минералами меди: теноритом, купритом, брошантитом, линаритом, каледонитом, малахитом, хризоколлой. Кроме того, атакамитовая минерализация обнаруживается в продуктах деятельности наземных вулканических фумарол (Stoiber, Rose, 1974; Balassone et al., 2019; Житова и др., 2020; Силаев и др., 2021) и их подводных аналогов — гидротермальных источников срединно-океанических хребтов (т.н. “черных курильщиков”), где атакамит, как показано в (Dekov et al., 2011; Добрецова, Яговкина, 2022), является также и первичным минералом, часто сингенетич-

ным с сульфидами, и поэтому служит минералогическим поисковым признаком при разведке глубоководных полиметаллических сульфидных рудных тел (Bonatti et al., 1976; Hannington, 1993; Добрецова, 2020). В числе других минералов, обнаруженных в фумаролах, атакамит рассматривается в работе (Вергасова, Филатов, 1993); эти авторы выделяют особый — фумарольный — генетический тип атакамитовой минерализации.

В природе известны четыре полиморфные модификации основного хлорида меди $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$: ромбический атакамит (пр. гр. $Pnam$), моноклинные боталлакит и клиноатакамит (пр. гр. $P2_1/m$) и тригональный паратакамит (пр. гр. $R\bar{3}$), который устойчив при замещении части атомов меди магнием, никелем, кобальтом или цинком (Pollard et al., 1989; Zheng et al., 2005; Dekov et al., 2011).

В структуре атакамита атомы меди располагаются в трех неэквивалентных кристаллографических позициях. Часть Cu^{2+} занимает искаженные октаэдры

двух типов, где в вершинах находятся соответственно $4\text{OH}^- + 2\text{Cl}^-$ или $5\text{OH}^- + 1\text{Cl}^-$, при этом четыре связи Cu-OH являются более сильными. Половина этих полиэдров связана OH-группами в параллельные оси *a* цепочки, которые, в свою очередь, соединены между собой в единый каркас оставшимися атомами меди, располагающимися между этими цепочками (Wells, 1949; Parise, Hyde, 1986).

Физико-химическому изучению атакамита, главным образом, синтетического происхождения, посвящен целый ряд публикаций: рентгенографические исследования выполнены авторами работ (Витовская, 1960; Герман, 1960; Sharkey, Lewin, 1972; Zheng et al., 2005; Holakoei, Karimy, 2015; Xie et al., 2016); ИК и КР спектроскопические исследования проведены в (Sharkey, Lewin, 1972; Frost, 2003; Martens et al., 2003; Holakoei, Karimy, 2015); результаты термического анализа представлены в (Иванова и др., 1974; Витовская, 1960; Герман, 1960; Sharkey, Lewin, 1972; Xie et al., 2016; Wang et al., 2021). Сведения о физико-химических характеристиках атакамита фумарольного происхождения приводятся в работах (Серафимова и др., 1994; Силаев и др., 2021). Информация о термодинамических свойствах атакамита ограничивается данными измерения низкотемпературной теплоемкости (Kawaji et al., 1986; Bisengalieva et al., 1997) и расчетами произведения растворимости из экспериментальных данных по растворимости атакамита (Barton, Bethke, 1960).

Настоящее исследование является продолжением серии проводимых авторами статьи работ по физико-химическому изучению минералов меди различного состава, среди которых брошантит (Бисенгалиева и др., 1990), хризokolла (Киселева и др., 1991), малахит, азурит (Kiseleva et al., 1992), диоптаз (Kiseleva et al., 1993), халькантит (Bisengalieva et al., 2016), псевдомалахит (Огородова и др., 2018).

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Атакамит, изученный в настоящей работе, происходит из палеофумарол моногенного вулкана — конуса Высота 1004 (или Гора 1004), являющегося частью Толбачинского вулканического комплекса. Базальтовый Толбачинский вулканический комплекс относится к Ключевской группе Восточного вулканического пояса п-ова Камчатка и включает потухший стратовулкан Острый Толбачик, действующий Плоский Толбачик, а также обширную зону ареального вулканизма, именуемую Толбачинским долом. Конус Высота 1004 располагается в срединной части Толбачинского дола, рядом с конусами Северного прорыва Большого трещинного Толба-

чинского извержения 1975–76 гг.; возраст этой вулканической постройки оценивается в 1.5–2 тыс. лет (Большое..., 1984). К периоду формирования этого конуса, вероятно, относятся и проявления фумарольной деятельности, следы которой сохранились в пределах трех площадок на краях двойного кратера Высоты 1004. Общие сведения об этих палеофумарольных полях, названных соответственно расположению Южным, Западным и Юго-Западным, даны в работах (Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994). Первые описания атакамита с конуса Высота 1004, в том числе результаты рентгенографического изучения этого минерала, приведены в статье (Серафимова и др., 1994).

Атакамит наиболее распространен на Западном поле, где он находится в ярких зеленовато-голубых минеральных плитах мощностью до 30 см, покрывающих на этом участке поверхность конуса. Эти плиты состоят из мелкого пирокластического материала (в том числе иногда опализованного), сцементированного бархатисто-черным землистым теноритом, белым порошковатым флюоритом и скрытокристаллическими темно-сине-зелеными (иногда почти черными из-за включений тенорита) агрегатами хризokolлы и атакамита (рис. 1а, 1б). На РЭМ-фотографиях срезов такой породы видно, что атакамит в составе цемента тесно ассоциирует с теноритом, обрастая, а нередко и почти полностью замещая его выделения (рис. 2а). Кроме того, атакамит наблюдается на поверхности плит и в пустотах внутри них, где он образует тонкокристаллические корочки (толщиной до 1 мм) сине-зеленого цвета с матовым блеском, а также полные и частичные псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам тенорита (рис. 1в, 1г). Плиты также инкрустированы массивными корками и почками (диаметром до 3 мм) густо-голубовато-зеленой и светло-голубой, иногда полупрозрачной, хризokolлы, пластинчатыми кристаллами и двойниками прорастания тенорита (размером около 1–2 мм), перламутровыми жемчужно-белыми скорлуповатыми агрегатами флюорита. Здесь же встречаются скопления мелких (менее 0.5 мм) темно-лазурно-синих зерен линарита $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ и такие же мелкие единичные бледно-желтые зерна виллемита $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$. В работе (Серафимова и др., 1994) сообщается также о нахождении англезита, вульфенита и пироморфита.

На Южном поле атакамит широко развит только в восточной части палеофумарольной площадки, где он совместно с хризokolлой образует тонкие (до 0.3 мм) матовые сине-зеленые корочки на пластинчатых кристаллах тенорита (рис. 1б), которые здесь достигают толщины 5 мм. Здесь же встречается белесый порошковатый геарксутит $\text{CaAl}(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гипергенного происхождения, а также минералы, относящиеся к высокотемпературному

(>450°C) эксгальационному парагенезису (Булах, 2022) — гематит, шпинель, купрошпинель, форстерит For_{99} и санидин (рис. 2б).

Образцы изученного в настоящей работе атакамита были отобраны в 2022 г. на Западном палеофумарольном поле и представляют собой фрагменты массивных корочек этого минерала с поверхности и из цемента описанных выше минеральных плит. При исследовании были применены методы тер-

мического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопий, микрокалориметрии Кальве. Характеристики установок и экспериментальных методик приведены в (Гриценко и др., 2023а; Гриценко и др., 2023б), конкретные условия проведения исследований указаны под соответствующими рисунками.

При термохимическом исследовании было определено значение суммарного теплового эффекта

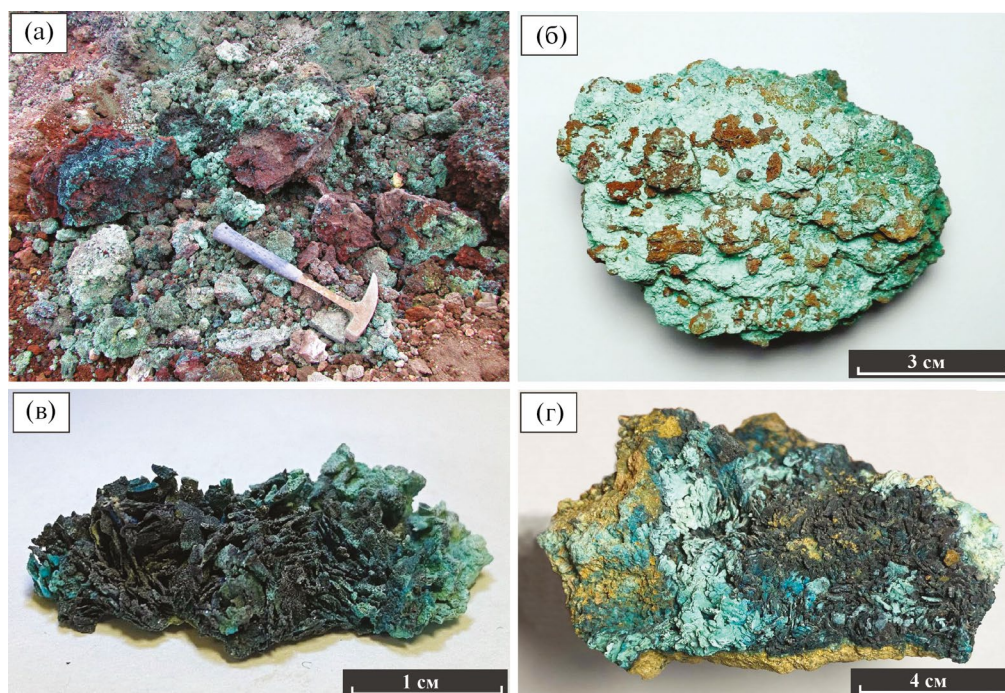


Рис. 1. Выделения атакамита (Конус Высота 1004, Толбачинский дол, Камчатка): (а) — фрагмент восточной части Южного палеофумарольного поля, содержащий обильные скопления тенорита с корочками атакамита и хризоколлы; (б) — порошковые скрытокристаллические агрегаты атакамита (зеленый) на куске базальтового шлака; (в,г) — пластинчатые кристаллы тенорита (черный), частично замещенные атакамитом.

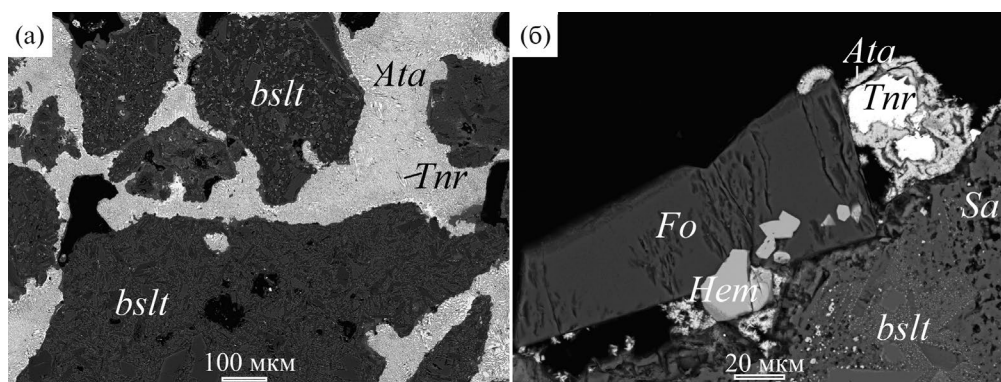


Рис. 2. Выделения атакамита на базальтовом шлаке: (а) — агрегаты атакамита с реликтами тенорита (*Tnr*), цементирующие частицы базальта (*bslt*); (б) — атакамит (*Ata*), обрастающий зерна тенорита (*Tnr*), в ассоциации с форстеритом (*Fo*), санидином (*Sa*) и гематитом (*Hem*). РЭМ-изображения в отраженных электронах.

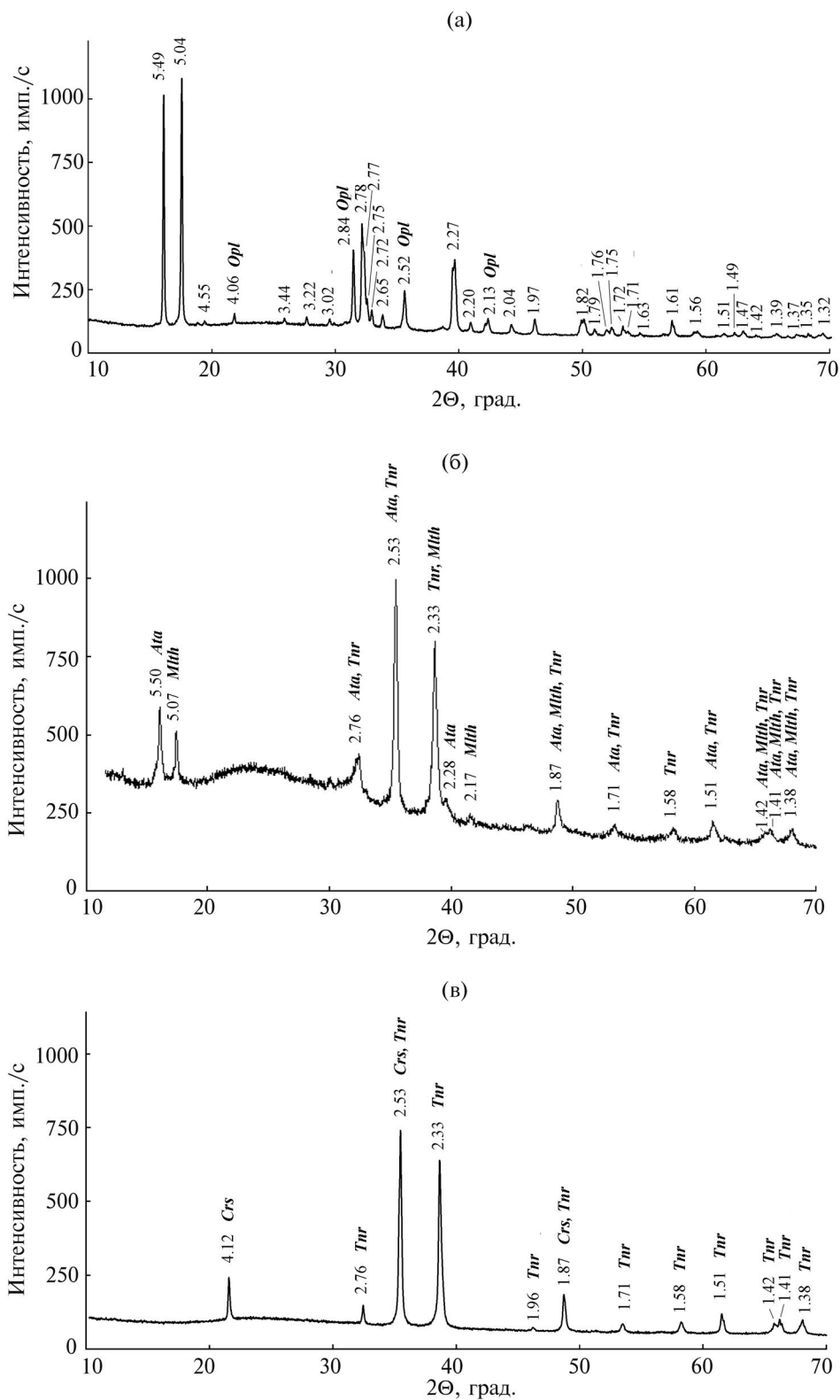


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы (Cu-K α -излучение $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$): (а) — изученный атакмит, все межплоскостные расстояния соответствуют атакмиту, отмечены рефлексы, совпадающие с опалом; (б) — продукты нагрева атакмита до 465°C; (в) — продукты нагрева атакмита до 1000°C. *Opl* — опал, *Crs* — кристобалит, *Mlth* — меланоталлит, *Tnr* — тенорит. Межплоскостные расстояния указаны в $\text{\AA}$.

$[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})]$, включающего приращение энтальпии атакамита при 973 K и энтальпию его растворения при этой температуре.

Все использованное при выполнении данной работы оборудование установлено на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образца

Рентгендифракционный спектр изученного порошкового образца (рис. 3а) показал соответствие исследуемого вещества атакамитам согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-071-2027) с незначительной примесью опала (ICDD карточка № 00-038-0448). Определены параметры ромбической элементарной ячейки атакамита (пр. гр. *P nm*): $a = 6.0100\text{ \AA}$, $b = 9.1300\text{ \AA}$, $c = 6.8400\text{ \AA}$, $V = 375.32\text{ \AA}^3$; эти значения согласуются с данными (Parise, Hyde, 1986; Zheng et al., 2005).

На основании результатов электронно-зондового анализа по четырем измерениям изученный образец имеет следующий химический состав (мас.%): 71.10 CuO, 0.21 ZnO, 0.10 FeO, 0.32 Al₂O₃, 0.28 SiO₂, 17.26 Cl. Рассчитанная на 4 заряда формула имеет вид: $(\text{Cu}_{1.97}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 1.98}\text{Cl}_{0.94}(\text{OH})_{3.02}$ (количество гидроксильных групп получено по балансу заряда).

Упрощенная формула $\text{Cu}_{2.0}\text{Cl}(\text{OH})_{3.0}$ соответствует атакамитам теоретического состава.

Спектр комбинационного рассеяния изученного минерала (рис. 4) аналогичен спектрам, полученным для природных образцов атакамита (Frost, 2003; Martens et al., 2003; Buse et al., 2019). С использованием результатов вышеупомянутых работ полученный спектр может быть расшифрован следующим образом: интенсивные линии рассеяния с частотами 3340 и 3435 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям OH-групп; группа линий средней интенсивности, состоящая из трех компонент с частотами 824, 911 и 976 cm^{-1} , соответствует либрационным колебаниям гидроксильных групп, связанных с катионами меди; линии рассеяния с частотами 585, 512, 449 cm^{-1} приписываются валентным (трансляционным) колебаниям Cu—O; линии с частотами 412 и 357 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям Cu—Cl (Накамото, 1991).

Полученный спектр инфракрасного поглощения (рис. 5а) соответствует атакамитам и согласуется с данными (Chukanov, 2014) для образца № C130 из рудника Капо Каламита (о. Эльба, Италия) и с данными (Martens et al., 2003) для природного образца, отобранного на Горе Гансон (Южная Австралия). Также было обнаружено присутствие незначительной примеси водосодержащего кремнезема, к спектру которого относятся полосы поглощения при 1030, 1658 и 3575 и 3628 cm^{-1} , предположительно принадлежащие согласно (Chukanov, 2014, спектр № O194) опалу, что также согласуется с результата-

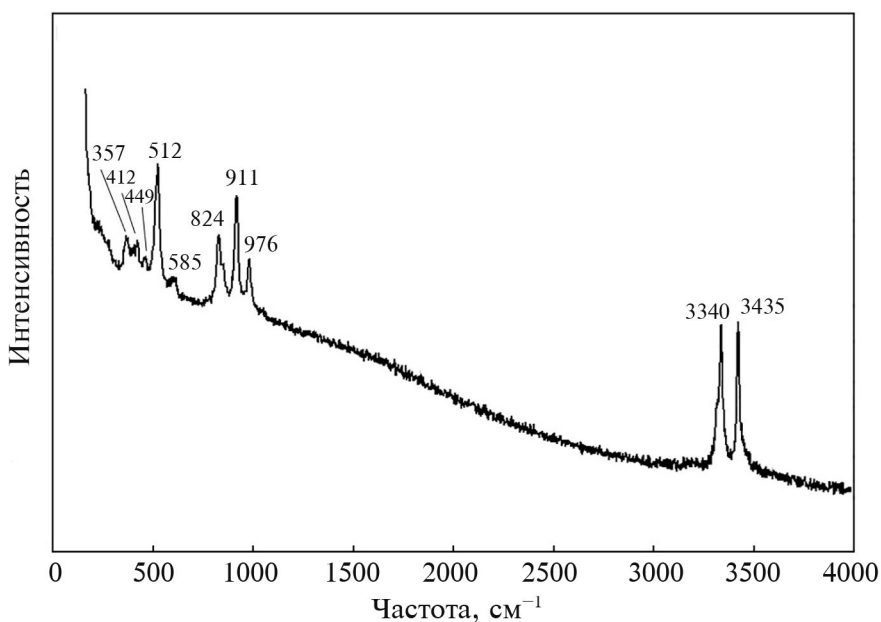


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния изученного атакамита (выходная мощность лазерного луча — 5 мВт, диаметр лазерного пятна — 10 мкм при увеличении 40х, накопление сигнала осуществлялось в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям).

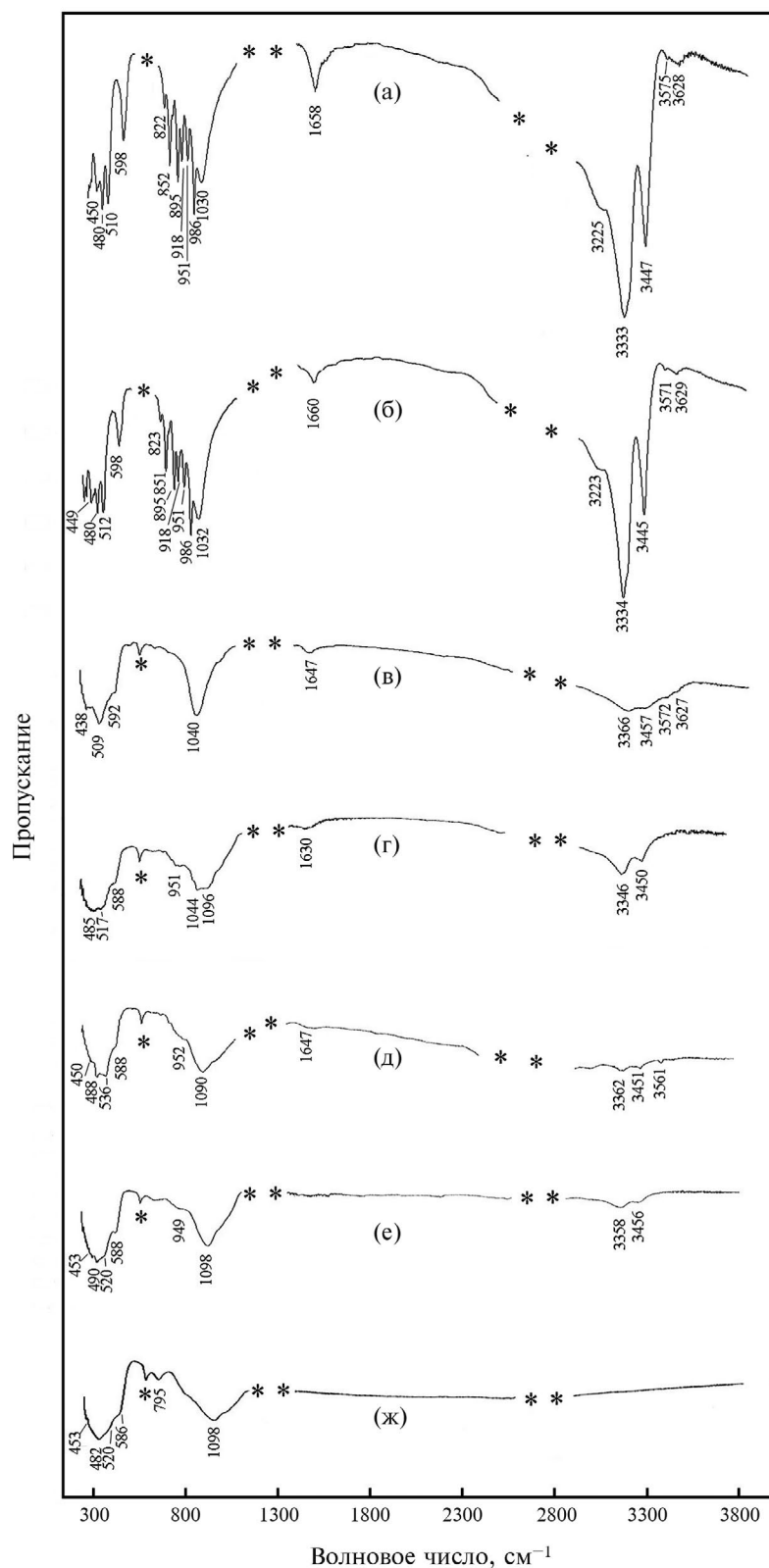


Рис. 5. Спектры ИК поглощения (спектральное разрешение 2 см^{-1}) изученного атакамита (а) и продуктов его нагревания: (б) — до 170°C , (в) — до 300°C , (г) — до 465°C , (е) — до 620°C , (ж) — до 1000°C ; (д) — спектр образца, нагретого до 465°C и выдержанного при этой температуре в течение 1 часа.

ми рентгенофазового анализа. К спектру атакамита относятся полосы поглощения при 3447 , 3333 и 3225 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп (Martens et al., 2003); в спектральном диапазоне от 990 до 580 см^{-1} зарегистрированы полосы, относящиеся к либрационным колебаниям ОН-групп атакамита; в области ниже 520 см^{-1} зарегистрированы полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям Cu—O при 510 и 480 см^{-1} и Cu—Cl при 450 см^{-1} .

Термогравиметрический анализ

Результаты изучения поведения атакамита при нагревании представлены на рис. 6. Общий вид термических кривых аналогичен представленным практически во всех работах, касающихся изучения устойчивости атакамита (Витовская, 1960; Герман, 1960; Иванова и др., 1974; Xie et al., 2016; Wang et al., 2021). Однако в большинстве этих публикаций отсутствует информация о количестве как летучих компонентов, так и оставшихся в твердой фазе продуктов разложения. На ТГ кривой (рис. 6) зафиксирован многостадийный процесс потери массы: на первом этапе в интервале температур от 100 до 300°C потеря массы составила $\sim 3.1 \text{ мас.}\%$; второй этап, регистрируемый в диапазоне 300 – 420°C , характеризуется потерей массы $\sim 16.5\%$; в интервале от 420 до 515°C вещество теряет около 5.4% ; наиболее значительная потеря массы $\sim 37.5\%$ происходит в интервале от 515 до 1000°C . Суммарная потеря массы составила 62.5% . На кривой ДТА были зарегистрированы соответствующие эндотермические эффекты с максимумами при 340°C и 470°C , а также экзотермический эффект в интервале от 500 до 900°C с максимумом при 790°C .

Исследование термического преобразования минерала в ходе нагревания было проведено с привлечением методов ИК спектроскопии и порошковой рентгенографии. Спектр инфракрасного поглощения образца, нагретого до 170°C (рис. 5б), не претерпел существенных изменений за исключением уменьшения интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям воды, по-видимому, относящейся к примеси опала. Образец,

нагретый до 300°C, приобрел черный цвет, что сделало дальнейшее применение метода КР спектроскопии малоинформативным. В ИК спектре этого образца (рис. 5в) были зарегистрированы полосы поглощения при 438 и 592 см⁻¹, соответствующие согласно (Пен Веньши, Лю Гаокуй, 1982, спектр № 94) формирующемуся тенориту, а также полосы, относящиеся к спектру аморфного водосодержащего кремнезема – при 509, 1040, 1647, 3366, 3457, 3572, 3627 см⁻¹. В ИК спектрах образцов, нагретых до 465°C и 620°C (рис. 5г и 5е), отмечается дальнейшее уменьшение количества воды в образце и присутствие кремнезема и тенорита. В рентгенодифракционном спектре образца, нагретого до 465°C, были зарегистрированы тенорит, меланоталлит и остаточное количество атакамита (рис. 3б). В ИК спектре образца, нагретого до 465°C и выдержанного при этой температуре в течение 1 часа (рис. 5д), обнаружены полосы поглощения при 450, 536 и 588 см⁻¹, относящиеся к спектру тенорита, кроме того были зарегистрированы полосы поглощения при 488, 952 и 1090 см⁻¹ и полосы слабой интенсивности при 1647, 3362, 3451 и 3561 см⁻¹, относящиеся к спектру почти полностью обезвоженного опала.

В спектре ИК поглощения продукта нагревания образца до 1000°C (рис. 5ж) зарегистрировано полное обезвоживание образца, присутствие тенорита и кристобалита. По данным порошковой рентгенографии в этом продукте разложения атакамита присутствуют ~85 мас.% тенорита и ~15 мас.% β-кристобалита (рис. 3в). Процентное содержание образовавшегося кристобалита было использовано для расчета количества примесного опала в исходном образце, исходя из предположения о наличии в опалах вулканического происхождения до ~4 мас.% H₂O по данным (Flörke et al., 1982; Ilieva et al., 2007).

Наличие растянутого экзотермического эффекта на базовой линии ДТА (рис. 6) в интервале от ~540°C до ~1000°C вероятнее всего связано с продолжающейся кристаллизацией тенорита, образующегося в ходе разложения промежуточного соединения – меланоталлита, а пик экзотермического эффекта при ~790°C может быть отнесен к кристаллизации кристобалита из присутствующей в исходном образце незначительной примеси опала, что не противоречит данным (Сандалов и др., 2021).

Таким образом, в соответствии с полученными нами результатами и имеющимися литературными данными процесс преобразования атакамита при нагревании может быть описан следующим образом. При нагревании до 300°C начинается разложение атакамита с выделением воды, образованием тенорита и промежуточной фазы оксихлорида меди Cu₂OCl₂ – меланоталлита в соответствии с реакцией (1) (Sharkey, Lewin, 1972):

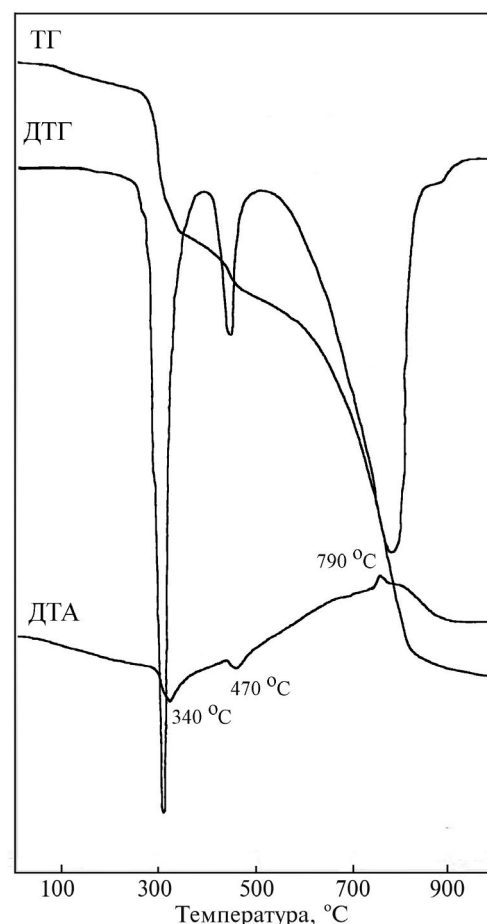
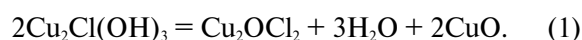
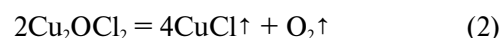


Рис. 6. Кривые нагревания изученного атакамита (скорость нагревания 20 град./мин, масса образца 19.2 мг).



По данным исследования (Marin et al., 2011) оксихлорид меди разлагается в интервале 450–530°C в соответствии с предложенной этими авторами реакцией (2) с образованием кислорода и монохлорида меди – нантокита CuCl:



В соответствии с данными (Минералы, 1963; Иванова и др., 1974; Чураков и др., 2000) нантоцит начинает возгоняться при температуре выше 500°C и летит вплоть до температуры ~1000°C, при которой завершается процесс разложения промежуточной фазы – меланоталлита также с образованием тенорита.

Весь процесс термического преобразования атакамита при нагревании до 1000°C может быть описан суммарной химической реакцией:

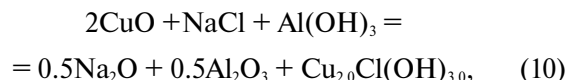


В соответствии с реакцией (3) общая потеря массы составляет 62.8% за счет удаления летучих компонентов, в том числе и нантокита CuCl , что согласуется с результатами проведенного нами термогравиметрического анализа изученного образца, при котором общая потеря массы составила 62.5% с учетом ~0.2% потери массы за счет незначительного содержания примеси опала в образце (~6%). Аналогичная схема разложения атакамита была предложена в (Иванова и др., 1974) на основании проведенных рентгенографических исследований продуктов разложения атакамита из зоны окисления медного месторождения Кальмакыр (Узбекистан).

Термохимическое исследование

На микрокалориметре Кальве было проведено 6 экспериментов по растворению атакамита. Среднее значение величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ атакамита составило $1026 \pm 27 \text{ Дж/г} = 219.1 \pm 5.8 \text{ кДж/моль}$ ($M = 213.57 \text{ г/моль}$), погрешности определены с вероятностью 95%. При расчете была учтена поправка на энтальпию растворения диоксида кремния (Киселева и др., 1979), который присутствовал в количестве ~6% в исследованном атакамите в качестве механической примеси, как было отмечено выше.

На основании полученных калориметрических данных и термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов (табл. 1), по реакции (10) и уравнениям (11) и (12) была рассчитана энтальпия образования изученного атакамита из элементов.



$$\Delta_{\text{р-цин(10)}} H^0(298.15 \text{ K}) = 2\Delta_f H^0 + \Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_7 - 0.5\Delta H_8 - 0.5\Delta H_9, \quad (11)$$

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{ атакамита} = \Delta_{\text{р-цин(10)}} H^0(298.15 \text{ K}) + 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{CuO} + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{NaCl} + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}(\text{OH})_3 - 0.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Na}_2\text{O} - 0.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3. \quad (12)$$

Значения энтальпий образования из элементов $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ компонентов реакции (10) взяты из (Robie, Hemingway, 1995); При осуществлении 6–8 экспериментов в одной порции расплава (30–35 г) соотношение растворенное вещество – растворитель принималось соответствующим бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Полученное значение энтальпии образования атакамита из элементов приведено в табл. 2.

Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчете энтальпии образования атакамита

№ реакции	Реакции	ΔH , кДж/моль
(4)	CuO (к., 298.15 K) $\rightarrow$ CuO (раствор, 973 K)	70.10 ± 0.84 а
(5)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (к., 298.15 K) $\rightarrow$ $0.5 \text{Al}_2\text{O}_3$ (раствор, 973 K) + $1.5 \text{H}_2\text{O}$ (г., 973 K)	172.6 ± 1.9 б
(6)	NaCl (к., 298.15 K) $\rightarrow$ NaCl (раствор, 973 K)	65.19 ± 1.42 в
(7)	$\text{Cu}_{2.0}\text{Cl}(\text{OH})_{3.0}$ (к., 298.15 K) $\rightarrow$ $\text{Cu}_{2.0}\text{Cl}(\text{OH})_{3.0}$ (раствор, 973 K)	219.1 ± 5.8 г
(8)	Na_2O (к., 298.15 K) $\rightarrow$ Na_2O (раствор, 973 K)	-111.8 ± 0.8 д
(9)	Al_2O_3 (к., 298.15 K) $\rightarrow$ Al_2O_3 (раствор, 973 K)	107.38 ± 0.59 е

Примечания. ^{а,б} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15)]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\text{D}_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$: ^а (Kiseleva et al., 1992), ^б (Ogorodova et al., 2003). ^в По данным (Огородова и др., 2011). ^г По данным (Киселева и др., 1990). ^д Получено в настоящей работе. ^е По данным (Kiseleva et al., 2001).

Таблица 2. Термодинамические свойства атакамита ^а

Атакамит	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})$, Дж/(моль·K)	$-\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$, Дж/(моль·K)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$, кДж/моль
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	810.2 ± 7.7 б	167.78 ± 0.66 в	513.79 ± 0.66 г	657.0 ± 7.7 д

Примечания. ^а Погрешности рассчитаны методом накопления ошибок. ^б Получено в настоящей работе методом расплавной калориметрии растворения. ^в По данным (Bisengalieva et al., 1997). ^г Рассчитано в настоящей работе с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в состав атакамита (Robie, Hemingway, 1995). ^д Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0$.

Величина $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$ атакамита (табл. 2) была рассчитана с использованием полученных нами ранее данных по $S^\circ(298.15 \text{ K})$ атакамита (Bisengalieva et al., 1997) и элементов, входящих в его состав (Robie, Hemingway, 1995). Значение $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -657.0 \pm \pm 7.7 \text{ кДж/моль}$, вычисленное с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования, близко к рассчитанному нами из данных по растворимости атакамита (Barton, Bethke, 1960) и равному -670.65 кДж/моль .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе термодинамические характеристики атакамита дополняют существующую базу фундаментальных термодинамических констант минералов, необходимых для определения полей устойчивости, расчета условий образования минеральных фаз и формирования парагенетических ассоциаций.

Совместное нахождение атакамита и тенорита в агрегатах эксгальационного происхождения и характер пространственно-возрастных взаимоотношений между этими минералами свидетельствуют о том, что образование атакамита на конусе Высота 1004 происходило преимущественно за счет богатых медью и хлором возгонов (в первую очередь за счет тенорита) либо в низкотемпературных условиях в период активности фумарол, либо позднее, когда минерализованные фумарольные полости полностью остыли и стали доступны для атмосферной влаги. На высоте 1004 фумаролы перестали действовать более 1.5 тыс. лет назад, так что за это время собственно эксгальационная минерализация несомненно подвергалась гипергенному воздействию. Источником хлора в данном случае, вероятно, служили водорастворимые эксгальационные хлориды – галит и сильвин. Возможным также было развитие атакамита по медным хлоридам, например, по толбачиту CuCl_2 . Новые данные по энтальпии и энергии Гиббса образования атакамита дают возможность осуществить термодинамическое моделирование его устойчивости в системе Cu-O-Cl-H . В работах (Murata, 1960; Чураков и др., 2000) ранее было показано, что газовый транспорт меди осуществляется в форме монохлорида, причем при охлаждении газа преобладающими формами становятся сначала димеры $(\text{CuCl})_2$, а при еще более низких температурах – тримеры $(\text{CuCl})_3$. С учетом этих данных наиболее вероятные химические реакции образования атакамита в палеофумаролах вулкана Толбачик могут быть представлены уравнениями (13) и (14):

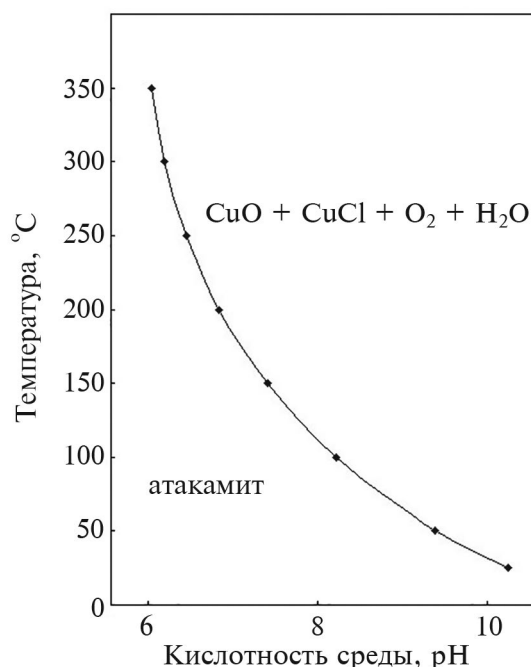
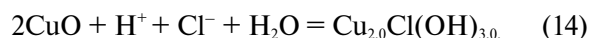


Рис. 7. Диаграмма стабильности атакамита в системе Cu-O-Cl-H в условиях повышенной щелочности.



С использованием этих уравнений был проведен расчет границ устойчивости атакамита в условиях высокой щелочности (рис. 7) и высокой кислотности (рис. 8) минералообразующей среды на основании полученных в настоящем исследовании термодинамических данных для атакамита и заимствованных в справочном издании (Наумов и др., 1971) термодинамических констант нантоки-та CuCl , а также данных по $\Delta_f G^\circ(T)$ в интервале температуры 298.15–623 K для тенорита, воды, анионов OH^- и Cl^- .

В соответствии с рис. 7 атакамит в современных поверхностных условиях существования фумарольных отложений ($\text{pH} \sim 6-7$) находится в поле стабильности до температуры $\sim 200^\circ\text{C}$, что согласуется с результатами работ по изучению активных фумарол вулкана Толбачик (Pekov et al., 2018; Пеков и др., 2020), в которых показано, что OH^- -содержащие минералы не встречаются в тех фумарольных полостях, где температура превышает $180-200^\circ\text{C}$. Как показали расчеты возможности образования атакамита непосредственно из богатых теноритом возгонов, его образование возможно лишь при условиях высокой кислотности минералообразующей среды (рис. 8). Таким образом, кристаллизация атакамита непосредственно из компонентов вулканического газа возможна, хотя и мало вероятна в силу экстремальности условий минералообразования.

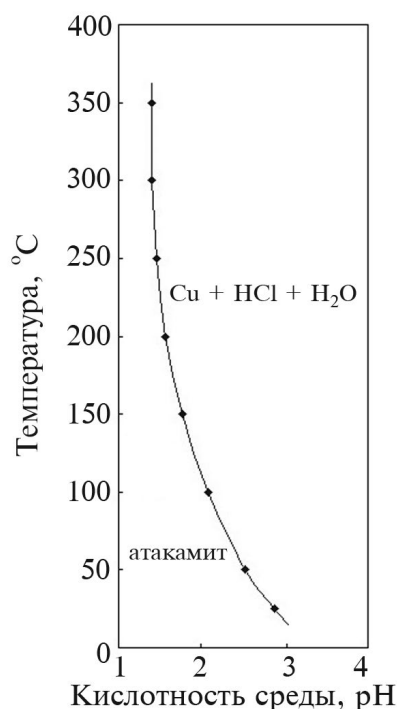


Рис. 8. Диаграмма стабильности атакамита в системе Cu—O—Cl—H в условиях повышенной кислотности.

Однако на возможность образования атакамита непосредственно в фумарольном процессе указывают находки этого минерала в активных фумаролах Толбачика. Возникающие при этом минеральные ассоциации, которые включают и атакамит, очень похожи на те, что развиваются в зоне окисления сульфидных руд. В работе (Пеков и др., 2020) для такой обстановки минералообразования предложен термин “горячий гипергенез”.

Авторы выражают благодарность научному редактору журнала член-корреспонденту РАН О.Л. Кускову и рецензентам за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бисенгалиева М.Р., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (1990) Термодинамические свойства брошангита. *Минералогический журнал* **12** (6), 51–58.
- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976. (Под редакцией С.А. Федотова) (1984). М.: Наука, 637 с.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К. (1993) Минералы вулканических эффузивов – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.). *Записки Российского Минералогического Общества СХХII* (4), 68–76.
- Витовская И.В. (1960) Новые данные по минералогии зоны окисления месторождения Акчагыл в центральном Казахстане. *Кора выветривания*. Вып. 3. М.: Из-во АН СССР, 74–116.
- Герман Л.Д. (1960) Некоторые минералы зоны окисления Блявинского месторождения. *Кора выветривания*. Вып. 3. М.: Из-во АН СССР, 117–136.
- Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Косова Д.А., Дедушенко С.К., Мельчакова Л.В., Ксенофонов Д.А. (2023а) Термодинамические свойства кокимбита и алюинококимбита. *Геохимия* **68**(6), 622–628.
- Gritsenko Yu D., Ogorodova L. P., Vigasina M. F., Kosova D. A., Dedushenko S. K., Melchakova L. V., Ksenofontov D. A. (2023) Thermodynamic Properties of Coquimbite and Aluminocoquimbite. *Geochem. Int.* **61**(6), 643–649.
- Гриценко Ю.Д., Еремина Е.Н., Вигасина М.Ф., Вяткин С.В., Огородова Л.П., Мальцев В.В., Мельчакова Л.В. (2023б) Содалит: спектроскопические и термохимические исследования. *Геохимия* **68**(7), 720–729.
- Gritsenko Yu D., Eremina E. N., Vigasina M. F., Vyatkin S. V., Ogorodova L. P., Maltsev V. V., Melchakova L. V. (2023) Sodalite: spectroscopic and thermochemical investigations. *Geochem. Int.* **61**(7), 735–743.
- Добрецова И.Г. (2020) Минералы группы атакамита со дна Атлантического океана. *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2020)*. Сыктывкар: Геопринт, 38–40.
- Добрецова И.Г., Яговкина М.А. (2022) Минералы группы атакамита из рудопоявлений на дне Атлантического океана *Вестник института геологии Коми Научного Центра Уральского отделения РАН*. (2), 37–45.
- Житова Е.С., Аникин Л.П., Сергеева А.В., Исмагилова Р.М., Рашидов В.С., Чубаров В.М., Купченко А.М. (2020) Палеофумарольное проявление фольборрита и атакамита на вулкане Алайд (о. Атласова, Курильские острова, Россия). *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2020)*. Сыктывкар: Геопринт, 43.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. (1974) Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 400с.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO–MgO–SiO₂. *Геохимия* (12), 1811–1825.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Сидоров Ю.И., Ходаковский И.Л. (1990) Термодинамические свойства щелочных полевых шпатов. *Геохимия* (3), 406–413.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Бисенгалиева М.Р., Бектурганов Н.С. (1991) Термодинамические свойства хризоколлы. *Вестник МГУ, Сер. Геология* (1), 55–64.
- Минералы (1963) (Под ред. Чухрова Ф.В. и Бонштедт-Куплетской Э.М.). Том II, вып. I. М.: Издательство Академии Наук СССР, 295 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф. (1993) Реликты постэруптивной деятельности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка. *Вулканология и сейсмология* (5–6), 66–86.
- Накамото К. (1991) ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: “Мир”, 536 с.

- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 230 с.
- Огородова Л. П., Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Спиридонов Э. М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофиллита. *Журнал Физической Химии* **85**(9), 1609–1611.
- Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Гриценко Ю. Д., Ксенофонов Д. А. (2018) Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди – псевдомалахита. *Геохимия*. (5), 485–489.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Gritsenko Ju. D., Ksenofontov D. A. (2018) Calorimetric study of Natural Basic Copper Phosphate – Pseudomalachite. *Geochem. Int.* **56**(5), 484–487.
- Пеков И. В., Агаханов А. А., Зубкова Н. В., Кошлякова Н. Н., Щипалкина Н. В., Сандалов Ф. Д., Япаскерт В. О., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г. (2020) Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум *Геология и геофизика* **61**(5–6), 826–843.
- Пен Веньши, Лю Гаокуй (1982) Атлас инфракрасных спектров минералов. Пекин: Наука, 473 с.
- Сандалов Ф. Д., Щипалкина Н. В., Пеков И. В., Кошлякова Н. Н., Бритвин С. Н., Сидоров Е. Г. (2021) Кристобалит и тридимит из отложений фумаролы Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка). *Вестник МГУ, сер. Геология* (2), 87–96.
- Серафимова Е. К., Семенова Т. Ф., Сулимова Н. В. (1994) Минералы меди и свинца древних фумарольных полей горы 1004 (Камчатка) *Вулканология и сейсмология* (3), 35–49.
- Силаев В. И., Аникин Л. П., Рашидов В. А., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Макеев Б. А., Петрова В. В. (2021) Атакамит как продукт фумарольного минералообразования на современных вулканах. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении (Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского)*. Пермь: ПГНИУ, 207–216.
- Чураков С. В., Ткаченко С. И., Коржинский М. А., Бочарников Р. Е., Шмулович К. И. (2000) Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый, о. Итуруп, Курильские о-ва. *Геохимия* (5), 485–501.
- Balassone G., Petti C., Mondeillo N., Panikarovskii T. L., de Genaro R., Cappelletti P., Altomaro A., Corriero N., Cangiano M., Dorazio L. (2019) Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): a mineralogical review. *Minerals* **9**(12), No. 730.
- Barton P. B., Bethke P. M. (1960) Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals. *Am. J. Sci.* **258A**, 21–34.
- Bisengalieva M. R., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Ogorodova L. P., Gurvich A. (1997) The molar heat capacity of hydrous copper chloride: atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 345–352.
- Bisengalieva M., Ogorodova L., Vigasina M., Mel'chakova L., Kosova D., Bryzgalov I., Ksenofontov D. (2016) Enthalpy of formation of natural hydrous copper sulfate: Chalcantite. *J. Chem. Thermodyn.* **95**, 143–148.
- Bonatti E., Guérstein –Honnorez B.-M., Honnorez J. (1976) Copper-iron sulfide mineralizations from the equatorial Mid-Atlantic Ridge. *Econ. Geol.* **71**, 1515–1525.
- Buse J., Otero V., Melo M. J. (2019) New Insights into Synthetic Copper Greens: The Search for Specific Signatures by Raman and Infrared Spectroscopy for Their Characterization in Medieval Artworks. *Heritage*. **2**, 1614–1629.
- Chukanov N. V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.
- Dekov V., Boycheva T., Hälenius U., Petersen S., Billström K., Stummeyer J., Kamenov G., Shanks W. (2011) Atacamite and paratacamite from the ultramafic-hosted Logatchev seafloor vent field (14°45'N, Mid-Atlantic Ridge). *Chem. Geol.* **286**, 169–184.
- Flörke O. W., Köhler-Herbertz B., Langer K., Tönges I. (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates. *Contrib. Mineral. Petrol.* **80**, 324–333.
- Frost R. L. (2003) Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. *Spectrochim. Acta* **59**, 1195–1204.
- Hannington M. D. (1993) The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. *Can. Mineral.* **31**, 945–956.
- Holakoei P., Karimy A.-H. (2015) Micro-Raman spectroscopy and X-ray fluorescence spectrometry on the characterization of the Persian pigments used in the pre-seventeenth century wall paintings of Masjid-I Jāme of Abarqū, central Iran. *Spectrochim. Acta Part A* **134**, 419–427.
- Ilieva A., Mihailova B., Tsintsov Z., Petrov O. (2007) Structural state of microcrystalline opals: a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* **92**, 1325–1333.
- Kawaji H., Atake T., Chimara H., Mori W., Kishita M. (1985) Synthetic atacamite, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$: a suspected spin glass behavior in low-temperature heat capacities. *Thermochim. Acta* **88**, 195–198.
- Kiseleva I. A., Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Bisengalieva M. R., Becturganov N. S. (1992) Thermodynamic properties of copper carbonates – malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. *Phys. Chem. Minerals* **19**, 322–333.
- Kiseleva I. A., Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Bisengalieva M. R. (1993) Thermodynamic properties of copper silicate: diopside $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Thermodyn.* **25**, 621–630.
- Kiseleva I. A., Navrotsky A., Belitsky I. A., Fursenko B. A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448–455.
- Marin G. D., Wang Z., Naterer G. F., Gabriel K. (2011) X-ray diffraction study of multiphase reverse reaction with molten CuCl and oxygen. *Thermochim. Acta* **524**(1–2), 109–116.
- Martens W. N., Frost R. L., Williams P. (2003) Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals: implications for the study of the copper and brass corrosion and “bronze disease”. *Neues Jahrb. Mineral. Abhand.* **178**(2), 197–215.
- Murata K. J. (1960) Occurrence of CuCl emission in volcanic flames. *Am. J. Sci.* **258**, 769–772.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* **403**, 251–256.
- Parise J. B., Hyde B. G. (1986) The structure of atacamite and its relationship to spinel. *Acta Crystallogr.* **C42**, 1277–1280.
- Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Zubkova N. V., Lykova I. S., Britvin S. N., Yapaskurt V. O., Agakhanov A. A., Shchepalkina N. V., Turchkova A. G., Sidorov E. G. (2018) Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Mineral.* **30**, 305–322.

- Pollard A. M., Tomas R. G., Williams P. A. (1989) Synthesis and stabilities of the basic copper (II) chlorides atacamite, paratacamite and botallakite. *Mineral. Magaz.* **53**, 557–563.
- Robie R. A., Hemingway B. S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.* **2131**, 461 p.
- Sharkey J. B., Lewin S. Z. (1972) Thermochemical properties of the copper(II) hydroxychlorides. *Thermochim. Acta.* **3**, 189–201.
- Stoiber R. E., Rose W. I. (1974) Fumarole incrustations at Central American volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **88**, 495–516.
- Wang H., Zhang Z., Yin H., Wu Y. (2021) Synthesis of $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ as facile and effective Fenton catalysts for mineralizing aromatic contaminants: Combination of σ -Cu-ligand and self-redox property. *Appl. Catal., A*, No. 118055
- Wells A. F. (1949) The crystal structure of atacamite and the crystal chemistry of cupric compounds. *Acta Crystallogr.* **2**, 175–180.
- Xie H., Zhu L., Zheng W., Zhang J., Gao F., Wang Y. (2016) Microwave-assisted template-free synthesis of butterfly-like CuO through $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ precursor and the electrochemical sensing property. *Solid State Sci.* **61**, 146–154.
- Zheng X. G., Mori T., Nishiyama K., Higemoto W., Yamada H., Nishikubo K., Xu C. N. (2005) Antiferromagnetic transition in polymorphous minerals of natural cuprates atacamite and botallakite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. *Phys. Rev.* **B71**, No. 174404.

ATACAMITE FROM PALEOFUMAROLE CONE HEIGHT 1004 (TOLBACHIK VOLCANO, KAMCHATKA): THERMODYNAMIC PROPERTIES

Yu. D. Gritsenko^{a, b, *}, M. O. Bulakh^a, L. P. Ogorodova^{a, **}, M. F. Vigasina^a,
L. V. Melchakova^a, D. A. Ksenofontov^a

^aGeological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991 Russia

^bFersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences, Leninskij pr., 18, Moscow, 119692 Russia

*e-mail: ygritsenko@rumbler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Received: May 23, 2023

Revised: September 12, 2023

Accepted: September 26, 2023

Atacamite with the empirical formula $(\text{Cu}_{1.97}\text{Zn}_{0.01})\text{Cl}_{0.94}(\text{OH})_{3.02}$, originating from the paleofumaroles of the monogenic volcano Vysota 1004 (Tolbachik, Kamchatka, Russia), has been studied by thermal and electron microprobe analyses, X-ray powder diffraction, IR and Raman spectroscopy, Calve microcalorimetry. Using X-ray diffraction and IR spectroscopy, the process of thermal decomposition of atacamite was studied. The enthalpy of formation from the elements for atacamite of the theoretical composition $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (-810.2 ± 7.7 kJ/mol) was determined by melt dissolution calorimetry and the Gibbs energy of formation (-657.0 ± 7.7 kJ/mol) was calculated. Based on the data obtained, thermodynamic modeling of the stability of atacamite in the Cu–O–Cl–H system was carried out, and the boundaries of its stability were calculated under conditions of high alkalinity and high acidity of the mineral-forming medium.

Keywords: atacamite, fumaroles, X-ray powder diffraction, electron microprobe analysis, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, thermal analysis, Calvet microcalorimetry, enthalpy of formation, Gibbs energy, thermodynamic modeling, stability fields