

## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

### ПРОЯВЛЕНИЕ ФОЛЬБОРТИТА НА ВУЛКАНЕ АЛАИД (О. АТЛАСОВА, КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА, РОССИЯ)

© 2020 г. д. чл. Е. С. Житова<sup>1, \*</sup>, д. чл. Л. П. Аникин<sup>1</sup>, А. В. Сергеева<sup>1</sup>,  
д. чл. Р. М. Исмагилова<sup>2</sup>, В. А. Рашидов<sup>1, 3</sup>, В. М. Чубаров<sup>1</sup>, А. Н. Купчиненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>3</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: zhitova\_es@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2020 г.

После доработки 19.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

На поверхности и в трещинах лав на северо-западном склоне вулкана Алаид (о. Атласова, Курильские острова) встречены скопления желтого фольбортита с составом  $\text{Cu}_{2.95}(\text{V}_{1.91}\text{P}_{0.09})_{\Sigma 2}\text{O}_7(\text{OH})_{1.90} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и бирюзового атакамита  $\text{Cu}_2[\text{Cl}_{0.98}(\text{OH})_{0.02}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_3$ . На КР-спектре фольбортита (в области 900–70  $\text{cm}^{-1}$ ) присутствуют следующие полосы (с отнесением): 885 ( $\nu_1 \text{VO}_4$ ), 809 ( $\nu_3 \text{VO}_4$ ), 748 ( $\nu_3 \text{VO}_4$ , либрационные колебания воды, деформационные колебания OH), 507 ( $\nu_4 \text{VO}_4$ ,  $\nu_1 \text{CuO}_6$ ), 471 ( $\nu_4 \text{VO}_4$ ,  $\nu_1 \text{CuO}_6$ ), 441 ( $\nu_4 \text{VO}_4$ ,  $\nu_2 \text{CuO}_6$ ), 345 ( $\nu_2 \text{VO}_4$ ), 257 ( $\nu_5 \text{CuO}_6$ ,  $\nu_2 \text{VO}_4$ ) и 241 ( $\nu_2 \text{VO}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Фольбортит здесь скорее всего является гипергенным минералом, образующимся по первичным фумарольным минералам. Источником меди для него мог быть эвхлорин, а ванадия – шербинаит. Не исключено также образование фольбортит-атакамитовой минерализации при взаимодействии метеорных вод с ранними эксгальционными минералами при участии вулканического газа в приповерхностной относительно низкотемпературной зоне фумарол – так называемой зоне “горячего гипергенеза”.

*Ключевые слова:* ванадат, медь, фольбортит, атакамит, КР-спектроскопия, палеофумарола, вулкан Алаид, остров Атласова, Курильские острова

DOI: 10.31857/S0869605520030119

### ВВЕДЕНИЕ

На данный момент в природе известно 10 ванадатов, в которых медь выступает единственным видообразующим катионом: блоссит, цизит, фингерит, макбернейт, псевдолионсит, борисенкоит, стойберит, туранит, молинеллоит и фольбортит. Семь из них безводные, а три – OH- и/или H<sub>2</sub>O-содержащие (табл. 1). Безводные ванадаты меди образуются в качестве сублиматов в вулканических фумаролах; они найдены в мире только на одном или двух вулканах. Водосодержащие минералы туранит и фольбортит образуются в зоне окисления месторождений, богатых V. Для молинеллоита полное описание минерала еще не опубликовано, но, судя по месту первой находки минерала – это рудник Молинелло (Генуя, Италия) (Basso et al., 2005), генезис молинеллоита сходен с таковым для туранита и фольбортита. В отношении таких минера-

лов фумарольного генезиса наиболее примечательны два вулкана – Изалько (Кордильера Апанека, Сальвадор), который является здесь рекордсменом – местом первой находки пяти минералов, и Толбачик (Камчатка, Россия) (табл. 1), а именно фумарола Ядовитая на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–76 гг. (СП БТТИ), расположенном в Толбачинском Доле. В этой фумароле помимо двух новых видов – псевдолионсита и борисенкоита – установлены четыре из ранее открытых на Изалько минералов: цизит, блоссит, фингерит и макбернейит (Вергасова и Филатов, 1993; Pekov et al., 2018, Пеков и др., 2020). Стоит также отметить, что в фумаролах Второго конуса СП БТТИ встречаются медные ванадаты, содержащие дополнительно и/или катионы и/или анионы: ленинградит  $Pb-Cu_3(VO_4)_2Cl_2$  (Вергасова и др., 1990), аверьевит  $Cu_6O_2(VO_4)_2Cl_2 \cdot n(K, Cs, Rb)Cl$  (Вергасова и др., 1998), староваит  $KCu_5O(VO_4)_3$  (Pekov et al., 2013a), ярошевскит  $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$  (Pekov et al., 2013b), лионсит  $Cu_{3+x}(Fe_{4-2x}^{3+}Cu_{2x})(VO_4)_6$ , где  $0 \leq x \leq 1$  (Pekov et al., 2013c), григорьевит  $Cu_3Fe^{3+}Al_2(VO_4)_6$  (Pekov et al., 2014), алеутит  $[Cu_5O_2](AsO_4)(VO_4) \cdot (Cu_{0,5}\square_{0,5})Cl$  (Siidra et al., 2019a), докучаевит  $Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3$  (Siidra et al., 2019b) и кайнотропит  $Cu_4Fe^{3+}O_2(V_2O_7)(VO_4)$  (Pekov et al., 2020b).

Блоссит и цизит являются природными полиморфами соединения  $Cu_2(V_2O_7)$ , а макбернейит и псевдолионсит – простого ортованадата меди  $Cu_3(VO_4)_2$  (табл. 1). Похожей упрощенной формулой, только с высоким содержанием примесного As, характеризуется недавно описанный борисенкоит  $Cu_3[(V,As)O_4]_2$  (Pekov et al., 2020a). В работе (Krivovichev et al., 2005) показано, что тенденция к полиморфизму проявляется у соединений с диортогруппами Р- или V-центрированных тетраэдров за счет гибкости групп  $B_2O_7$  (где  $B = P, V$ ) и их способности подстраиваться к размеру и электронной конфигурации катиона за счет поворота или искажения тетраэдров  $PO_4$  или  $VO_4$ .

В начале 2000-х гг. было обнаружено, что фольбортит является кагоме-соединением с уникальными антиферромагнитными свойствами (Higo et al., 2001: работа выполнена на синтетическом аналоге фольбортита), в связи с чем интерес к изучению минерала повысился. Недавно фольбортит также был предложен в качестве компонента огнезащитного материала, где наночастицы минерала играют роль магнитного барьера замедляющего улетучивание продукта и предотвращающего появление пламени и кислорода в образце во время разложения полимера (Ghiyasiyan-Arani et al., 2016).

В настоящей работе приводится описание фольбортитовой минерализации, проявление которой встречено на активном вулкане Алаид (Курильские о-ва, Россия). Интерес к данной находке вызван тем, что фольбортит впервые обнаружен в существенном количестве в не самой обычной для него обстановке – в связи с фумарольной системой. Ранее фольбортит отмечался на молодых (плейстоценовых) вулканах в Айфеле (Германия). Там он встречается в составе гипергенной минерализации нередко (Engelhaupt, Schüller, 2015; Pekov et al., 2015), но не образует таких существенных скоплений, как на Алаиде.

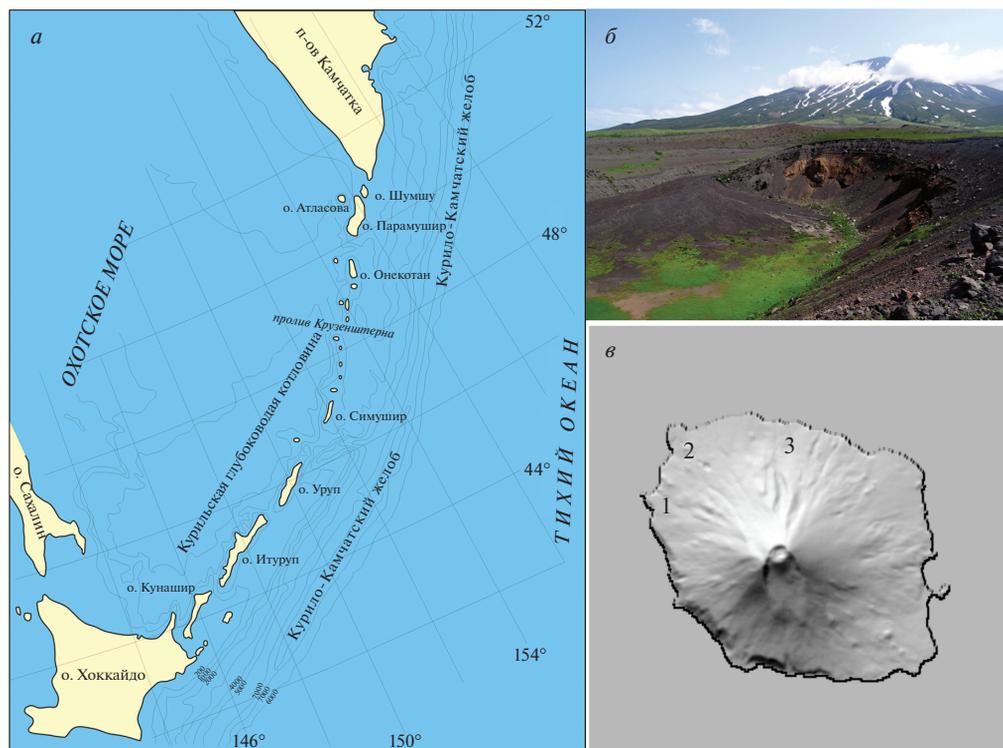
## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Алаид, расположенный на острове Атласова, является самым северным, самым высоким и одним из самых активных вулканов Большой Курильской гряды (рис. 1, а, б). Он сложен в основном плагиоклазовыми и пироксен-плагиоклазовыми базальтами повышенной щелочности, в ограниченном количестве встречаются также авгит-оливиновые андезитобазальты (Абдурахманов и др., 1978). Для вулкана Алаид характерны как терминальные, так и латеральные извержения. Минералогическое исследование продуктов фумарольной деятельности прорыва Олимпийский (латеральное извержение 1972 года) было выполнено Л.П. Вергасовой (1977); идентифицированные в дан-

Таблица 1. Природные ванадаты, в которых мель выступает единственным видообразующим катионом  
 Table 1. Natural vanadates with only sorger as a species-defining cation

Минерал	Блоссит (Blossite)	Цизит (Ziesite)	Фингерит (Fingerite)	Макбёрнейт (Mcberneite)	Псевдолюнсцит (Pseudolyonsite)	Борисенкоит (Borisenkoite)	Стойберит (Stoiberite)
Хим. формула	$\text{Cu}_2(\text{VO}_7)$	$\text{Cu}_{11}(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Cu}_{11}(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{Cu}_3(\text{V,As})\text{O}_4\text{I}_2$	$\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$
Сингония	Ромбич.	Моноклин.	Триклин.	Триклин.	Моноклин.	Моноклин.	Моноклин.
Пр. группа	<i>Fdd2</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2_1/b</i>	<i>P2_1/b</i>	<i>P2_1/c</i>
<i>a</i> , Å	20.67	7.68	8.15	5.34	6.27	6.37	15.65
<i>b</i> , Å	8.39	8	8.26	6.51	8.02	8.60	6.05
<i>c</i> , Å	6.45	10.09	8.04	5.17	6.36	11.35	8.38
$\alpha$ , °	90	90	107.14	88.61	90	90	90
$\beta$ , °	90	110.27	91.38	68.11	111.96	91.98	102.29
$\gamma$ , °	90	90	106.44	69.22	90	90	90
Генезис				Фумарольный			
Место первой находки		Вулкан Изалько, Сальвадор				Вулкан Толбачик, Россия	Вулкан Изалько, Сальвадор
Ссылка	[1]	[2–4]	[5, 6]	[7]	[8]	[9]	[10, 11]
Минерал	Туранит (Turanita)		Молинеллоит (Molinelloite)			Фольборгит (Voborhtite)	
Хим. формула	$\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$		$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{V}^{4+}\text{O}(\text{V}^{5+}\text{O}_4)$			$\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Сингония	Триклин.		Моноклин.			Моноклин.	
Пр. группа	<i>P-1</i>		<i>P-1</i>			<i>C2/m</i>	
<i>a</i> , Å	5.38		5.12			10.61	
<i>b</i> , Å	6.27		5.30			5.87	
<i>c</i> , Å	6.84		10.36			7.21	
$\alpha$ , °	86.17		100.01			90	
$\beta$ , °	91.68		101.15			95.04	
$\gamma$ , °	92.42		101.43			90	
Генезис		Гипергенный					
Место первой находки	Тюя-Муюн, Ошская область, Кыргызстан	Молинелло, Генуя, Лигурия, Италия				Софроновский местный рудник, Пермская область, Россия	
Ссылка	[12]	[13]				[14]	

Примечание. [1] Robinson et al., 1987; [2] Hughes, Birnie, 1980; [3] Hughes, Brown, 1989; [4] Krivovichev et al., 2005; [5] Finger, 1985; [6] Hughes, Hadidiacos, 1985; [7] Hughes et al., 1987; [8] Zelenski et al., 2011; [9] Pekov et al., 2020a; [10] Birnie, Hughes, 1979; [11] Nenadkevich, 1909; [12] Sokolova et al., 2004; [13] Kolitsch et al., 2016; [14] Basso et al., 1988.



**Рис. 1.** Местоположение вулкана Алаид (о. Атласова) в Курильской островной дуге (а); прорыв Олимпийский (б); местоположение района исследований (в): 1 – мыс Плечо, 2 – прорыв Олимпийский, 3 – мыс Ночной.

**Fig. 1.** Location of the Alaid volcano (Atlasov Island) (a); the Olimpiyskiy Fissure (b); area of investigation (c): 1 – the Plecho Cape, 2 – the Olimpiyskiy Fissure, 3 – the Nochnoy Cape.

ной работе минералы перечислены в табл. 2. Результаты минералогического исследования продуктов фумарольной деятельности терминального извержения 2015–2016 гг. представлены в работе В.В. Петровой с соавторами (2019).

**Отбор и краткое описание образцов.** Во время проведения комплексных геолого-геофизических исследований побережья о. Атласова на вулкане Алаид (в основном у его подножий) были обнаружены проявления бирюзовых и желтых минералов, которые наблюдались как в виде налетов по трещинам, так и в виде сплошных корок (Рашидов и Аникин, 2014, 2016, 2018). Бирюзовый минерал, недавно идентифицированный как атакамит (Петрова и др., 2020; Рашидов и Аникин, 2016), отмечался и на склонах вулкана Алаид.

В 2014 и 2018 гг. на участке от мыса Плечо до мыса Ночного в северо-восточной части о. Атласова (рис. 1, в) были отобраны образцы, инкрустированные с поверхности бирюзовыми и желтыми минералами (рис. 2) вторичного по отношению к вулканической породе генезиса (Рашидов и Аникин, 2014, 2018). Эти минералы образуют налеты на глыбах базальтов и андезибазальтов и на глубину не прослеживаются. Типичный образец вулканической породы с выделениями вторичных минералов представлен на рис. 3.

**Таблица 2.** Фумарольные минералы прорыва Олимпийский вулкана Алаид (извержение 1972 года) по данным Л.П. Вергасовой (1977)**Table 2.** Fumarolic minerals from the Olimpiyskiy Fissure, Alaid volcano (eruption occurred in 1972) according to data of Vergasova (1977)

Сера самородная	S	Лавренсит	$\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2$
Ральстонит	$\text{Na}_{0.5}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Молизит	$\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3$
Флюорит	$\text{CaF}_2$	Галит	NaCl
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Нашатырь	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Магнетит	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Эритросидерит	$\text{K}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Тридимит	$\text{SiO}_2$	Карналлит	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Хлоралюминит	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Щербинаит	$\text{V}_2\text{O}_5$	Тахигидрит	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Ильземаннит	$\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ангидрит	$\text{CaSO}_4$
Афтиталит	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Бассанит	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Эвхлорин	$\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$	Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Пальмиерит	$\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$	Кизерит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Алуноген и его мало- водная разновидность	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$		

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

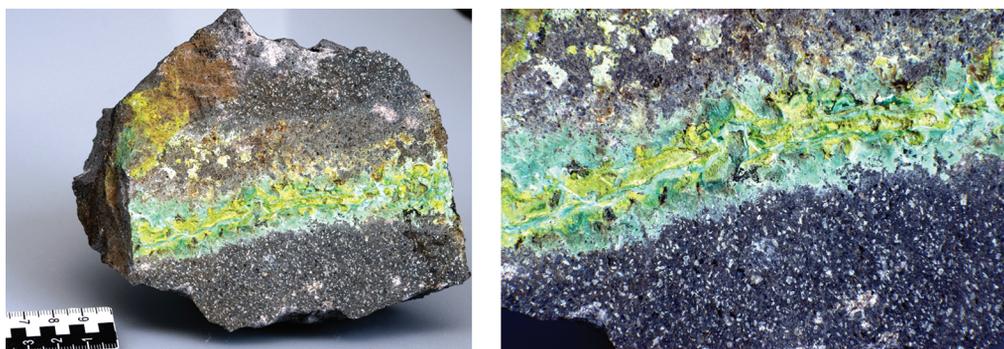
**Электронно-зондовый микроанализ.** Определение химического состава было выполнено для отдельных зерен минералов — фольбортита и атакамита — с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3, оснащенного спектрометром Oxford Instruments X-Max с кремниевым энергодисперсионным анализатором (рабочие параметры съемки:  $U = 50$  кВ,  $I = 0.455$  нА, диаметр пучка 0.22 мкм). Обработка спектров проводилась с помощью программного обеспечения AZtec. Исследование выполнено на неполированных зернах, выложенных на углеродную токопроводящую ленту и напыленных углеродом. Анализы были получены с горизонтально ориентированных плоских поверхностей зерен. Стандарты даны в табл. 3.

**Порошковая рентгеновская дифракция.** Порошковые рентгенограммы получены с помощью монокристалльного дифрактометра Rigaku Raxis Rapid II (геометрия Дебая—Шеррера, радиус 127.4 мм, излучение  $\text{CoK}_\alpha$ ), оснащенного изогнутым двумерным детектором “imaging plate” и высокоэнергетическим источником рентгеновского излучения с вращающимся анодом. Образец закрепляли на держателе с помощью паратонового масла, центрировали, после чего происходило накопление данных для вращающегося по оси  $\phi$  образца в течение 600 с. Полученные файлы были конвертированы в стандартные форматы, используемые для обработки порошковых рентгенограмм, при помощи компьютерной программы osc2xrd (Бритвин и др., 2017). Рентгенограммы получены для трех различных фрагментов каждого из образцов с целью усреднения данных.

**Рамановская спектроскопия.** Рамановские (КР) спектры получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 с использованием ионного аргонового лазера ( $\lambda = 514.5$  нм), максимальная мощность которого составила 50 мВт, а мощность пучка на образце — 6 мВт. Прибор оснащен микроскопом с 50-кратным увеличением. Спектры регистрировались в диапазоне  $900\text{--}70$   $\text{cm}^{-1}$  с разрешением  $3$   $\text{cm}^{-1}$ . Запись КР-спектра производилась с поликристаллических зерен, расположенных на предметном стекле.



**Рис. 2.** Глыбы базальта, покрытые налетами вторичных минералов бирюзового (*а, б*) и желтого (*в, з*) цвета.  
**Fig. 2.** Turquoise-coloured (*a, б*) and yellow (*в, з*) incrustations of secondary minerals covering basalt blocks found on the coast of the Alaid volcano.



**Рис. 3.** Характерные выделения фольборти́та (желтый) и атакамита (бирюзовый), отобранные на вулкане Алаид (толщина прожилка на обеих фотографиях около 2 см). Фото А.В. Сокоренко.  
**Fig. 3.** Typical sample of volborthite (yellow) with atacamite (turquoise-colored) from the Alaid volcano (the veinlet is about 2 cm thick at both photos). Photo by A.V. Sokorenko.

**Таблица 3.** Химический состав фольборрита и атакамита, отобранных на вулкане Алайд  
**Table 3.** Chemical composition of volborthite and atacamite from the Alaid volcano

	Фольбортит	Атакамит	Стандарт
	мас. %		
CuO	49.51	71.57	CuFeS <sub>2</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36.69	–	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.59	–	ZnP <sub>2</sub>
Cl	–	15.65	PbCl <sub>2</sub>
O=Cl <sub>2</sub>	–	3.54	
H <sub>2</sub> O <sub>расч</sub> (ОН)*	3.61	16.32	
H <sub>2</sub> O <sub>расч</sub> (H <sub>2</sub> O)**	7.60	–	
Сумма	100.00	100.00	
	Коэффициент в формуле рассчитан на		
	V + P = 2	Cu = 2	
Cu	2.95	2.00	
V	1.91	–	
P	0.09	–	
Cl	–	0.98	
ОН*	1.90	2.02	
H <sub>2</sub> O**	2.00	–	

\* Рассчитывалось по заряду, \*\* рассчитывалось по стехиометрии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

**Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ.** По результатам сканирующей электронной микроскопии (изображения представлены на рис. 4) и энергодисперсионного электронно-зондового анализа было выявлено, что бирюзовые корки характеризуются высокими содержаниями Cu, Cl и O; в качестве элементов с низкими содержаниями отмечаются V, Fe и Si, которые отнесены к примесям ассоциирующих минералов. Желтые корки характеризовались высокими содержаниями Cu и V; на спектрах также регистрировались небольшие содержания Si, S, P, Al, Cl, Ca и Fe. Атомное отношение Cu : V составляло ~3 : 2. В этой ассоциации также встречены силикаты меди, которые не удалось диагностировать ввиду их мелкого размера и редкости.

Однозначно идентифицировать бирюзовую и желтую фазы удалось после их изучения методами порошковой рентгенографии и рамановской спектроскопии: это оказались атакамит и фольбортит.

Усредненные по 5 (фольбортит) и 4 (атакамит) анализам данные химического состава фольборрита и атакамита представлены в табл. 3. Поскольку исследование проводилось на неполированных препаратах, то сумма анализов была нормирована на 100 мас. %, с учетом расчетного содержания воды. Расчет эмпирической формулы фольборрита произведен на сумму V + P = 2 (примеси Si, S, Al, Cl, Ca и Fe в расчет не включены), а атакамита – на 2 атома Cu. Количество ОН-групп вычислено по балансу зарядов, а содержание H<sub>2</sub>O в фольбортите принято равным двум молекулам на формулу, в соответствии с идеальным составом. Для фольборрита получена эмпирическая формула Cu<sub>2,95</sub>(V<sub>1,91</sub>P<sub>0,09</sub>)<sub>Σ2</sub>O<sub>7</sub>(ОН)<sub>1,90</sub> · 2H<sub>2</sub>O, а для атакамита – Cu<sub>2</sub>[Cl<sub>0,98</sub>(ОН)<sub>0,02</sub>]<sub>Σ1,00</sub>(ОН)<sub>3</sub>, что

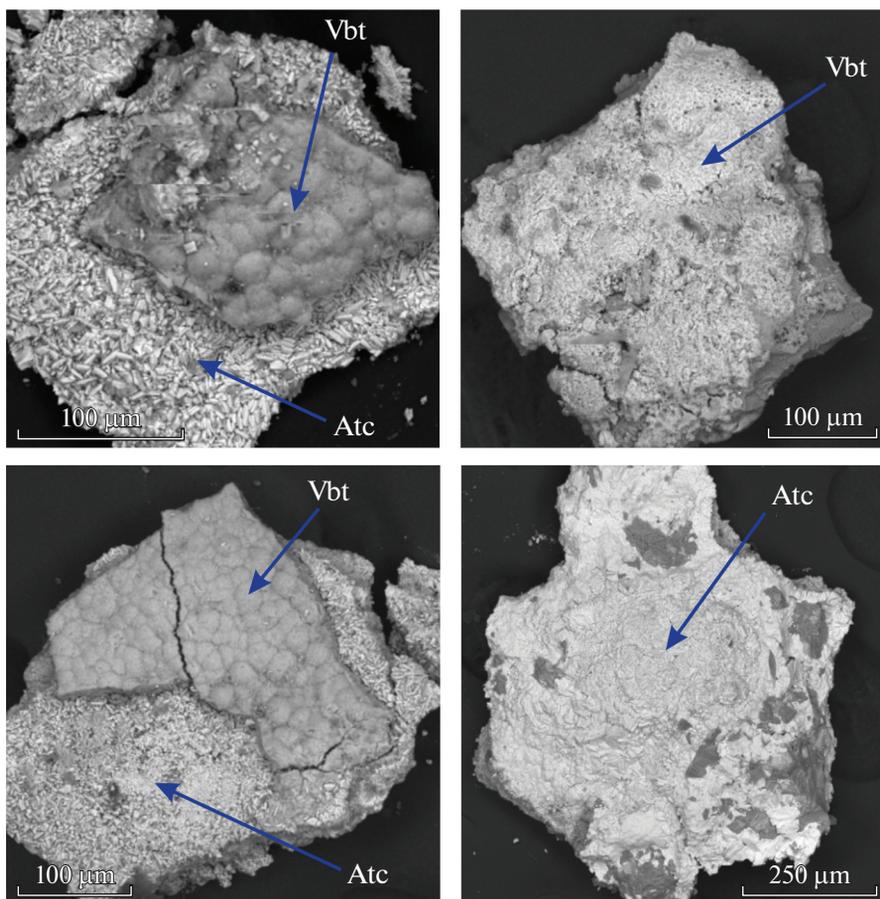


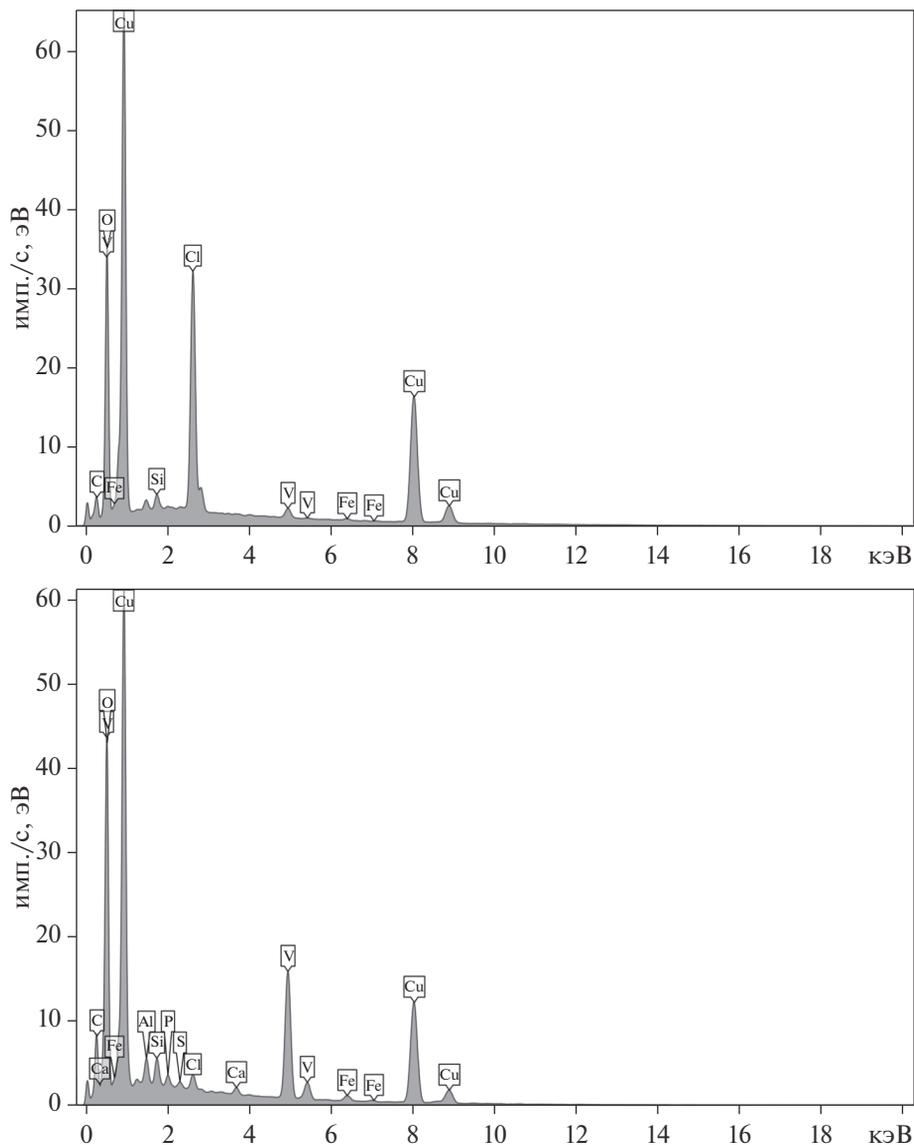
Рис. 4. Корки атакамита (atc) и фольбортиита (vbt) (фотографии в обратно-рассеянных электронах).

Fig. 4. Crusts of atacamite (atc) and volborthite (vbt), SEM (BSE) images.

близко к их идеальным формулам. В качестве особенности изученного нами фольбортиита можно выделить примесь Р.

**Порошковая рентгеновская дифрактометрия.** По данным порошковой рентгенографии удалось однозначно установить, что желтая фаза является фольбортиитом (табл. 4), а бирюзовая — атакамитом (табл. 5). Эти минералы преобладают в изученных образцах; проба фольбортиита содержит примесь атакамита, а проба атакамита — примесные диоксид и тридимит (табл. 4, 5).

**Рамановская спектроскопия.** На рис. 6 представлен рамановский спектр фольбортиита, отобранного на вулкане Алайд. Для симметричного анализа спектра фольбортиита за основные строительные единицы кристаллической структуры взяты медь-центрированные октаэдры (обозначены далее в упрощенном виде как  $\text{CuO}_6$ ) и ванадатные тетраэдры ( $\text{VO}_4$ ). В кристаллической структуре фольбортиита ионы  $\text{Cu}^{2+}$  занимают позиции  $2a$  и  $4e$  с симметрией  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) и ( $C_i$ ) соответственно, а V расположен в позиции  $4i$  с локальной симметрией  $m$  (Basso et al., 1988) Преобразование колебаний для октаэдров  $\text{CuO}_6$  и тетраэдров  $\text{VO}_4$  даны в табл. 6 и 7 соответственно.



**Рис. 5.** Энергодисперсионные рентгеновские спектры, полученные для атакамита (верхний) и фольборрита (нижний).

**Fig. 5.** Energy-dispersive X-ray (EDS) spectra of atacamite (upper) and volborthite (lower).

У изолированного октаэдра шесть нормальных колебаний, из которых в спектре комбинационного рассеяния активны только  $\nu_1 (A_{1g})$ ,  $\nu_2 (E_g)$ ,  $\nu_5 (T_{2g})$ , сохраняющие центр симметрии. Медные октаэдры  $\text{CuO}_6$  расположены в центрально-симметричных позициях, поэтому их искажение, вызванное понижением симметрии ближайшего окружения ( $O_h \rightarrow C_{2h}$ ,  $O_h \rightarrow C_i$ ), не приводит к активации дополнительных колебательных уровней в спектре комбинационного рассеяния. Из-за взаимодействия колеба-

**Таблица 4.** Данные порошковой рентгенографии для образца фольбортита с примесью атакамита  
**Table 4.** Powder X-ray diffraction data for volborthite sample with admixed atacamite

$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	Фаза*	$h$	$k$	$l$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	Фаза	$h$	$k$	$l$
7.15	100	Фольбортит	0	0	1	2.573	24	Фольбортит	2	2	0
5.49	1	Атакамит	0	1	1	2.394	15	Фольбортит	2	2	1
5.29	1	Фольбортит	2	0	0			Атакамит	2	1	2
5.14	4	Фольбортит	1	1	0	2.274	2	Фольбортит	0	2	2
		Атакамит	1	0	1			Атакамит	0	0	4
4.353	28	Фольбортит	-2	0	1	2.222	5	Фольбортит	-4	0	2
		Атакамит	0	0	2			Атакамит	0	3	1
4.100	4	Фольбортит	1	1	1	2.132	2	Фольбортит	1	1	3
		Атакамит	1	1	1			Атакамит	2	0	3
3.838	10	Атакамит	1	0	2	2.052	5	Фольбортит	2	2	2
3.261	3	Н.р.	-	-	-			Атакамит	1	3	1
3.092	5	Фольбортит	-2	0	2	1.996	5	Фольбортит	5	1	0
3.026	10	Фольбортит	3	1	0	1.929	1	Фольбортит	-4	2	1
		Атакамит	2	0	0			Атакамит	1	3	2
2.949	8	Фольбортит	0	2	0	1.850	1	Фольбортит	1	3	1
2.874	10	Фольбортит	1	1	2			Атакамит	2	0	4
2.826	12	Атакамит	1	2	1	1.791	6	Фольбортит	-2	2	3
2.730	6	Фольбортит	0	2	1			Атакамит	2	3	0
		Атакамит	2	1	0	1.713	6	Фольбортит	2	2	3
2.648	8	Фольбортит	4	0	0			Атакамит	3	2	1
		Атакамит	2	1	1	1.684	2	Фольбортит	1	3	2
								Атакамит	2	3	2

Н.р. – неидентифицированный рефлекс. \* Для идентификации фаз использовались карточки базы данных JCPDS-ICDD, # 01-078-2077 для фольбортита [пространственная группа  $C2/m$ ,  $a = 10.610(2)$ ,  $b = 5.866(1)$ ,  $c = 7.208(1)$ ,  $\beta = 95.04(2)$ ,  $V = 446.88$ ,  $Z = 2$ ] (Basso et al., 1988) и # 01-074-9208 для атакамита [ромбическая сингония,  $Pnma$ ,  $a = 6.02797(11)$ ,  $b = 6.86383(13)$ ,  $c = 9.11562(17)$ ,  $V = 377.16$ ,  $Z = 4$ ] (Zheng et al., 2005).

ний октаэдра, преобразованных в соответствии с местной симметрией, и колебаний решетки, у  $\nu_1 (A_{1g})$ ,  $\nu_2 (E_g)$  и  $\nu_5 (T_{2g})$  появляются дополнительные компоненты. Понижение локальной симметрии приводит к расщеплению колебаний  $\nu_2 (E_g)$  и  $\nu_5 (T_{2g})$ , в результате этого в рамановском спектре должны появиться дополнительные полосы (табл. 6).

У изолированного тетраэдра  $VO_4$  четыре нормальных колебания,  $\nu_1 (A_1)$ ,  $\nu_2 (E)$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4 (T_2)$ , и все они активны в рамановском спектре. Низкая локальная симметрия позиции и низкая симметрия решетки приводят к искажению тетраэдра  $VO_4$  и расщеплению колебаний  $\nu_2 (E)$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4 (T_2)$ , а взаимодействие колебаний решетки и колебаний искаженного тетраэдра приводит к появлению дополнительных компонент у каждого колебания (табл. 7).

Соотнесение полученных на нашем спектре полос с литературными данными и их отнесение представлены в табл. 8. Интенсивные полосы  $VO_4$  расположены при  $885 \text{ см}^{-1} (\nu_1)$ ,  $809 \text{ см}^{-1} (\nu_3)$ , а около  $748 \text{ см}^{-1}$ , скорее всего, происходит наложение  $\nu_3 VO_4$ , либрационных колебаний молекул  $H_2O$  и деформационных колебаний водородно связанной ОН-группы. В работе Р.Л. Фроста с соавторами (2011) эта полоса относится только к

**Таблица 5.** Данные порошковой рентгенографии для смеси атакамита, диопсида и тридимита  
**Table 5.** Powder X-ray diffraction data for the mixture of atacamite, diopside and tridymite

$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	Фаза*	$h$	$k$	$l$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	Фаза	$h$	$k$	$l$
5.47	100	Атакамит	0	1	1	2.199	7	Атакамит	2	2	1
5.03	51	Атакамит	1	0	1			Диопсид	2	2	-2
4.356	38	Атакамит	0	0	2			Тридимит	1	1	9
		Диопсид	0	2	0	2.132	14	Атакамит	2	0	3
		Тридимит	4	0	-2			Диопсид	3	3	0
4.134	6	Атакамит	4	0	-4			Тридимит	7	1	2
4.049	7	Атакамит	1	1	1	2.109	1	Диопсид	4	2	-1
3.869	57	Атакамит	1	0	2			Тридимит	0	2	6
		Диопсид	1	1	1	2.043	8	Атакамит	2	1	3
		Тридимит	1	1	3			Диопсид	0	4	1
3.758	7	Атакамит	3	1	-3			Тридимит	5	1	-10
3.437	4	Атакамит	0	2	0	1.998	3	Диопсид	2	0	2
		Тридимит	4	0	-6			Тридимит	0	2	7
3.252	11	Тридимит	3	1	-5	1.965	6	Атакамит	3	0	1
3.211	29	Атакамит	1	1	2			Диопсид	1	3	-2
		Диопсид	2	2	0			Тридимит	4	0	-12
		Тридимит	1	1	5	1.889	1	Атакамит	0	2	4
3.134	1	Тридимит	4	0	4			Диопсид	5	1	-1
3.000	22	Атакамит	2	0	0			Тридимит	6	2	1
		Диопсид	2	2	-1	1.821	32	Атакамит	0	3	3
		Тридимит	6	0	0			Диопсид	4	2	-2
2.948	7	Диопсид	3	1	0			Тридимит	1	1	-12
		Тридимит	5	1	-3	1.788	7	Атакамит	2	3	1
2.899	11	Диопсид	3	1	-1			Диопсид	2	4	1
		Тридимит	1	1	6			Тридимит	6	2	3
2.834	53	Атакамит	1	2	1	1.760	7	Атакамит	0	1	5
		Диопсид	1	3	0			Диопсид	4	2	1
		Тридимит	1	1	-7			Тридимит	9	1	2
2.774	83	Атакамит	0	1	3	1.746	6	Атакамит	1	0	5
		Тридимит	4	0	-8			Диопсид	1	5	0
2.743	37	Атакамит	0	2	2			Тридимит	1	1	12
		Тридимит	3	1	5	1.715	12	Атакамит	0	4	0
2.646	9	Атакамит	2	1	1			Диопсид	5	1	-2
		Тридимит	1	1	7			Тридимит	3	1	11
2.565	2	Диопсид	1	3	-1	1.706	5	Атакамит	3	2	1
		Тридимит	4	0	6			Диопсид	3	1	2
2.520	28	Атакамит	2	0	2			Тридимит	10	0	2
		Диопсид	2	0	-2	1.676	1	Атакамит	2	3	2
2.478	4	Атакамит	1	2	2			Диопсид	1	5	-1
		Тридимит	5	1	-7			Тридимит	7	1	-12
2.341	2	Диопсид	4	0	0	1.627	10	Атакамит	1	4	1
		Тридимит	2	2	2			Диопсид	1	5	1
2.267	80	Атакамит	0	0	4			Тридимит	8	2	-7
		Тридимит	7	1	0	1.607	14	Атакамит	2	2	4
2.216	1	Атакамит	0	3	1			Диопсид	4	4	0
		Диопсид	0	4	0			Тридимит	3	3	1
		Тридимит	7	1	1	1.560	9	Атакамит	2	3	3

\* Для идентификации фаз использовались карточки базы данных JCPDS-ICDD, # 01-074-9208 для атакамита (Zheng et al., 2005), # 01-076-0894 для тридимита (Dollase, Baur, 1976) и # 01-082-3573 для диопсида (Redhammer et al., 2012).

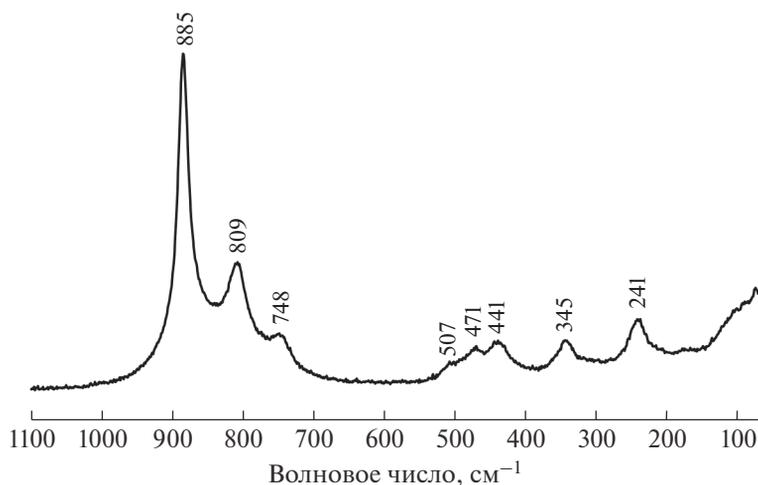


Рис. 6. Рамановский спектр фольбортиита.

Fig. 6. Raman spectrum of volborthite.

валентным колебаниям  $\nu_3$   $\text{VO}_4$  (Frost et al., 2011), однако во многих кристаллогидратах полосы, отвечающие либрациям (неполным поворотам) молекул воды расположены именно в этой области (Дробышев и др., 2007; Житова и др., 2019; Sergeeva et al., 2019). Колебание  $\nu_4$   $\text{VO}_4$  имеет три компонента: 507, 471, 441  $\text{cm}^{-1}$  (Frost et al., 2011), однако здесь же происходит наложение полос поглощения колебаний  $\nu_2$   $\text{CuO}_6$ ,  $\nu_1$   $\text{CuO}_6$ , активных в спектре комбинационного рассеяния (Chukanov, 2014; Chukanov, Chervonnyi, 2016). Полосы при 345 и 241  $\text{cm}^{-1}$  отвечают  $\nu_2$   $\text{VO}_4$ , а на компоненту 241  $\text{cm}^{-1}$  скорее всего накладывается  $\nu_5$   $\text{CuO}_6$ .

В целом, полосы, обусловленные колебаниями  $\text{VO}_4$ , в рамановском спектре фольбортиита значительно более интенсивны, чем полосы, обусловленные колебаниями  $\text{CuO}_6$ , причем последние расположены ниже 500  $\text{cm}^{-1}$ , где накладываются на деформационные колебания  $\text{VO}_4$ .

Таблица 6. Преобразования колебаний  $[\text{CuO}_6]$  в структуре фольбортиитаTable 6. Transformations of  $[\text{CuO}_6]$  vibrations in the structure of volborthite

Симметрия изолированного октаэдра $[\text{CuO}_6]$ , $O_h$ , нормальные колебания	Симметрия позиции $C_{2h}$ , расщепление колебательных уровней	Симметрия позиции $C_i$ , расщепление колебательных уровней	Восстановление симметрии колебаний в позиции к симметрии решетки $C_{2h}$	Активность в спектре
$\nu_1, A_{1g}$	$A_g$	$A_g$	$A_g + B_g$	КР
$\nu_2, E_g$	$2A_g$	$2A_g$	$2(A_g + B_g)$	КР
$\nu_3, \nu_4, T_{1u}$	$A_u + 2B_u$	$3A_u$	$3(A_u + B_u)$	ИК
$\nu_5, T_{2g}$	$A_g + 2B_g$	$3A_g$	$3(A_g + B_g)$	КР
$\nu_6, T_{2u}$	$A_u + 2B_u$	$3A_u$	$3(A_u + B_u)$	ИК

**Таблица 7.** Преобразование колебаний  $[\text{VO}_4]$  в структуре фольборрита  
**Table 7.** Transformations of  $[\text{VO}_4]$  vibrations in the structure of volborthite

Симметрия изолированного тетраэдра $[\text{VO}_4]$ , $T_d$ , нормальные колебания	Симметрия позиции $C_s$ , расщепление колебательных уровней	Восстановление симметрии колебаний в позиции к симметрии решетки $C_{2h}$	Активность в спектре
$\nu_1, A_{1g}$	$A'$	$A_g + B_u$	КР, ИК
$\nu_2, E$	$2A'$	$2(A_g + B_u)$	КР, ИК
$\nu_3, \nu_4, T_2$	$2A' + A''$	$3(A_g + B_u + A_u + B_g)$	КР, ИК

**Таблица 8.** Полосы в рамановском спектре фольборрита  
**Table 8.** Raman bands of volborthite

Наши данные	Frost et al., 2011	Отнесение полосы
Положение полосы, $\text{см}^{-1}$		
241	245	$\nu_2 [\text{VO}_4]$
257 пл	—	$\nu_5 [\text{CuO}_6], \nu_2 [\text{VO}_4]$
345	347, 308	$\nu_2 [\text{VO}_4]$
441	442	$\nu_4 [\text{VO}_4], \nu_2 [\text{CuO}_6]$
471	476	$\nu_4 [\text{VO}_4], \nu_1 [\text{CuO}_6]$
507 пл	509	$\nu_4 [\text{VO}_4], \nu_1 [\text{CuO}_6]$
748	749	$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{libr}}, \text{деф. } [\text{Cu}-\text{OH}\cdots\text{O}], \nu_3 [\text{VO}_4]$
809	814	$\nu_3 [\text{VO}_4]$
885	888, 858	$\nu_1 [\text{VO}_4]$

## ОБСУЖДЕНИЕ

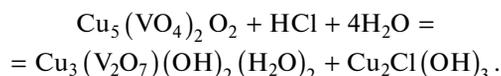
На мощных лавовых потоках и на отдельных глыбах базальта-андезитобазальта в северо-западной части вулкана Алаид обнаружены налеты бирюзового и желтого цвета, в основном сложенные атакамитом и фольбортитом соответственно. Формы их выделения и соотношение с вмещающей (подстилающей) породой позволяют сделать вывод, что они могли быть сформированы в результате эксгаляционной (фумарольной) деятельности или, что вероятнее, в результате гипергенного преобразования собственно фумарольной минерализации. Со времени формирования эксгаляционных минералов прошло достаточно продолжительное время (годы?), при этом повышенных температур и выходов газа в местах отбора образцов сейчас не наблюдается. Соответственно, можно заключить, что фумаролы здесь потухли, и данная система может быть отнесена к палеофумарольным.

Стоит отметить, что подавляющее большинство проявлений атакамита, известных в мире, относится к зоне окисления медных руд, где этот минерал возникает при температурах, близких к комнатной. Реже атакамит может образовываться в результате фумарольной деятельности в так называемой зоне “горячего гипергенеза” с температурами 100–150 °С (Rekov et al., 2018). Такой атакамит описан, например, в фумароле Ядовитая на Втором конусе СП БТТИ (Чуканов и др., 2006), и в виде налетов на лаве вулкана Везувий (Кампанья, Италия) (Balassone et al., 2019). Атакамит также отмечен в составе медной минерализации, связанной с палеофумаролами формации Горы 1004 (Толбачинский дол) (Серафимова и др., 1994).

Фольбортит – типичный минерал зоны окисления Cu-V месторождений; среди фумарольных образований он детально не описывался, а был только отмечен, и то, ско-

рее всего как продукт гипергенного изменения более ранних минералов (Engelhaupt, Shueller, 2015; Pekov et al., 2015, 2020b). Анализ информации, доступной авторам настоящей статьи, показал, что этот минерал до настоящего времени сколь-либо подробно не описывался ни на Камчатке, ни на Курильских островах, лишь отмечался в ассоциации с кайнотропитом в зоне выветривания палеофумарольных отложений Горы 1004 (Pekov et al., 2020b).

Фумарольная активность прорыва Олимпийский (по данным Л.П. Вергасовой, 1977, табл. 2) характеризовалась образованием шербинаита  $V_2O_5$  и широким развитием эвхлорина  $KNaCu_3O(SO_4)_3$ ; таким образом, собственно эксгальционные минералы V и Cu были надежно установлены среди продуктов фумарольной деятельности на вулкане Алайд (извержение 1972 года). Стоит отметить, что шербинаит в зоне гипергенеза является неустойчивым минералом, разложение которого приводит к появлению в системе подвижного пентавалентного ванадия. Эвхлорин легко растворим в воде даже при комнатных условиях, что может приводить к высвобождению меди. Оба этих минерала могут играть ключевую роль как источники, соответственно, ванадия и меди, необходимых для формирования фольбортита. Также стоит принять во внимание возможное дополнительное “пропаривание” исходных эксгальционных минералов фумарольными газами, обогащенными HCl. Так, схема образования ассоциации фольбортита и атакамита путем изменения некоего безводного ванадата меди (на примере стойберита) может выглядеть следующим образом:



В целом, изученный нами фольбортит скорее всего представляет собой гипергенный минерал, образующийся за счет первичных фумарольных минералов (в первую очередь, нестабильных в зоне гипергенеза) ванадия и меди. Менее вероятным, но возможным механизмом образования фольбортит-атакамитовой минерализации является процесс взаимодействия метеорных вод с эксгальционными минералами при участии горячего вулканического газа в приповерхностной относительно низкотемпературной зоне фумарол – так называемой зоне “горячего гипергенеза”.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Полевые исследования с отбором образцов и первичной обработкой минералогического материала выполнены Л.П. Аникиным и В.А. Рашидовым при поддержке РФФИ в рамках проектов № 18-05-00410 и 18-05-00041. Лабораторное исследование минералов выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-35-70008 (Е.С. Житова, А.В. Сергеева, Р.М. Исмагилова). Исследования выполнены с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель” в рамках выпускной квалификационной работы Р.М. Исмагиловой. Авторы благодарят И.В. Пекова за детальный анализ рукописи и ценные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абдурахманов А.И., Пискунов Б.Н., Смирнов И.Г., Федорченко В.И. Вулкан Алайд (Курильские острова) // Восточно-Азиатские островные системы (тектоника и вулканизм). Южно-Сахалинск, 1978. С. 85–107.

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического дифрактометра Rigaku RAXIS RAPID II // ЗРМО. 2017. № 3. 104–107.

Вергасова Л.П. Фумарольные минералы прорыва Олимпийского // Бюллетень вулканологической станции. 1977. Т. 53. С. 77–89.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгальций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // ЗРМО. 1993. № 4. С. 68–76.

*Вергасова Л.П., Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Ананьев В.В.* Ленинградит  $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$  – новый минерал из вулканических возгонов // ДАН СССР. **1990**. Т. 310. С. 1434–1437.

*Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К., Ананьев В.В.* Аверьевит  $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал вулканических эксгальций // ДАН. **1998**. Т. 359. С. 804–807.

*Дробышев А., Абдыкалыков К., Алдияров А., Курносов В., Токмолдин Н., Жумагалыулы Д.* ИК спектры полиагрегатов воды в криоматрице азота // Физика низких температур. **2007**. Т. 33. № 8. 916–922.

*Житова Е.С., Сергеева А.В., Нуржаев А.А., Кржижановская М.Г., Чубаров В.М.* Чермитит термальных полей Южной Камчатки: высокотемпературное преобразование и особенности ИК-спектра // ЗРМО. **2019**. Т. 148. № 1. С. 100–116.

*Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чернышов Д.Ю., Зеленский М.Е., Янаскурт В.О., Пуцаровский Д.Ю.* Новая высококомедистая разновидность лионсита из fumarольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) и ее кристаллическая структура // Докл. РАН. **2013**. Т. 448. № 3. С. 333–337.

*Пеков И.В., Зубкова Н.В., Янаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г., Пуцаровский Д.Ю.* Полиморфизм и изоморфные замещения в природной системе  $\text{Cu}_3(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2$ , где T = As, V, P // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 1. С. 108–130.

*Петрова В.В., Рашидов В.А., Аникин Л.П., Горькова Н.В., Михеев В.В.* Возгоны терминального извержения 2015–2016 гг. острова-вулкана Алаид (Курильская островная дуга) // Геология морей и океанов: Материалы XXIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Москва, 18–22 ноября 2019 г. М.: ИО РАН, **2019**. Т. 2. С. 298–302.

*Петрова В.В., Рашидов В.А., Аникин Л.П., Горькова Н.В., Михеев В.В.* Возгоны вулкана Алаид (о. Атласова, Курильская островная дуга) // Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы” / Отв. ред. А.Ю. Озеров, Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. **2020**. В печати.

*Рашидов В.А., Аникин Л.П.* Полевые работы на прорыве Олимпийский (о. Атласова, Курильские острова) в августе 2014 года // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **2014**. № 2. Вып. № 24. С. 198–203.

*Рашидов В.А., Аникин Л.П.* Полевые работы на вулкане Алаид (о. Атласова, Курильские острова) в 2016 году // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **2016**. № 3. Вып. № 31. С. 94–103.

*Рашидов В.А., Аникин Л.П.* Полевые работы на вулкане Алаид (о. Атласова, Курильские острова) в 2018 году // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **2018**. № 3. Вып. № 39. С. 105–113.

*Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф., Сулимова Н.В.* Минералы меди и свинца древних fumarольных полей г. 1004 (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1994. № 3. С. 35–49.

*Чуканов Н.В., Мурашко М.Н., Задов А.Е., Бушмакин А.Ф.* Авдонинит  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – новый минерал из вулканических эксгальций и зоны техногенеза колчеданных месторождений // ЗРМО. **2006**. Т. 135. № 3. С. 38–42.

## **Volborthite Occurrence at the Alaid Volcano (Atlasov Island, Kuril Islands, Russia)**

**E. S. Zhitova<sup>a,\*</sup>, L. P. Anikin<sup>a</sup>, A. V. Sergeeva<sup>a</sup>, R. M. Ismagilova<sup>b</sup>, V. A. Rashidov<sup>a,c</sup>, V. M. Chubarov<sup>a</sup>, and A. N. Kupchinenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

<sup>b</sup>*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

<sup>c</sup>*Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia*

\*e-mail: zhitova\_es@mail.ru

Yellow volborthite,  $\text{Cu}_{2.95}(\text{V}_{1.91}\text{P}_{0.09})_{\Sigma 2}\text{O}_7(\text{OH})_{1.90} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and turquoise-coloured atacamite,  $\text{Cu}_2[\text{Cl}_{0.98}(\text{OH})_{0.02}]_{\Sigma 1.00}(\text{OH})_3$ , have been found incrusting cracks and the surface of lava blocks located at the North-East slope of the Alaid volcano (Atlasov island, Kuril islands, Russia). The Raman spectrum of volborthite contains the following bands in the range 900–70  $\text{cm}^{-1}$  (with assignment): 885 ( $\nu_1 \text{VO}_4$ ), 809 ( $\nu_3 \text{VO}_4$ ), 748 ( $\nu_3 \text{VO}_4$ , libration mode of water, deformation mode of OH), 507 ( $\nu_4 \text{VO}_4$ ,  $\nu_1 \text{CuO}_6$ ), 471 ( $\nu_4 \text{VO}_4$ ,  $\nu_1 \text{CuO}_6$ ), 441 ( $\nu_4 \text{VO}_4$ ,  $\nu_2 \text{CuO}_6$ ), 345 ( $\nu_2 \text{VO}_4$ ), 257 ( $\nu_5 \text{CuO}_6$ ,  $\nu_2 \text{VO}_4$ ) and 241 ( $\nu_2 \text{VO}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$ . At Alaid volborthite is likely a supergene mineral formed as a result of alteration of primary fumarole minerals. Euchlorine and shcherbinaite could be as sources of Cu and V, respectively. On the other hand, the volborthite-atacamite paragenesis could form in the near-surface relatively low-temperature zone of fumarole - the so-called zone of “hot hypergenesis” as a result of interaction of primary exhalative minerals with meteor water under the influence of volcanic gas.

**Keywords:** vanadate, copper, volborthite, atacamite, Raman spectroscopy, paleofumarole, Alaid volcano, Atlasov Island, Kuril Islands

## REFERENCES

- Abdurakhmanov A.I., Piskunov B.N., Smirnov I.G., Fedorchenko V.I.* Alaid Volcano (the Kuril Islands). In: *East Asian island systems (tectonics and volcanism)*. Yuzhno-Sakhalinsk, **1978**. P. 85–107 (in Russian).
- Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T.L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D'Orazio L.* Copper minerals at Vesuvius Volcano (Southern Italy): a mineralogical review. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. P. 730.
- Basso R., Palenzona A., Zefiro L.* Crystal structure refinement of volborthite from Scrava Mine (Eastern Liguria, Italy). *N. Jb. Mineral. Mh.* **1988**. Vol. 9. P. 385–394.
- Basso R., Cabella R., Lucchetti G., Martinelli A., Palenzona A.* Vanadiocarpholite,  $Mn^{2+}V^{3+}Al(Si_2O_6)(OH)_4$ , a new mineral from Molinello Mine, Northern Appennines, Italy. *Eur. J. Miner.* **2005**. Vol. 17. N 3. 501–507.
- Birnie R. W., Hughes J. M.* Stoiberite,  $Cu_5V_2O_{10}$ , a new copper vanadate from Izalco volcano, El Salvador, Central America. *Amer. Miner.* **1979**. Vol. 64. P. 941–944.
- Britvin S. N., Dolivo-Dobrovolsky D. V., Krzhizhanovskaya M. G.* Software for proceedings the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. P. 104–107 (in Russian).
- Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species. Netherlands, Dordrecht: Springer, **2014**. 1733 p.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D.* Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, **2016**. 1116 p.
- Chukanov N.V., Murashko M.N., Zadov A.E., Bushmakina A.F.* Avdoninite,  $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot H_2O$ , a new mineral from volcanic exhalations and from the zone of technogenesis at massive sulphide ore deposits. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2006**. Vol. 135. N 3. P. 38–42 (in Russian).
- Dollase W.A., Baur W.H.* The superstructure of meteoritic low tridymite solved by computer simulation. *Amer. Miner.* **1976**. Vol. 61. P. 971–978.
- Drobyshev A., Abdykalykov K., Aldiyarov A., Kurnosov V., Tokmoldin N., Zhumagaliuly D.* IR spectra of water polyaggregates in a nitrogen cryomatrix. *Low Temperature Physics*. **2007**. Vol. 33. № 8. P. 699–703.
- Engelhaupt B., Schüller W.* Mineral Reich Eifel. München: Christian Weise Verlag, **2015**. 340 p.
- Finger L.W.* Fingerite,  $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ , a new vanadium sublimate from Izalco volcano, El Salvador: crystal structure. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 197–199.
- Frost R.L., Palmer S.J., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Bahfenne S., Keeffe E.C.* A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds—model case: mineral phases vésigniéite  $[BaCu_3(VO_4)_2(OH)_2]$  and volborthite  $[Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O]$ . *J. Raman Spectrosc.* **2011**. Vol. 42. N 8. P. 1701–1710.
- Ghiyasiyan-Arani M., Masjedi-Arani M., Ghanbari D., Bagheri S., Salavati-Niasari M.* Novel chemical synthesis and characterization of copper pyrovanadate nanoparticles and its influence on the flame retardancy of polymeric nanocomposites. *Scientific reports*. **2016**. Vol. 6. P. 25231.
- Hiroi Z., Hanawa M., Kobayashi N., Nohara M., Takagi H., Kato Y., Takigawa M.* Spin-1/2 kagomé-like lattice in volborthite  $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**. Vol. 70(11). P. 3377–3384.
- Hughes J.M., Birnie R.W.* Ziesite,  $\beta-Cu_2V_2O_7$ , a new copper vanadate and fumarole temperature indicator. *Amer. Miner.* **1980**. Vol. 65. P. 1146–1149.
- Hughes J.M., Brown M.A.* The crystal structure of ziesite,  $\beta-Cu_2V_2O_7$ , a thortveitite-type structure with a non-linear X-O-X inter-tetrahedral bond. *N. Jb. Mineral. Mh.* **1989**. Vol. 1989. P. 41–47.
- Hughes J.M., Hadidiacos C.G.* Fingerite,  $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ , a new vanadium sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 193–196.
- Hughes J.M., Christian B.S., Finger L.W., Malinconico L. L.* Mcbirneyite,  $Cu_3(VO_4)_2$ , a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco Volcano, El Salvador. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1987**. Vol. 33. P. 183–190.
- Kolitsch U., Lengauer C.L., Bernhardt H.-J., Ciriotti M.E., Fischer R.X., Armellino G.* Molinelloite, IMA 2016-055. CNMNC Newsletter No. 33, October 2016, page 1141. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. P. 1135–1144.
- Krivovichev S.V., Filatov S.K., Cherepansky P.N., Arbustor T., Pankratova O.Y.* Crystal structure of  $\gamma-Cu_2V_2O_7$  and its comparison to blossite ( $\alpha-Cu_2V_2O_7$ ) and ziesite ( $\beta-Cu_2V_2O_7$ ). *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 671–677.
- Nenadkevich K.A.* Turanite and alaite, two new vanadium minerals. Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg. **1909**. Vol. 3. P. 185–187.

Pekov I.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N. Starovaite,  $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$ , a new mineral from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2013a**. Vol. 25. P. 91–96.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Fadeeva O.A., Pushcharovskiy D.Y. Yaroshevskite,  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2013b**. Vol. 77. N 1. P. 107–116.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Chernyshov D.Yu., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Pushcharovskii D.Yu. A new Cu-rich variety of lyonsite from fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) and its crystal structure. *Doklady Earth Sci.* **2013**. Vol. 448. P. 112–116.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovskiy Yu.S., Murashko M.N., Pushcharovskiy D.Yu. Koksharovite,  $\text{CaMg}_2\text{Fe}_4^{3+}(\text{VO}_4)_6$ , and grigorievite,  $\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_2(\text{VO}_4)_6$ , two new howardevansite-group minerals from volcanic exhalations. *Eur. J. Miner.* **2014**. Vol. 26. N 5. P. 667–677.

Pekov I.V., Siidra O.I., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. Engelhauptite,  $\text{KCu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2\text{Cl}$ , a new mineral species from Eifel, Germany. *Miner. Petrol.* **2015**. Vol. 109. N 6. P. 705–711.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovskiy D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review. *Acta Cryst.* **2018**. Vol. B74. P. 502–518.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. A new mineral borisenkoite,  $\text{Cu}_3[(\text{V,As})\text{O}_4]_2$ , and the isomorphous series borisenkoite–lammerite- $\beta$  in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Phys. Chem. Miner.* **2020a**. Vol. 47. P. 1–17.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. Kainotropite,  $\text{Cu}_4\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)$ , a new mineral with a complex vanadate anion from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* **2020b**. Vol. 58. N 2. P. 155–165.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. Polymorphism and isomorphous substitutions in natural system  $\text{Cu}_3(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2$  with T = As, V or P. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020c**. N 1. P. 108–130 (in Russian).

Petrova V.V., Rashidov V.A., Anikin L.P., Gorkova N.V., Miheev V.V. Sublimates from the 2015–2016 terminal eruption of Alaid Volcano (the Kuril Island Arc). In: *Geology of seas and oceans: Proc. XXII Int. Conf. Marine Geol.* Vol. II. Moscow: IO RAS, **2019**. P. 298–302 (in Russian).

Petrova V.V., Rashidov V.A., Anikin L.P., Gorkova N.V., Miheev V.V. Sublimates of Alaid Volcano (the Kuril Island Arc). In: *Proc. XXII Region. Conf. "Volcanism and related processes"* Ed. A.Yu. Ozerov. Petropavlovsk-Kamchatskij: IVS FEB RAS, **2020**. In press (in Russian).

Rashidov V.A., Anikin L.P. Field works at Olimpiyskiy vent in August 2014, Atlasov island, the Kuriles. *Vestnik KRAUNTs. Earth Sci.* **2014**. № 2(24). P. 198–203 (in Russian).

Rashidov V.A., Anikin L.P. Field works at Alaid volcano in 2016, Atlasov island, the Kuriles. *Bull. Kamchatka Reg. Assoc. "Educ.-Sci. Center". Earth Sci.* **2016**. N 3(31). P. 94–103 (in Russian).

Rashidov V.A., Anikin L.P. Field works at Alaid volcano in 2018, Atlasov island, the Kuriles. *Bull. Kamchatka Reg. Assoc. "Educ.-Sci. Center". Earth Sci.* **2018**. N 3(39). P. 105–113 (in Russian).

Redhammer G.J., Tippelt G., Amthauer G., Roth G. Structural and  $^{57}\text{Fe}$  Moessbauer spectroscopic characterization of the synthetic  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  (aegirine) –  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (diopside) solid solution series. *Z. Kristallogr.* **2012**. Vol. 227. P. 396–410.

Robinson P.D., Hughes J.M., Malinconico M.L. Blossite,  $\alpha\text{-Cu}_2^{2+}\text{V}_2^{5+}\text{O}_7$ , a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador. *Amer. Miner.* **1987**. Vol. 72. P. 397–400.

Serafimova E.K., Semenova T.F., Sulimova N.V. Copper and lead minerals in old fumarolic fields of Mt. 1004, Kamchatka. *J. Volcanol. Seismol.* **1994**. Vol. 16. P. 259–274.

Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Bocharov V.N. Infrared and Raman spectroscopy of tschermigite,  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . *Vib. Spectrosc.* **2019**. Vol. 105. P. 102983.

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Polekhovskiy, Y.S. Aleutite  $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ , a new complex salt-inclusion mineral with  $\text{Cu}^{2+}$  substructure derived from Kagome-net. *Miner. Mag.* **2019a**. Vol. 83. N 6. P. 847–853.

Siidra, O.I., Nazarchuk, E.V., Zaitsev, A.N., Polekhovskiy, Y.S., Wenzel, T., Spratt, J. Dokuchaevite,  $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ , a new mineral with remarkably diverse  $\text{Cu}^{2+}$  mixed-ligand coordination environments. *Miner. Mag.* **2019b**. Vol. 83. N 5. P. 749–755.

Sokolova E., Hawthorne F.C., Karpenko V.V., Agakhanov A.A., Pautov L.A. Turanite,  $\text{Cu}_5^{3+}(\text{V}^{5+}\text{O}_4)_2(\text{OH})_4$ , from the Tyuya-Muyan radium-uranium deposit, Osh District, Kyrgyzstan: a new structure for an old mineral. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 731–739.

Vergasova L.P. Olympic breakthrough fumarole minerals. *Bull. Volcan. Station*. **1977**. Vol. 53. P. 77–89 (in Russian).

Vergasova L.P., Filatov S.K. Minerals of volcanic exhalations a new genetic group (after the data of Tolbachik volcano eruption in 1975–1976). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. Vol. 122. P. 68–76 (in Russian).

Vergasova L.P., Filatov S.K., Semenova T.F., Ananiev V.V. Leningradite,  $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ , a new mineral of volcanic exhalations. *Doklady USSR Acad. Sci*. **1990**. Vol. 310. P. 1434–1437 (in Russian).

Vergasova L.P., Starova G.L., Filatov S.K., Ananiev V.V. Averievite  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MX}$  a new mineral of volcanic exhalations. *Doklady USSR Acad. Sci*. **1998**. Vol. 359. P. 804–807 (in Russian).

Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovsky D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**. Vol. 23. P. 475–481.

Zheng X.G., Mori T., Nishiyama K., Higemoto W., Yamada H., Nishikubo K., Xu C.N. Antiferromagnetic transitions in polymorphous minerals of the natural cuprates atacamite and botallackite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . *Phys. Rev. B*. **2005**. Vol. 71. № 17. P. 174404.

Zhitova E.S., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A., Krzhizhanovskaya M.G., Chubarov V.M. Tschermigite from thermal fields of Southern Kamchatka: high-temperature transformation and peculiarities of IR-spectrum. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. N 1. P. 100–116 (in Russian).