

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Сандалов Федор Дмитриевич

**ОКСИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ
В ФУМАРОЛАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА
(ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА)**

Специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена на кафедре минералогии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель

Пеков Игорь Викторович – доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, профессор

Официальные оппоненты

Бычков Андрей Юрьевич – доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, заведующий кафедрой

Шарыгин Виктор Викторович – доктор геолого-минералогических наук, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, лаборатория термобарогеохимии, старший научный сотрудник

Сорохтина Наталья Владиславовна – кандидат геолого-минералогических наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория геохимии и рудоносности щелочного магматизма, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «22» декабря 2023 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, сектор «А», аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/016.5/2758>

Автореферат разослан « 20 » ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.016.5,
доктор химических наук

Белоконева Е.Л.

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия поствулканические фумарольные системы всё больше привлекают внимание минералогов, геохимиков, кристаллохимиков, специалистов в области рудообразования, материаловедов (Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Taran et al., 2001; Africano et al., 2002; Знаменский и др., 2005; Tessalina et al., 2008; Campostrini et al., 2011; Balić-Žunić et al., 2016; Кривовичев и др., 2017; Филатов и др., 2018; Pekov et al., 2018a,c; Britvin et al., 2020; Siidra et al., 2020; Shchipalkina et al., 2020a,b; и др.). Фумарольная формация порождает богатую и разнообразную минерализацию, причем минералообразующие процессы здесь могут протекать под непосредственным наблюдением исследователя. Фумарольные минералы специфичны в химическом и кристаллохимическом отношении, многие из них уникальны. Своеобразие минералогии данной формации прямо следует из реализующейся здесь необычной комбинации высоких температур (до 1000 °С), низкого (по сути, атмосферного) давления и газового транспорта вещества в сочетании со специфической геохимией вулканических эксгаляций. Фумарольные минералы являются концентраторами, причем нередко в необычных формах, ряда химических элементов, имеющих большое значение для человека, например, важных рудных (Cu, Zn, Pb, Sn, V и др.) и высокотоксичных (As, Tl, Se). Фумарольные системы могут служить модельными природными объектами при исследовании техногенных систем, в которых реализуются схожие физико-химические условия фазообразования (отходы металлургических производств, горящие угольные и рудные отвалы и т.п.).

Несмотря на в целом большое количество публикаций, посвящённых фумарольным минералам, оксидная минерализация этого генетического типа охарактеризована весьма слабо и фрагментарно. В этой связи наибольший интерес представляют фумаролы окислительного типа, приуроченные к вулканическому массиву Толбачик на Камчатке. В фумаролах Толбачика установлено более 350 минеральных видов, среди которых почти 150 – минералы, открытые здесь; большинство из них – эндемики данной формации. В относящихся к окислительному типу фумаролах Толбачика обнаружена самая богатая и разнообразная по сравнению со всеми другими вулканами мира оксидная минерализация, оказавшаяся очень своеобразной, в первую очередь, в части химического состава минералов. Толбачинские фумарольные системы характеризуются "рудной" специализацией, что отражается в т.ч. и на составе оксидов.

Всё это определяет актуальность настоящей работы, в которой дана характеристика оксидной фумарольной минерализации на примере эталонного, как нам представляется, в данном ключе объекта – фумарольных систем Толбачика.

Цель и задачи исследования

Цель работы – комплексно охарактеризовать оксидную минерализацию фумарольного происхождения, выявить специфику химического состава оксидов высокотемпературных фумарольных эксгаляций и типоморфные признаки этих минералов.

Конкретные задачи исследования таковы.

- 1) Минералогическая характеристика оксидов, образовавшихся в фумаролах окислительного типа в вулканическом массиве Толбачик.
- 2) Детальное исследование вариаций химического состава у высокотемпературных фумарольных оксидов, определение механизмов изоморфных замещений в них, и в первую очередь – кристаллохимических механизмов вхождения халькофильных элементов (Cu, Sn, Sb, Te) в оксиды Fe, Al, Mg, Ti – гематит, минералы групп рутила,

псевдобрукита и шпинели, установление и химико-генетическая характеристика ранее не известных в природе разновидностей этих оксидов.

- 3) Выявление закономерностей эволюции эксгальционной оксидной минерализации на фоне изменения температурного режима.
- 4) Разработка вопросов типохимизма оксидов, образующихся в fumarолевых системах окислительного типа, распределения и концентрирования олова, сурьмы и меди в оксидах железа и литофильных элементов.

Фактический материал, методы исследования, личный вклад автора

Автором с разной степенью детальности исследовано более трёх сотен образцов. Они происходят главным образом из активных fumarолев Второго конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг (ниже – СП БТТИ) и из палеофumarолев Южного fumarолевого поля горы 1004 (Толбачинский Дол, Камчатка). Часть образцов отобрана непосредственно автором в ходе полевых работ 2017, 2018, 2021 и 2022 гг, другая часть предоставлена И.В. Пековым, под чьим руководством этот материал отбирался в период с 2012 по 2022 г. Также исследованы образцы минералов группы псевдобрукита из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН и из коллекции И.В. Пекова. Камеральная обработка материала, минералогическое описание всех образцов и подготовка проб для исследований выполнены автором.

Исследование микроморфологии, взаимоотношений и химического состава минералов проведено с помощью методов растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на электронном микроскопе Jeol JSM-IT500, оснащённом энергодисперсионным и волновым спектрометрами, в Лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; основной объём анализов выполнен Н.Н. Кошляковой при участии автора, другая часть – непосредственно автором. ИК-спектроскопическое исследование образцов выполнено автором на фурье-спектрометре ФС-02, КР-спектроскопическое – на установке EnSpectr R532, оснащённой диодным лазером с длиной волны 532 нм. Термическое исследование опала произведено на дериватографе Q-1500 D, аналитик – Л.В. Мельчакова. Все три этих прибора находятся на кафедре минералогии геологического факультета МГУ. Порошковые рентгенограммы сняты на дифрактометрах STOE-STADI MP (кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ, аналитик – Д.А. Ксенофонтов) и Rigaku R-AXIS Rapid II (Ресурсный центр "Рентгенодифракционные методы исследования" СПбГУ, аналитики – И.В. Пеков и Н.В. Потехина). Обработка полученных дифрактограмм и расчёт параметров элементарных ячеек минералов выполнены автором. Монокристалльное исследование образцов проведено Д.А. Ксенофонтовым на дифрактометре XCaliburS (кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ). Термомагнитные исследования проводились А.В. Латышевым при участии автора на каппаметре MFK1-FA с термоприставкой CS-3 в Институте физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН.

Научная новизна

- 1) Впервые комплексно и систематически охарактеризована fumarолевая оксидная минерализация: получены и обобщены минералогические данные о 23 оксидах. Показано, что они в основном представлены распространёнными в других геологических формациях представителями "обычных" групп минералов (группы

гематита, рутила, шпинели, псевдобрукита), однако обладают необычным химическим составом. Являясь по большей части соединениями сидерофильных и литофильных элементов (Fe, Mg, Al, Ti, Cr), они содержат здесь значительные количества (как правило, целые мас. %) халькофильных элементов – Cu, Sn, Sb, Te, что нехарактерно для этих минералов в других геологических обстановках. Установлено, что примеси Cu, Sn и Sb являются типоморфными для высокотемпературных (> 400–500 °C) оксидов этих групп в фумарольных системах окислительного типа.

- 2) Установлены две новые разновидности гематита: Sn-Cu- и Sn-Cu-Sb-содержащая, выявлены две ранее не фиксировавшиеся гетеровалентные схемы изоморфизма, в соответствии с которыми эти элементы входят в гематит: $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Sb}^{5+} + 2\text{Cu}^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}$. Значимая примесь сурьмы в гематите обнаружена впервые (до 2.6 мас. % Sb_2O_5), а зафиксированное количество олова в нём (до 9.2 мас. % SnO_2) – максимальное из ранее отмеченных.
- 3) Впервые изучены минералы группы рутила из фумарол Толбачика, представленные касситеритом, рутилом и трипугиитом необычного состава. На данном материале впервые установлено, что между этими минералами в природе реализуется протяженная, пусть и с разрывами, тройная система твёрдых растворов $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2\text{--}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})\text{O}_2$, включающая в т.ч. члены с сопоставимыми содержаниями всех трёх компонентов. Для касситерита описаны две новые химические разновидности – высокотитанистая и высокосурьмяная, а для рутила – высокооловянная. В рутиле и касситерите впервые отмечена значимая примесь меди (до 1.9 мас. % CuO в рутиле). Открыта теллуровая разновидность рутила (до 11.3 мас. % TeO_3 ; примесь Te ранее не была известна ни в природном рутиле, ни в синтетическом TiO_2), установлен кристаллохимический механизм вхождения Te в рутил.
- 4) Показано, что в фумарольных системах окислительного типа минералы группы псевдобрукита представлены практически только собственно псевдобрукитом, который зачастую существенно обогащен тиалитовым компонентом Al_2TiO_5 (до 7.1 мас. % Al_2O_3), что нехарактерно для этого минерала из других постмагматических образований. Из халькофильных элементов для псевдобрукита из фумарол с «рудной» специализацией типоморфны примеси меди и олова (которые могут совместно входить в этот минерал согласно новой для него изоморфной схеме $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$), а из редких литофильных – скандия. Обнаружена самая богатая оловом разновидность псевдобрукита (до 1.8 мас. % SnO_2).
- 5) Впервые в природе установлены и детально охарактеризованы богатые медью (до 29 мас. % CuO) оксидные шпинелиды. С участием автора открыт новый минерал термаэрогенит CuAl_2O_4 и впервые зафиксирована купрошпинель CuFe_2O_4 природного происхождения: ранее ее находки были достоверно известны только в техногенных объектах. Выявлены и изучены высокомедистые разновидности семи шпинелидов: ганита, магнезиоферрита, франклинита, шпинели, цинкохромита, магнезиохромита и хромита (1–15 мас. %, а для ганита до 21.4 мас. % CuO). Установлены три новых серии природных твёрдых растворов: ганит–термаэрогенит (непрерывная в поле составов $\text{Ghn}_{75}\text{Tag}_{25}\text{--Ghn}_{35}\text{Tag}_{65}$), термаэрогенит–купрошпинель и магнезиоферрит–купрошпинель (обе с существенным разрывом в поле купрошпинели). Показано, что медь входит в оксидные шпинелиды согласно простой, но новой для минералов этой группы изоморфной схеме $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{A}^{2+}$, где видообразующие катионы $\text{A}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$, а для хромита – Fe.

- 6) Показано, что оксиды в фумарольных системах окислительного типа являются главными концентраторами не только Fe (в форме гематита), но также Ti, Sn и Sb. Установлено, что ведущим концентратором олова выступает гематит, титан преимущественно распределён между гематитом, псевдобрукитом и членами группы рутила, а главными носителями олова и сурьмы являются оксиды группы рутила (как собственные минералы этих элементов – касситерит и трипугиит соответственно, так и богатые Sn и Sb разновидности рутила).
- 7) Впервые детально изучены высокотемпературные минералы кремнезёма в толбачинских фумарольных системах. Показано, что они представлены тетрагональным кристобалитом, моноклинным и ромбическим (первая находка для фумарол камчатских вулканов) тридимитом. Для тридимита и кристобалита предположены разные механизмы образования: для первого – газометасоматическим путем без существенного переноса Si, для второго – в результате осаждения из газа, с которым кремний мог переноситься на значительное расстояние в форме SiF₄.
- 8) На примере фумаролы Арсенатная показано, что распределение оксидных минералов, в т.ч. их богатых халькофильными компонентами разновидностей, закономерно меняется с температурой. В наиболее высокотемпературной зоне (650–850 °С) этой фумаролы присутствуют не содержащие примесей халькофильных элементов гематит и магнезиоферрит, затем при снижении температуры появляются шпинель и касситерит, далее в среднетемпературной зоне (400–700 °С) возникает наибольшее разнообразие оксидов Fe, Al, Mg, Ti, Zn, включая их наиболее богатые Cu, Sn, Sb, Te разновидности, а также тридимит и кристобалит. При дальнейшем снижении температуры эта ассоциация сменяется в основном теноритом и медьсодержащим гематитом, а в приповерхностных низкотемпературных зонах (< 300 °С) развиты лишь опал и тонкодисперсный гематит.
- 9) В отложениях толбачинских фумарол впервые надёжно зафиксированы мартит и реликты магнетита в нём. Это позволило сделать вывод об изменении окислительно-восстановительного режима в ходе минералообразования – повышении окислительного потенциала со временем.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе впервые систематически охарактеризован специфический генетический тип оксидной минерализации – фумарольный. Несмотря на то, что по большей части эти минералы относятся к числу распространённых в природе и в целом хорошо изученных (гематит, рутил, касситерит, шпинель, магнезиоферрит, ганит, хромшпинелиды, псевдобрукит), удалось получить существенный объём принципиально новых данных, значительно расширяющих представления о химическом составе этих природных оксидов и о механизмах изоморфных замещений в них. Разрабатываются вопросы типохимизма эксгаляционных оксидов, в т.ч. показано, что, кристаллизуясь в природной высокотемпературной низкобарической системе при газовом транспорте вещества, оксиды с видообразующими Fe, Mg, Al, Ti, Cr приобретают способность концентрировать в своем составе значительные количества халькофильных элементов (Cu, Sn, Sb, Te). Интересен не только для минералогии и геохимии, но и в научно-практическом отношении вывод, что в фумарольных системах окислительного типа для сурьмы именно оксидная форма становится главной формой концентрации. Существенным представляется получение первой химико-генетической информации, касающейся богатых медью природных оксидных шпинелидов: о формировании таких

минералов в ходе других геологических процессов пока ничего не известно. Установленные закономерные связи с температурой состава фумарольных оксидов и особенно – их способности накапливать те или иные примесные элементы могут оказаться полезными для понимания фундаментальных закономерностей процессов образования оксидных фаз в целом – не только в природных, но также в техногенных и искусственных системах. Таким образом, полученные результаты и сделанные выводы представляют интерес для дальнейшей разработки проблем геохимии поствулканических систем, общей и генетической минералогии и кристаллохимии простых и сложных оксидов. Кроме того, они могут быть полезны при создании новых методов синтеза технологически перспективных соединений на основе оксидов, а также в решении вопросов оптимизации извлечения полезных компонентов при переработке руд тяжелых цветных металлов.

Защищаемые положения

- 1) В отложениях высокотемпературных (> 300–400 °С) фумарол окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) формируется обильная, разнообразная и специфичная в части химического состава оксидная минерализация. Оксиды представлены здесь преимущественно минералами групп гематита, рутила, шпинели и псевдобрукита, которые содержат значительные (зачастую целые мас. %) примеси халькофильных элементов – Cu, Sn, Sb, Te. Эта особенность химического состава фумарольных оксидов является их главным типоморфным признаком.
- 2) В минералах группы рутила фумарольного генезиса реализуется необычно широкий изоморфизм Ti^{4+} с высоковалентными катионами халькофильных элементов, причем не только с Sb^{5+} , но также с Sn^{4+} и Te^{6+} . В этих условиях формируется протяженная тройная система твёрдых растворов рутил–трипугиит–касситерит: $TiO_2-SnO_2-(Fe^{3+}_{0.5}Sb^{5+}_{0.5})O_2$, включающая в т.ч. члены с сопоставимыми содержаниями всех трёх компонентов. Вхождение теллура в рутил осуществляется по схеме $Te^{6+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$.
- 3) Оксидные шпинелиды в отложениях фумарол Толбачика характеризуются широким видовым и химическим разнообразием. Все фумарольные шпинелиды проявляют сильную тенденцию к обогащению медью, уникальную для этих минералов. Медь входит в них согласно новой для природных оксидных шпинелидов схеме $Cu^{2+} \leftrightarrow A^{2+}$, где главные видообразующие катионы $A^{2+} = Mg, Zn$. Обогащенность медью типична для всех фумарольных шпинелидов: здесь зафиксированы два собственно медных и семь медьсодержащих шпинелидов – новый минерал термаэрогенит $CuAl_2O_4$, купрошпинель $CuFe_2O_4$ и медьсодержащие разновидности шпинели, ганита, магнезиоферрита, франклинита, магнезиохромита, хромита и цинкохромита.
- 4) Оксиды в отложениях толбачинских фумарол окислительного типа являются ведущими концентраторами не только Fe (в форме гематита), но также Ti, Sn и Sb. Олово преимущественно концентрируется в виде примеси в гематите, тогда как роль минералов группы рутила, включая касситерит, второстепенная. Титан в основном распределён между гематитом, псевдобрукитом и минералами группы рутила. Для сурьмы наиболее важными концентраторами являются минералы группы рутила при подчиненной роли гематита.

Апробация работы

По результатам, изложенным в диссертации, автором были сделаны доклады на 10 российских и международных конференциях. Это: XXIV, XXV, XXVI и XXIX

Международные научные конференции молодых учёных «Ломоносов» (Москва, МГУ, 2017, 2018, 2019, 2022); Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017); XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Апатиты, 2019); Геологический международный студенческий саммит (Санкт-Петербург, 2021); XIII Съезд Российского минералогического общества (Санкт-Петербург, 2021); XI Российская молодёжная научно-практическая школа с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2022); XXIX Молодежная научная школа им. проф. В.В. Зайкова «Металлогения древних и современных океанов-2023. Минералогия и геохимия рудных месторождений: от теории к практике» (Миасс, 2023). Также результаты были представлены соавторами на 6 конференциях: «Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов» (Новосибирск, 2018); XXXVI International Conference «Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits–2019» (Санкт-Петербург, 2019); «Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2019); X International symposium «Mineral Diversity: Research and Preservation» (София, Болгария, 2019); III European Mineralogical Conference (Краков, Польша, 2021); Всероссийская конференция «Динамика и взаимодействие геосфер Земли» (Томск, 2021).

По теме диссертации опубликованы 8 статей в рецензируемых научных журналах, одна статья в сборнике и тезисы 16 докладов.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения и шести глав. Текст диссертации размещён на 230 страницах, включает 65 рисунков, 30 таблиц и список литературы, состоящий из 262 источников. Дополнительные материалы представлены в трёх приложениях.

Благодарности

Автор благодарен своему научному руководителю Игорю Викторовичу Пекову за чуткое руководство, всестороннюю поддержку и содействие на всех этапах подготовки диссертации. Автор глубоко признателен Н.Н. Кошляковой, Н.В. Потехиной (Щипалкиной), Д.А. Ксенофонтову, М.О. Булах, Д.А. Ханину, а также всем соавторам, участникам и организаторам полевых работ на Камчатке, в особенности Е.Г. Сидорову, Л.П. Аникину, Е.С. Житовой, А.В. Кутыреву, П.С. Жегунову и М.А. Назаровой, всему коллективу кафедры минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и ее заведующему Д.Г. Кошугу. Отдельная благодарность – В.О. Япаскурту и всему коллективу Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ.

Исследования были выполнены во многом при поддержке РФФИ, проекты 14-17-00048 «Новые формы концентрации химических элементов в молодых близповерхностных минералообразующих системах» и 19-17-00050 «Кристаллохимия и генетическая минералогия оксосолей и оксидов – продуктов поствулканической фумарольной активности», руководитель – акад. Д.Ю. Пущаровский.

Глава 1. Объекты изучения: краткий литературный обзор

Дана краткая характеристика вулканического массива Толбачик и его фумарольных полей, с которыми связана богатая оксидная минерализация. Эти фумаролы характеризуются высокотемпературными низкобарическими высокоокислительными условиями минералообразования и «рудной» спецификой

состава вулканического газа: важную роль играют Cu, Zn, Pb, As, Se, наблюдается обогащение Au, Bi, Te (Меняйлов и др., 1980; Набоко, Главатских, 1983; Пеков и др., 2020а). Фумаролы Толбачика – знаменитый минералогический объект. Разнообразная и специфичная минерализация в основном приурочена к Главному фумарольному полю Второго конуса Северного Прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (СП БТТИ: Большое..., 1984), а основные ее проявления здесь – активные фумаролы Арсенатная (Рекон et al., 2018а; Shchipalkina et al., 2020b) и Ядовитая (Мурашко и др., 2012; Вергасова, Филатов, 2016). Интересны также фумарольные поля Первого конуса СП БТТИ (Вергасова и др., 2007) и палеофумаролы горы 1004 (Набоко, Главатских, 1983, 1992; Серафимова и др., 1994). Арсенатная, ванадатная, силикатная, боратная и сульфатная минерализация толбачинских фумарол недавно исследована систематически, в т.ч. членами нашего коллектива (Рекон et al., 2018а; Кошлякова, 2019; Shchipalkina et al., 2020а,b, 2023; Булах и др., 2023а,б).

В общих чертах в главе рассмотрена и оксидная минерализация в отложениях фумарол других вулканов.

Глава 2. Материал и методы исследования

В главе предоставлены краткие сведения об исследованных образцах и использованных методах их изучения.

Глава 3. Оксидная минерализация в фумарольных системах Толбачика

3.1 Краткая характеристика оксидной минерализации в толбачинских фумаролах: вводные замечания

Обобщены литературные данные об оксидных минералах, ранее установленных в фумарольных системах Толбачика. Приведен список всех известных здесь оксидов (29 минеральных видов) с оценкой вклада автора в их изучение (автором исследованы 23 оксида, для 16 из которых впервые получены количественные аналитические данные: табл. 1).

3.2 Минералы группы гематита

Члены этой группы в отложениях толбачинских фумарол представлены **гематитом**, самым распространённым из оксидов толбачинских фумарол, и редким **корундом**. Наиболее детально изучен высокотемпературный гематит из фумаролы Арсенатная, где он находится в ассоциации с другими оксидами (теноритом, касситеритом, псевдобрукитом, шпинелидами), арсенатами Cu, Mg, Ca, Na, K, ангидритом, членами группы афтиталита, сильвином, санидином, диопсидом, фторфлогопитом и др. Кристаллы эксгаляционного гематита (до 4 см) морфологически очень разнообразны (рис. 1, а–в).

Для гематита из фумарол Толбачика характерны примесные Mg, Mn, Cu, Zn, Al, V, Cr, Ti, Sn и Sb, хотя нередки и практически беспримесные образцы. Типоморфной особенностью фумарольного толбачинского гематита являются высокие содержания примесей халькофильных элементов (табл. 2; халькофильная специфика химического состава оксидов также отражена в табл. 3–4): олова (до 9.2 мас. % SnO₂), меди (до 4.7 мас. % CuO), сурьмы (до 2.6 мас. % Sb₂O₅); при этом примесь цинка невелика (до 0.5 мас. % ZnO).

Таблица 1. Минералы класса оксидов, установленные в фумаролах Толбачика.

Минерал	Идеальная формула	Сингония (структ. тип)	Источники
<i>Минералы группы гематита</i>			
Гематит	Fe ₂ O ₃	тригональная	Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Вергасова и др., 2007, 2022; Sharygin et al., 2018; Сандалов и др., 2023б ; н.р.
Корунд	Al ₂ O ₃		Большое..., 1984; Набоко, Главатских, 1992; Сандалов и др., 2021а ; Вергасова и др., 2022; н.р.
<i>Минералы группы рутила</i>			
Касситерит**	SnO ₂	тетрагональная	Сандалов и др., 2019, 2020 ; н.р.
Рутил*	TiO ₂		Набоко, Главатских, 1992; Сандалов и др., 2020 ; н.р.
Трипугиит**	(Fe _{0.5} Sb _{0.5})O ₂		Сандалов и др., 2020 ; н.р.
<i>Минералы группы шпинели</i>			
Магнезиоферрит*	MgFe ³⁺ ₂ O ₄	кубическая	Вергасова, Филатов, 2007; Реков et al., 2018b ; Sharygin et al., 2018; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
Шпинель*	MgAl ₂ O ₄		Набоко, Главатских, 1992; Реков et al., 2018b ; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
<i>Ганит**</i>	ZnAl ₂ O ₄		Реков et al., 2018b ; н.р.
<i>Франклинит**</i>	ZnFe ³⁺ ₂ O ₄		Реков et al., 2018b ; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
<i>Термаэрогенит**</i>	CuAl ₂ O ₄		Реков et al., 2018b ; н.р.
<i>Купрошпинель**</i>	CuFe ³⁺ ₂ O ₄		Реков et al., 2018b ; Sharygin et al., 2018; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
Хромит**	Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄		Реков et al., 2018b ; н.р.
<i>Магнезиохромит**</i>	MgCr ₂ O ₄		Реков et al., 2018b ; н.р.
<i>Цинкохромит**</i>	ZnCr ₂ O ₄		Реков et al., 2018b ; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
Магнетит	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄		Вергасова, Филатов, 1993; Сандалов и др., 2023б ; н.р.
<i>Дельталюмит</i>	(Al _{0.67} □ _{0.33})Al ₂ O ₄		Пеков и др., 2019
<i>Минералы группы псевдобрукита</i>			
Псевдобрукит**	Fe ³⁺ ₂ TiO ₅	ромбическая	Сандалов и др., 2023а ; н.р.
<i>Армолколит**</i>	MgTi ₂ O ₅		Сандалов и др., 2023а ; н.р.

<i>Минералы кремнезёма</i>			
Кристобалит	SiO ₂	тетрагональная (α-кристобалит)	Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; Сандалов и др., 2021в ; н.р.
Тридимит	SiO ₂	моноклинная (МС) и ромбическая (РО- 10)	Набоко, Главатских, 1983; Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; Сандалов и др., 2021в ; н.р.
Опал	SiO ₂ ·nH ₂ O	КТ- и К- разновидности	Большое..., 1984; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Sandalov et al., 2019 ; н.р.
<i>Другие оксиды</i>			
<i>Цинкит**</i>	ZnO	гексагональная (вюртцит)	Сандалов и др., 2021б ; н.р.
<i>Церианит-(Ce)**</i>	CeO ₂	кубическая (флюорит)	н.р.
Тенорит	CuO	моноклинная (тенорит)	Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Попова, Попов, 1995; Вергасова и др., 2007, 2022; Sharygin et al., 2018; н.р.
Биксбиит-(Mn)	Mn ₂ O ₃	кубическая (биксбиит)	Турчкова и др., 2018
Вернадит	(Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺ , Mn ²⁺)(O, OH) ₂ ·nH ₂ O	гексагональная (вернадит)	Турчкова и др., 2018
Голландит	Ba(Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺ , Mn ²⁺) ₈ O ₁₆	моноклинная (коронадит)	Турчкова и др., 2018
Криптомелан	K ₂ (Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺ /Mn ²⁺) ₈ O ₁₆		Турчкова и др., 2018
Щербинаит	V ₂ O ₅	ромбическая (щербинаит)	Набоко, Главатских, 1983; Вергасова и др., 2007

В таблицу не вошли минералы из списков в работах (Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 1993), которые скорее всего не являются фумарольными, а относятся к ксенолитам или гипергенным образованиям, или же их находки представляются недостаточно достоверными: кварц, куприт, массикот и маггемит. Курсивом выделены минералы, впервые установленные для фумарольной формации.

*Минералы, впервые детально изученные нами в фумаролах Толбачика; **минералы, впервые установленные для фумарол Толбачика автором настоящей работы или с его участием.

В столбце "Источники" жирным шрифтом выделены публикации с участием автора настоящей работы; н.р. – минерал охарактеризован в настоящей работе.

Таблица. 2. Химический состав богатых халькофильными элементами разновидностей гематита (1–3) и псевдобрукита (4–6), а также теллурсодержащего рутила (7, 8), промежуточных членов ряда касситерит-рутил (9–11) и трипугиита (12, 13).

№ анализа / образца	1	2	3	4	5	6	№ анализа / образца	7	8	9	10	11	12	13
	O2021-30_08	H2101_02	H21-1_04	O2021-49-2_01	TP210_01	T8_04		Толб-6376_03	Толб-6376_07	Толб-6557_11	Толб-6557_43	Толб-6557_46	Ox35_01	Ox3-1_01
Массовые %							Массовые %							
MgO	-	0.52	0.60	-	-	7.55	Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.51	0.38
FeO	-	0.15	1.43	-	0.34	-	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.18
CuO	0.66	0.46	-	0.86	1.03	0.53	Fe ₂ O ₃	3.08	10.45	5.70	8.17	10.81	20.54	26.91
Al ₂ O ₃	-	1.08	-	2.83	3.19	0.75	TiO ₂	87.92	69.59	35.82	22.68	19.39	29.98	16.71
V ₂ O ₅	-	-	-	-	0.10	-	ZrO ₂	0.60	0.84	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.50	0.47	-	-	0.10	-	SnO ₂	5.68	8.05	48.42	54.74	48.17	11.66	4.37
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.71	Sb ₂ O ₅	0.16	-	9.46	15.06	21.26	35.75	52.49
Fe ₂ O ₃	98.80	95.16	93.35	60.82	60.17	41.83	TeO ₃	3.51	11.31	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	1.43	-	33.75	35.30	47.46	Сумма	100.95	100.24	99.40	100.65	99.63	98.44	101.04
ZrO ₂	-	-	-	-	0.14	0.75	Формульные коэффициенты, рассчитанные на ΣM = 1							
SnO ₂	0.30	0.43	5.25	0.74	0.34	1.27	Al	-	-	-	-	-	0.011	0.008
Sb ₂ O ₅	0.43	-	-	-	-	-	Cr	-	-	-	-	-	-	0.002
Сумма	100.69	99.70	100.63	99.00	100.71	100.85	Fe ³⁺	0.032	0.116	0.079	0.121	0.163	0.273	0.371
Формульные коэффициенты, рассчитанные на ΣM = 2 и 3 атома O				Формульные коэффициенты, рассчитанные на ΣM = 3 и 5 атомов O			Ti	0.915	0.774	0.499	0.337	0.293	0.399	0.230
Mg	-	0.020	0.024	-	-	0.416	Zr	0.004	0.006	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	-	0.003	0.032	-	0.011	-	Sn	0.031	0.047	0.357	0.432	0.385	0.082	0.032
Cu	0.013	0.009	-	0.026	0.030	0.015	Sb ⁵⁺	0.001	-	0.065	0.110	0.159	0.235	0.357
Al	-	0.034	-	0.133	0.147	0.033	Te ⁶⁺	0.017	0.057	-	-	-	-	-
V ³⁺	-	-	-	-	0.003	-	O	2.000	2.000	1.992	1.994	1.998	1.975	1.988
Cr	0.010	0.010	-	-	0.003	-	O[vac]*	-	-	0.008	0.006	0.002	0.025	0.012
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	0.020								
Fe ³⁺	1.969	1.891	1.888	1.821	1.764	1.164								
Ti	-	0.028	-	1.009	1.034	1.319								
Zr	-	-	-	-	0.003	0.014								
Sn	0.003	0.005	0.056	0.012	0.005	0.019								
Sb ⁵⁺	0.004	-	-	-	-	-								

Примечание. Значения ниже пределов обнаружения отмечены знаком «-». ΣM – сумма всех атомов металлов и полуметаллов. *Предполагаемое содержание кислородных вакансий.

Таблица 3. Химический состав шпинелидов из фумаролы Арсенатная: шпинель (1, 2), магнетиоферрит (3, 4), термаэрогенит (5, 6), купрошпинель (7, 8), ганит (9, 10), франклинит (11), магнетиохромит (12), хромит (13), цинкохромит (14).

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	5670_02	5675_02	5655_04	H22-51_10	5673_02	5664_05	146_01	119_01	5671_13	5666_01	147_05	N_10	N_01	N_05
Массовые %														
MgO	13.27	17.54	17.65	19.50	-	-	2.80	2.99	0.42	0.59	8.49	10.48	7.52	2.60
MnO	0.61	0.74	1.10	-	-	-	1.78	1.08	-	-	3.10	-	-	-
FeO	-	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.30	16.38	1.07
CuO	10.89	6.86	3.22	1.25	25.67	25.47	25.27	25.15	13.72	13.02	7.87	8.97	5.86	3.96
ZnO	5.98	8.42	0.60	0.55	17.43	18.33	4.31	3.84	30.66	29.25	17.89	8.54	2.16	27.92
Al ₂ O ₃	32.93	61.12	0.66	-	28.30	45.43	1.98	2.21	44.70	44.30	20.13	11.32	11.06	10.45
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	0.19	0.16	0.19
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0.86	0.17	-	-	0.19	0.18	0.17	47.45	48.20	43.49
Mn ₂ O ₃	1.57	-	0.77	3.36	-	-	1.35	1.14	0.16	0.10	0.73			
Fe ₂ O ₃	34.29	4.54	77.29	74.54	24.48	11.47	62.58	63.93	8.82	11.40	36.31	10.73	7.56	10.63
TiO ₂	-	0.41	-	-	2.59	-	0.96	0.56	1.06	0.80	5.47	0.83	0.88	0.81
Сумма	100.41*	99.83	101.29	100.81*	99.33	100.87	101.85*	101.01	99.73	99.64	100.16	100.81	99.78	101.12
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов = 3 и 4 атома О														
Mg	0.588	0.687	0.874	0.965	-	-	0.155	0.166	0.020	0.028	0.417	0.524	0.388	0.140
Mn ²⁺	0.015	0.016	0.031	-	-	-	0.056	0.034	-	-	0.087			
Fe ²⁺	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.058	0.427	0.029
Cu	0.245	0.136	0.081	0.031	0.671	0.607	0.710	0.709	0.330	0.314	0.196	0.227	0.153	0.108
Zn	0.131	0.163	0.015	0.013	0.445	0.427	0.118	0.106	0.721	0.689	0.436	0.212	0.056	0.745
Al	1.154	1.894	0.026	-	1.155	1.689	0.087	0.097	1.678	1.666	0.782	0.448	0.451	0.445
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	0.005	0.004	0.006
Cr	-	-	-	-	0.024	0.004	-	-	0.005	0.005	0.004	1.259	1.319	1.243
Mn ³⁺	0.079	-	0.043	0.085	-	-	0.085	0.072	0.009	0.005	0.041	-	-	-
Fe ³⁺	0.767	0.090	1.931	1.862	0.638	0.272	1.750	1.796	0.211	0.274	0.901	0.246	0.179	0.263
Ti	-	0.008	-	-	0.067	-	0.027	0.016	0.025	0.019	0.136	0.021	0.023	0.022

Примечание. Значения ниже пределов обнаружения отмечены знаком «-». *В сумму анализа входит также: 1 – 0.87 NiO (= 0.021 а.ф. Ni); 4 – 0.84 CoO (= 0.022 а.ф. Co), 0.23 NiO (= 0.006 а.ф. Ni), 0.18 мас. % SnO₂ (= 0.002 а.ф. Sn) и 0.36 мас. % Sb₂O₅ (= 0.004 а.ф. Sb); 7 – 0.82 мас. % SnO₂ (= 0.012 а.ф. Sn).

Таблица 4. Максимальные содержания видообразующих (взяты в квадратные скобки) и главных примесных компонентов, зафиксированные нами в оксидных минералах из отложений толбачинских фумарол.

Компонент/ минерал	Hem	Pbrk- Arm	Минералы группы рутила			Шпинелиды*		
			Rt	Cst	Tpy	Mg-Spl	Cu/Zn-Spl	Cr-Spl
MgO	4.3	[9.1]	0.1	-	-	[26.7] (Spl)	8.5 (Frk)	[12.2] (Mchr)
FeO	6.9	7.2	-	-	-	3.9 (Spl)	4.2 (Ghn)	17.8 (Mchr)
CuO**	4.7	1.8	1.9	0.5	1.6	14.7 (Mfr)	[28.6] (Cspl)	10.1 (Zchr)
ZnO**	0.5	-	0.4	-	-	12.3 (Spl)	[35.7] (Ghn)	[30.3] (Zchr)
Al ₂ O ₃	2.9	7.1	1.9	0.7	0.9	[67.1] (Spl)	[56.2] (Ghn)	18.3 (Chr)
Sc ₂ O ₃	-	0.3	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	3.8	0.3	-	-	0.3	0.8 (Mfr)	0.9 (Tag)	[48.6] (Chr)
Fe ₂ O ₃	[100.0]	[64.7]	17.9	10.8	[29.3]	[79.0] (Mfr)	67.5 (Cspl)	18.1 (Mchr)
TiO ₂	10.1	[54.7]	[93.6]	22.7	31.4	3.2 (Mfr)	5.5 (Frk)	1.8 (Mchr)
SnO ₂	9.2	1.8	59.0	[100.0]	11.7	0.8 (Mfr)	2.0 (Cspl)	-
Sb ₂ O ₅	2.6	-	35.2	21.3	[52.5]	0.4 (Mfr)	-	-

Примечание: значения ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом отмечены прочерком.
 *Магнезиальные (Mg-Spl), медные и цинковые (Cu/Zn-Spl) и хромистые шпинелиды (Cr-Spl). В скобках указан шпинелид, в котором установлено максимальное содержание компонента: Spl – шпинель, Mfr – магнезиоферрит, Frk – франклинит, Cspl – купрошпинель, Ghn – ганит, Tag – термаэрогенит, Mchr – магнезиохромит, Chr – хромит, Zchr – цинкохромит. Другие оксиды: Hem – гематит, Pbrk-Arm – псевдобрुकит-армолколит, Rt – рутил, Cst – касситерит, Tpy – трипугиит. **В тенорите (CuO) и цинките (ZnO) содержания соответствующих компонентов равны 100.0 мас. %.

Эмпирические формулы разновидностей гематита с максимальными содержаниями халькофильных компонентов таковы: $(\text{Fe}^{3+1.800}\text{Sn}_{0.100}\text{Fe}^{2+0.092}\text{Mn}^{2+0.008})\Sigma_2\text{O}_3$, $(\text{Fe}^{3+1.767}\text{Ti}_{0.105}\text{Cu}_{0.095}\text{Zn}_{0.011}\text{Sn}_{0.010}\text{Fe}^{2+0.009}\text{Cr}_{0.003})\Sigma_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{3+1.799}\text{Fe}^{2+0.072}\text{Ti}_{0.042}\text{Al}_{0.038}\text{Sb}^{5+0.026}\text{Cu}_{0.022}\text{Cr}_{0.001})\Sigma_2\text{O}_3$.

Примесь олова в некоторых кристаллах гематита вызывает расщепление (рис. 1, г–д). Обычно кристаллы гематита химически однородны, лишь у некоторых кристаллов проявляется концентрическая зональность и секториальность в распределении Sn (рис. 2). Изоморфные схемы, описывающие механизмы вхождения халькофильных примесей в гематит, представлены в табл. 5.

В высокотемпературных зонах Арсенатной (> 400 °С) гематит нередко тесно ассоциирует с касситеритом. Эти минералы иногда образуют ритмично-полосчатые агрегаты (рис. 1, е), а в других случаях касситерит находится в виде ориентированных включений или эмульсионной вкрапленности в кристаллах гематита. Встречаются частичные (рис. 1, ж) или полные псевдоморфозы касситерита по гематиту. Найдены ламели касситерита в кристаллах гематита (рис. 1, и), что может быть интерпретировано как продукт распада высокотемпературного твёрдого раствора $(\text{Fe}, \text{Sn})_{2-x}\text{O}_3$, где, по нашим данным, величина x достигает 0.025.

Касситерит, рутил и трипугиит $(\text{Fe}^{3+0.5}\text{Sb}^{5+0.5})\text{O}_2$ образуют сагеновскую решётку на гематите (рис. 3, а–д); для касситерита и трипугиита такие взаимоотношения с гематитом ранее не были отмечены. Также на гематит эпитаксически нарастают изоструктурный ему корунд (рис. 3, е) и шпинелиды – магнезиоферрит, купрошпинель, ганит (рис. 3, ж–и).

Впервые в отложениях толбачинских фумарол обнаружен мартит и достоверно зафиксированы реликты магнетита в нём (рис. 4).

Таблица 5. Оксиды из фумарол Толбачика: состав примесей, особенности изоморфизма и типохимизма. Данные автора.

Минерал	Идеальная формула	Примеси*	Схемы замещений с участием халькофильных компонентов**	Типохимизм: индикаторные примеси и новые химические разновидности
<i>Минералы группы гематита</i>				
Гематит	Fe ₂ O ₃	Гематит: SnO ₂ – 9.2, CuO – 4.7, Sb ₂ O ₅ – 2.6, ZnO – 0.5. Корунд: Fe ₂ O ₃ – 4.3	$Sb^{5+} + 2(Cu, Fe)^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+};$ $Sn^{4+} + Cu^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+};$ $3Sn^{4+} + [vac] \rightarrow 4Fe^{3+};$ $3Cu^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + [vac]$	Характерные примеси для гематита: Sn, Cu, Sb, Ti, Mg, Mn, Al, Cr. Новые разновидности: Sn-Cu и Sn-Cu-Sb-содержащий гематит
Корунд	Al ₂ O ₃			
<i>Минералы группы рутила</i>				
Касситерит ¹	SnO ₂	Касситерит: TiO ₂ – 22.6, Sb ₂ O ₅ – 21.3, Fe ₂ O ₃ – 10.8, CuO – 0.5. Минералы ряда рутил-трипугиит: SnO ₂ – 59.0, Sb ₂ O ₅ – 52.5, Fe ₂ O ₃ – 29.3, TeO ₃ – 11.3, CuO – 1.9, ZnO – 0.4	$Sb^{5+} + (Fe, Al)^{3+} \rightarrow 2(Ti, Sn)^{4+};$ $Sb^{5+} + (Fe, Al)^{3+} \rightarrow 2Sn^{4+};$ $2Sb^{5+} + Cu^{2+} \rightarrow 3(Ti, Sn)^{4+};$ $2(Fe, Al)^{3+} + [vac] \rightarrow 2(Ti, Sn)^{4+};$ $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+};$ $Te^{6+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$	Характерные примеси: для рутила – Sb+Fe, Sn; для касситерита – Ti, Sb+Fe. Новые разновидности: для рутила – теллуровая и оловянная; для касситерита – железно-сурьмяная и высокотитанистая
Рутил	TiO ₂			
Трипугиит ²	(Fe _{0.5} Sb _{0.5})O ₂			
<i>Минералы группы шпинели</i>				
Магнезиоферрит	MgFe ³⁺ ₂ O ₄	Магнезиальные шпинелиды: CuO – 14.7, ZnO – 12.3, SnO ₂ – 0.8, Sb ₂ O ₅ – 0.4. Медные шпинелиды: ZnO – 21.6. Цинковые шпинелиды: CuO – 21.4, SnO ₂ – 2.0. Хромшпинелиды: ZnO – 30.3, CuO – 10.1	$Cu^{2+} \leftrightarrow (Mg, Zn, Fe)^{2+},$ $Sb^{5+} + 2A^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+},$ $Sn^{4+} + A^{2+} \rightarrow 2B^{3+},$ где A ²⁺ = Mg, Cu, Zn; B ³⁺ = Al, Cr, Fe	Характерные примеси для магнезиальных шпинелидов: Cu, Zn. Для медных: Zn, Mg. Для цинковых: Cu, Mg. Для хромшпинелидов: Cu, Al, Fe ³⁺ . Все медьсодержащие разновидности шпинелидов, а также собственно медные шпинелиды являются новыми для природных систем
Шпинель	MgAl ₂ O ₄			
Ганит ¹	ZnAl ₂ O ₄			
Франклинит ¹	ZnFe ³⁺ ₂ O ₄			
Термаэрогенит ¹	CuAl ₂ O ₄			
Купрошпинель	CuFe ³⁺ ₂ O ₄			
Хромит ¹	Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄			
Магнезиохромит ¹	MgCr ₂ O ₄			
Цинкохромит	ZnCr ₂ O ₄			
Магнетит	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄	-	-	<i>недостаточно данных</i>

<i>Минералы группы псевдобрукита</i>				
Армолколит ¹	MgTi ₂ O ₅	Псевдобрукит: CuO и SnO ₂ – 1.8, Al ₂ O ₃ – 7.1, Sc ₂ O ₃ – 0.3	(Sn, Zr) ⁴⁺ → Ti ⁴⁺ ; (Sn, Zr, Ti) ⁴⁺ + (Mg, Fe, Cu, Mn) ²⁺ → 2Fe ³⁺	<i>недостаточно данных</i>
Псевдобрукит	Fe ³⁺ ₂ TiO ₅			Характерные примеси: Al, Cu, Sn, (Sc)
<i>Минералы кремнезёма</i>				
Кристобалит ¹	SiO ₂	-	-	практически без примесей
Тридимит ¹	SiO ₂	-	-	практически без примесей
Опал	SiO ₂ ·nH ₂ O	Mg, Fe, Al, Ti, Cl в КТ-опале	-	<i>недостаточно данных</i>
<i>Другие оксиды</i>				
Цинкит	ZnO	-	-	практически без примесей
Церианит-(Ce) ³	CeO ₂	CaO – 0.3, Fe ₂ O ₃ – 3.9, Y ₂ O ₃ – 0.6, UO ₂ – 0.3	-	<i>недостаточно данных</i>
Тенорит	CuO	FeO – 0.5	Fe ²⁺ → Cu ²⁺	обычно практически без примесей

Примечание: цифрами отмечено, если минерал встречен: 1 – только в фумароле Арсенатной, 2 – только в фумароле Ядовитой, 3 – только на ЮФП горы 1004.
*Даны максимальные содержания примесных компонентов в мас. %. **Жирным шрифтом выделены ранее неизвестные для этих групп минералов в природе схемы изоморфных замещений.

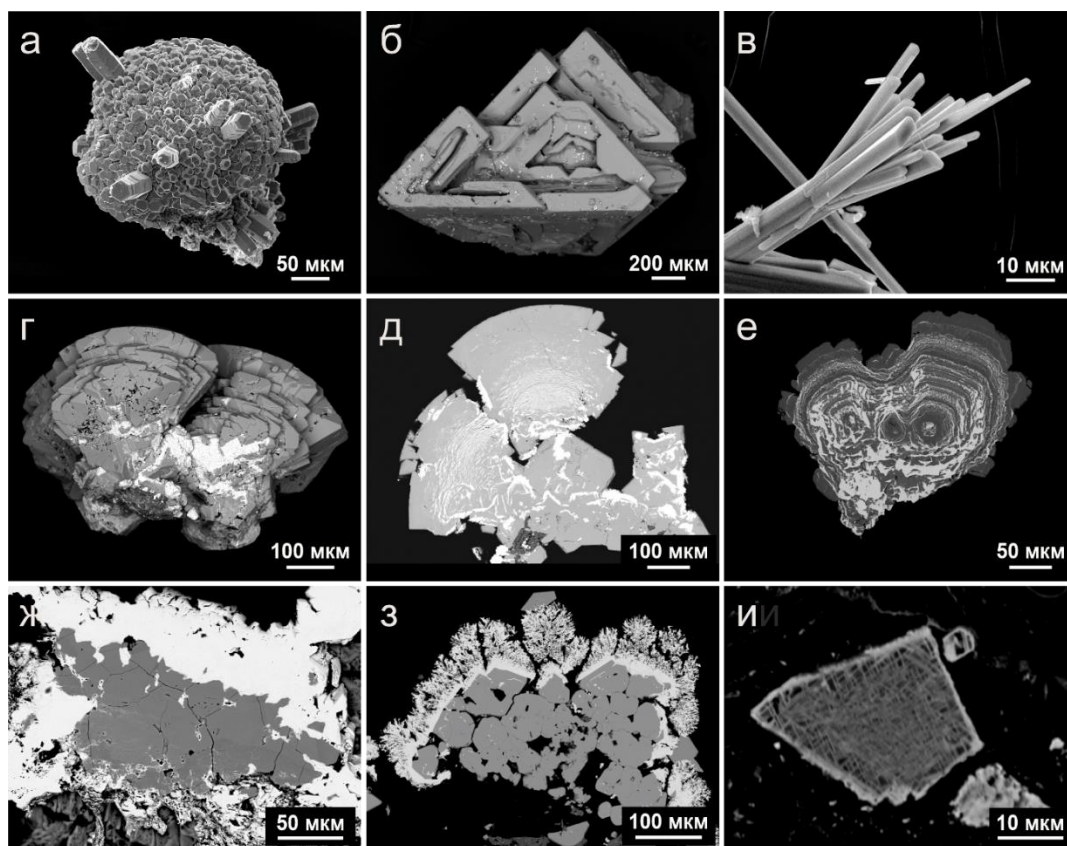


Рис. 1. Морфология гематита из фумаролы Арсенатная и его взаимоотношения с касситеритом: а – сферолит («морской ёж») с автоэпитаксией более позднего длиннопризматического гематита на укороченных кристаллах; б – рёберный скелетный кристалл; в – расщеплённые игольчатые кристаллы; г, д – расщеплённые кристаллы с включениями касситерита (д – срез); е – агрегат с ритмичным чередованием слоёв касситерита и гематита; ж – частичная псевдоморфоза касситерита по гематиту; з – скелетные кристаллы касситерита обрастают гематит; и – кристалл оловосодержащего гематита с ламелями касситерита (светлая решетка): предполагаемые структуры распада твердого раствора гематит-касситерит. а – РЭМ-фото во вторичных электронах, б–е – в отражённых.

Внутри мартитовых псевдоморфоз выявлена решётчатая структура, характерная для продуктов высокотемпературного окисления магнетита (Haggerty, 1991; Mücke, Cabral, 2005). При исследовании этого мартита термомагнитным методом зафиксированы точки Нееля гематита при $t \approx 675 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dunlop, Özdemir, 1997) и точки Кюри магнетита при $t \approx 580 \text{ }^\circ\text{C}$.

Корунд в отложениях толбачинских фумарол образует таблитчатые, изометричные и пластинчатые кристаллы, часто расщеплённые, и их сростки, сферокристаллы.

Он находится в ассоциации с гематитом, сульфатами группы афтиталита, фторфлогопитом, содалитом и др. Параметры гексагональной элементарной ячейки корунда из Арсенатной таковы: $a = 4.759(1)$, $c = 13.008(1) \text{ \AA}$, $V = 255.2(3) \text{ \AA}^3$.

3.3 Минералы группы рутила

Очень необычные по химическому составу **касситерит**, **рутил** и **трипугиит** (табл. 2) установлены в отложениях Арсенатной (касситерит, рутил) и Ядовитой (рутил, трипугиит) фумарол. Здесь эти три минерала формируют новую для природных объектов достаточно протяжённую, хотя и неполную, систему твердых растворов.

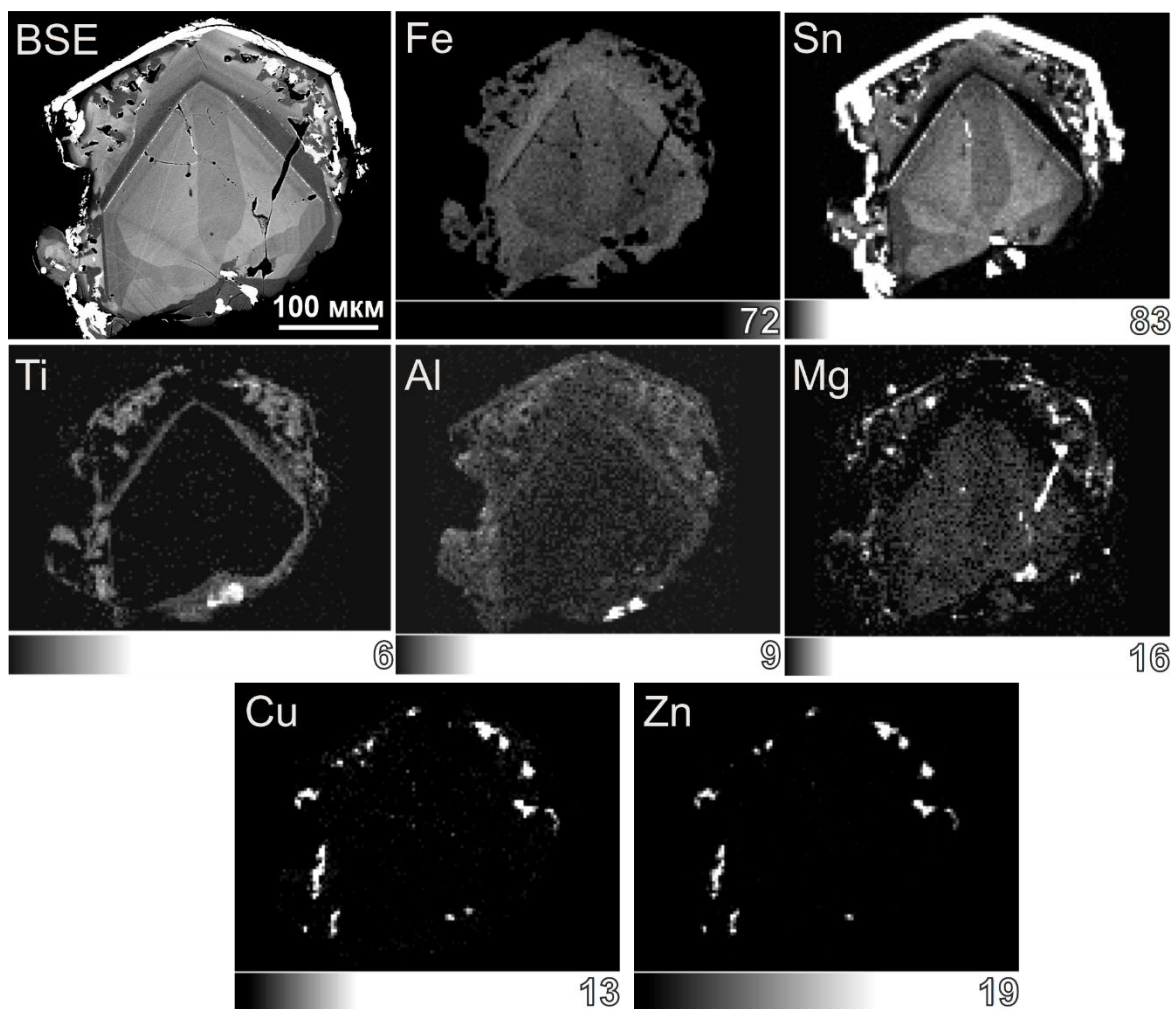


Рис. 2. РЭМ-изображение в отражённых электронах (BSE) и карты распределения (в рентгеновских лучах) отдельных элементов в покрытом касситеритовой коркой секториально-зональном кристалле гематита из fumarола Арсенатная; в гематите присутствуют включения Cu-содержащего франклинита. Диапазон концентраций элементов дан в мас. % оксидов: Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CuO , ZnO . Цифрами отмечены максимальные концентрации каждого оксида, зафиксированные для данного полиминерального агрегата. Полированный срез.

Минералы группы рутила здесь по морфологии практически идентичны, обладают очень сильным жирным до алмазного блеском. Они представлены кристаллами и корками жёлтого, оранжевого или медово-коричневого цвета. Члены ряда рутил-трипугит в Ядовитой чаще всего нарастают на гематит в ассоциации с медными арсенатами и ванадатами, щелочными сульфатами. В Арсенатной рутил ассоциирует с гематитом, теноритом, йохиллеритом, тилазитом, шпинелидами ряда термоаэрогенит-ганит и др. Касситерит встречается в полиминеральной зоне Арсенатной вплоть до верхней части ангидритовой зоны в ассоциации с гематитом, псевдобрукитом, рутилом, теноритом, сильвином, галитом, санидином, минералами группы афтиталита и различными арсенатами. Здесь встречены как эпитаксия кристаллов касситерита (с низким содержанием Ti) на рутиле (рис. 5, а), так и незаконмерные сростки этих двух изоструктурных минералов (рис. 5, б). Необычны по морфологии «пушистые» радиально-лучистые агрегаты касситерита, состоящие из кристаллов до 1 мм в длину.

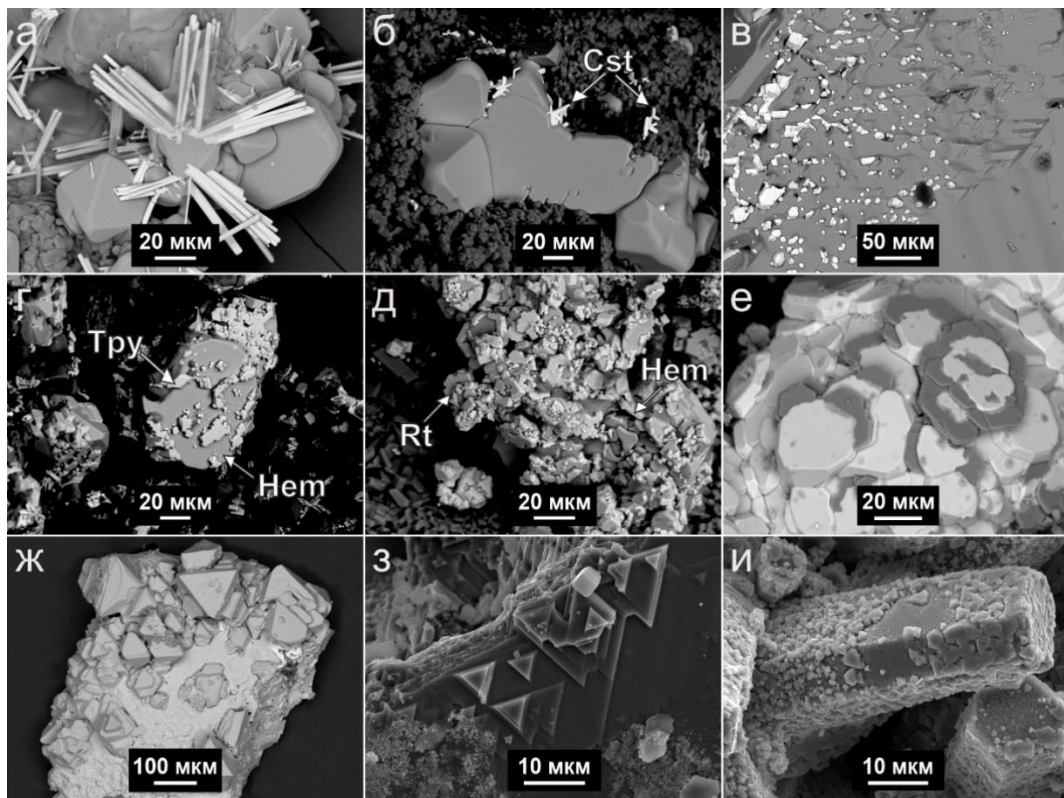


Рис. 3. Ориентированное нарастание на гематит других фумарольных оксидов. Сагеновые решетки (а и б): тройниковый сросток игольчатых агрегатов (а) и коленчатые двойники касситерита (Cst: б) на гематите; в – автоэпитаксическое нарастание касситерита на включения касситерита ранней генерации на поверхности кристалла гематита; г – эпитаксия трипугиита (Тру) на гематите; д – эпитаксическое обрастание гематита рутилом (Rt); е – эпитаксия пластинчатого корунда (темные кристаллы) на таблитчатых кристаллах гематита; ж, з, и – эпитаксическое нарастание на гематит октаэдров шпинелидов: магнезиоферрита (ж), купрошпинели (з) и ганита (и). а–ж – РЭМ-изображения в отражённых электронах; з–и – во вторичных.

В рутиле из Ядовитой главными примесными компонентами являются сопряженные друг с другом железо и сурьма [трипугиитовый компонент $(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})\text{O}_2$]; также зафиксированы примеси Sn, Al, Zn, Cr, Mg и Cu (до 2 мас. % $\text{CuO} = 0.02$ атома на формулу, ниже – а.ф. Cu). В рутиле из Арсенатной трипугиитового компонента содержится меньше (до 14.4 мас. % $\text{Sb}_2\text{O}_5 = 0.07$ а.ф. Sb). Здесь обнаружены образцы этого минерала с рекордно высоким для минералов содержанием олова (рутил, пограничный по составу с касситеритом – до 59.0 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.45$ а.ф. Sn). Концентрация олова в рутиле здесь не опускается ниже 2 мас. % SnO_2 . В Арсенатной впервые как для природных, так и для синтетических систем обнаружен теллурсодержащий рутил (до 11.3 мас. % TeO_3 ; рис. 5, в, з).

Не вызывает сомнения, что теллур входит в состав рутила в шестивалентной форме по схеме $\text{Te}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Ti}^{4+}$, что подтверждается: 1) близостью ионных радиусов Ti^{4+} с Te^{6+} , но не с Te^{4+} (при КЧ = $6 \text{Ti}^{4+} - 0.605$, $\text{Te}^{6+} - 0.56$, $\text{Te}^{4+} - 0.97$ Å: Shannon, 1976); 2) величиной отношения $\text{Te}:\text{Fe} \approx 1:2$ в исследованных образцах рутила (рис. 6, з); 3) реализацией аналогичной схемы в минералах ряда уолфордит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Te}^{6+}, \text{Ti})\text{Te}^{4+}_3\text{O}_8$ – уинстанлейит $\text{TiTe}^{4+}_3\text{O}_8$ (Back et al., 1999; Bindi, Cipriani, 2003) и совместным нахождением Ti^{4+} именно с Te^{6+} в целом ряде синтетических оксидов (Alonso et al., 1986; Castro et al., 1989; Crosnier et al., 1992; Larregola et al., 2010).

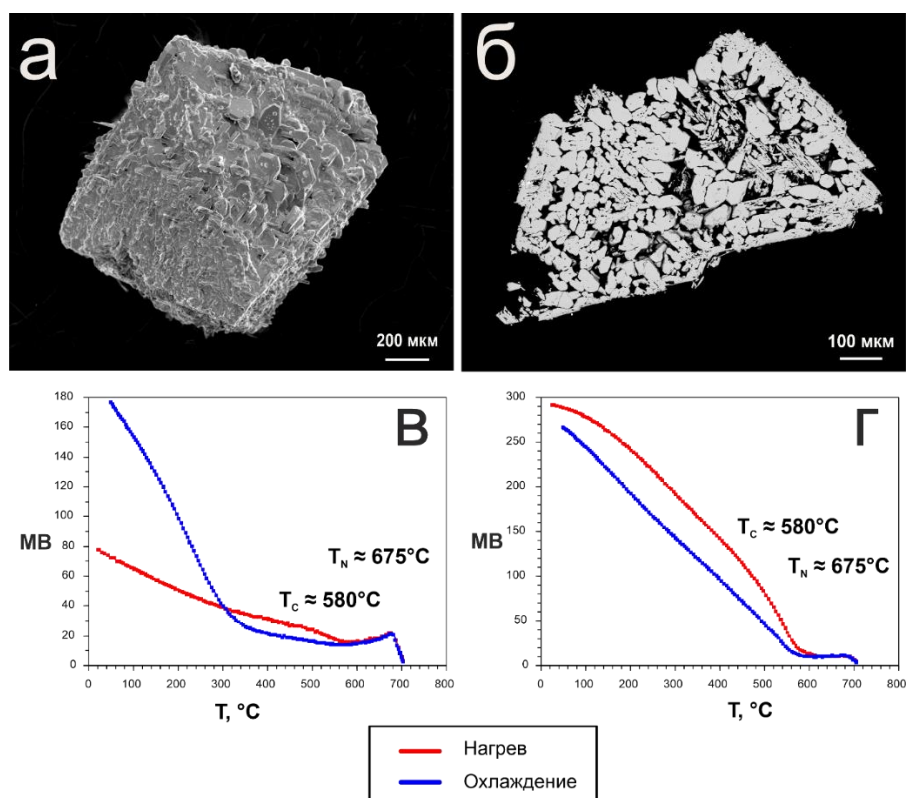


Рис. 4. Мартит из отложений фумаролы Главная Теноритовая (а – псевдоморфоза гематита по октаэдрическому кристаллу магнетита с эпитаксически выросшим более поздним гематитом; б – полированный срез такой псевдоморфозы, состоящей из тонких кристаллографически ориентированных пластинок гематита) и графики температурной зависимости магнитной восприимчивости (МВ) мартитсодержащих образцов из этой фумаролы (в, г). а – РЭМ-изображение во вторичных электронах, б – в отражённых.

Фумарольный касситерит содержит примеси Ti (до 22.7 мас. % $TiO_2 = 0.34$ а.ф. Ti), Fe (до 17.9 мас. % $Fe_2O_3 = 0.23$ а.ф. Fe), Sb (до 21.3 мас. % $Sb_2O_5 = 0.16$ а.ф. Sb), а также Al, Cu и Mn – до 1 мас. % в пересчете на оксид. Параметры тетрагональных элементарных ячеек двух образцов рутила (богатых примесными Fe, Sn и Sb) таковы: $a = 4.605(5)$, $c = 2.980(6)$ Å, $V = 63.2(2)$ Å³ (ф. Ядовитая) и $a = 4.6084(1)$, $c = 2.9814(1)$ Å, $V = 63.32(2)$ Å³ (ф. Арсенатная). В фумарольных системах Толбачика реализуется протяжённая изоморфная система рутил–трипугиит–касситерит (рис. 6, 1, 2, 4). Ряд рутил-трипугиит практически непрерывный: от почти чистого TiO_2 , до трипугиита с составом $(Fe_{0.742}Sb_{0.714}Ti_{0.460}Sn_{0.064}Al_{0.016}Cr_{0.004})\Sigma_2O_{3.976}$, который содержит 52.5 мас. % Sb_2O_5 и 26.9 мас. % Fe_2O_3 , тогда как в рядах касситерит-трипугиит и касситерит-рутил наблюдаются разрывы.

Достоверных данных о столь высокооловянном рутиле и столь высокотитанистом или высокосурьмяном касситерите в литературе найти не удалось, хотя среди синтетических соединений подобные оксиды известны (Padurov, 1956; Urusov et al., 1999; Hirata, 2000; Martinelli et al., 2006).

3.4 Шпинелиды

Неожиданно разнообразная шпинелидная минерализация установлена в отложениях активной фумаролы Арсенатая и палеофумарол Южного фумарольного поля (ЮФП) горы 1004.

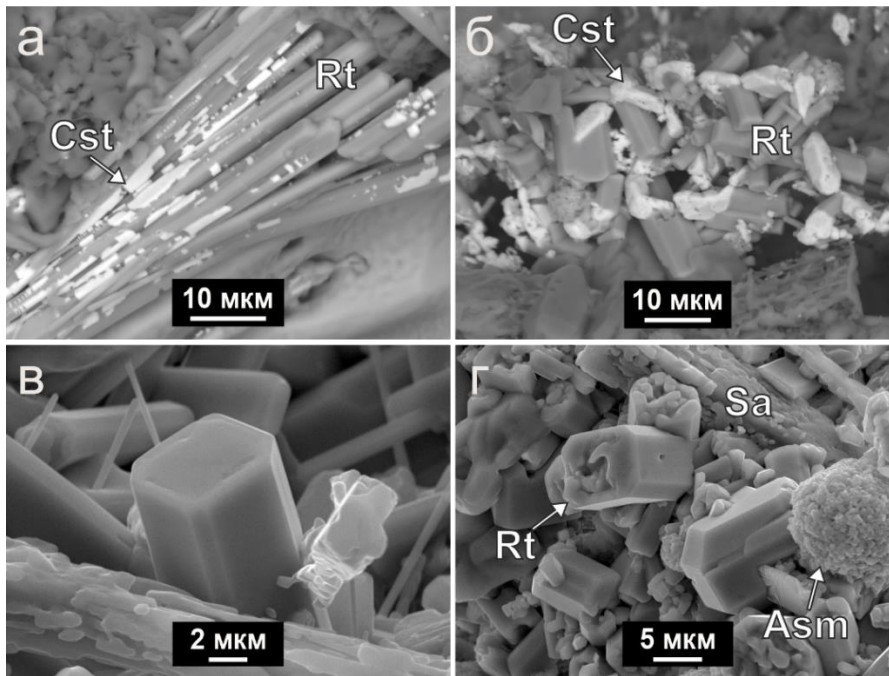


Рис. 5. а, б – взаимоотношения касситерита (Cst) и рутила (Rt): а – эпитакия касситерита на рутиле, б – незакономерные сростки кристаллов этих минералов; в, г – теллурсодержащий рутил в виде короткопризматических кристаллов (в, г) с санидином (Sa) и арсмирандитом (Asm). а, б – РЭМ-изображения в отражённых электронах, в, г – во вторичных.

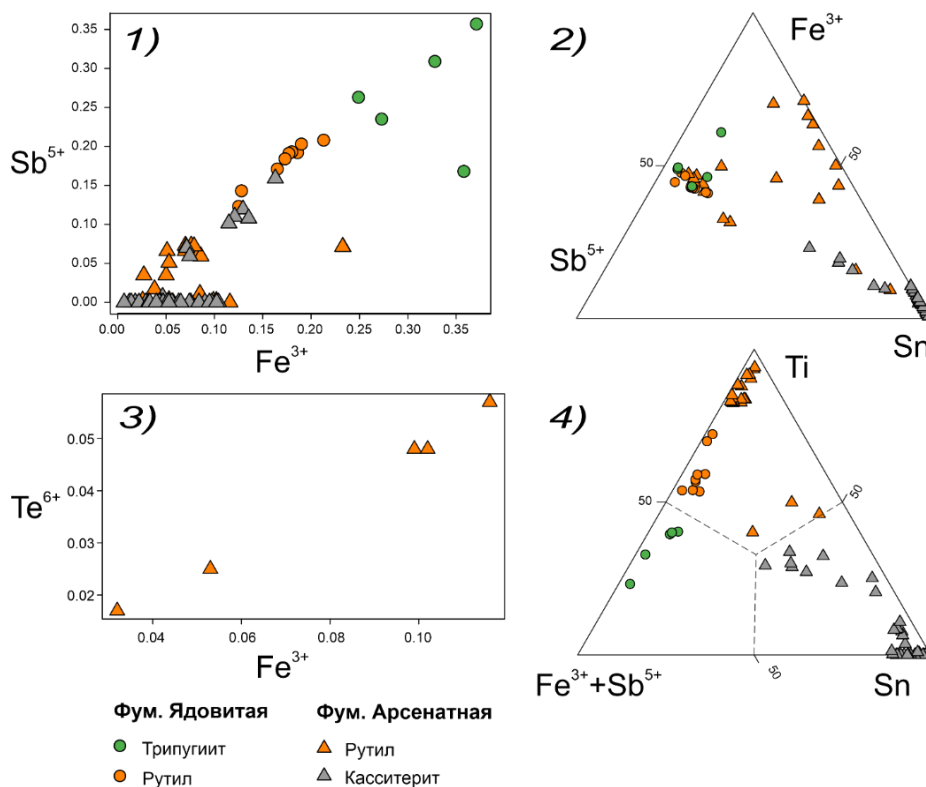


Рис. 6. Соотношения видообразующих компонентов (1,2,4) в минералах группы рутила и соотношение между примесными теллуrom и железом в Te-содержащем рутиле из фумаролы Арсенатная (3).

Нами здесь зафиксированы 10 минеральных видов, относящихся к оксидным шпинелидам, из которых 9 (кроме магнетита, встреченного лишь в виде реликтов в

мартите) подробно изучены и подразделены на три различающиеся по химическому составу группы (табл. 5): магнезиальные (**шпинель** и **магнезиоферрит**: рис. 7, *e*), медно-цинковые (**ганит**, **франклинит**, **купрошпинель** и **термаэрогенит**: рис. 7, *a–e*) и хромшпинелиды (**хромит**, **цинкохромит**, **магнезиохромит**: рис. 7, *ж–и*). Наибольшее разнообразие шпинелидов выявлено в полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная (рис. 7, *a–з*), тогда как в ее нижней, более высокотемпературной зоне встречаются лишь шпинель и магнезиоферрит.

Шпинелиды образуют тонкие прерывистые корочки от светло-коричневого до тёмно-коричневого или железно-чёрного (магнезиоферрит) цвета на гематите, тенорите, йохиллерите, ангидрите, лангбейните, фторфлогопите, диопсиде и др. Кристаллы шпинелидов преимущественно октаэдрические (рис. 7, *a*), размером редко более 0.05 мм (до 0.5 мм у ромбододекаэдров магнезиоферрита).

Яркая особенность химического состава шпинелидов (табл. 2), которая не встречается у этих минералов из других геологических объектов – сильное обогащение медью: этот элемент выступает в качестве существенной примеси (целые мас. %), а иногда и в виде видообразующего компонента. Большинство исследованных образцов фумарольных шпинелидов содержит >1 мас. % CuO. Максимальное содержание этого компонента зафиксировано в купрошпинели (28.6 мас. % CuO = 0.816 а.ф. Cu) и термаэрогените (26.7 мас. % CuO = 0.687 а.ф. Cu). В других шпинелидах содержание примесной меди достигает (мас. % CuO, а.ф. Cu): ганит (21.4, 0.508), магнезиоферрит (14.7, 0.387), франклинит (13.0, 0.196), шпинель (10.9, 0.245), цинкохромит (10.1, 0.276), магнезиохромит (9.0, 0.227), хромит (5.9, 0.150). Из других халькофильных элементов в шпинелидах зафиксированы цинк (до 35.7 мас. % ZnO = 0.791 а.ф. Zn в ганите), и в целом типичный для этих оксидов, а в меньших количествах олово (до 2.0 мас. % SnO₂ = 0.030 а.ф. Sn в купрошпинели) и сурьма (до 0.4 мас. % Sb₂O₅ = 0.004 а.ф. Sb в магнезиоферрите). Схемы реализующихся в фумарольных шпинелидах изоморфных замещений с участием халькофильных компонентов представлены в табл. 5. Для хромшпинелидов стоит отметить стабильные примеси Ti (0.8–1.8 TiO₂) и V (0.1–0.3 мас. % V₂O₃), которые лишь спорадически встречаются в шпинелидах из других групп.

Для фумарольных шпинелидов характерен широкий изоморфизм между Cu–Zn–Mg и Al–Fe³⁺ (рис. 8). Наибольший интерес представляют твёрдые растворы с участием купрошпинели CuFe³⁺₂O₄ и нового, открытого нами минерала термаэрогенита CuAl₂O₄. Между купрошпинелью и магнезиоферритом установлена протяженная серия твёрдых растворов. В поле магнезиоферрита этот ряд составов практически полный – от безмедистого магнезиоферрита до состава, пограничного с купрошпинелью (данные для образцов из Арсенатной) или состава, попадающего уже в поле купрошпинели (отложения лавовых потоков ТТИ 2012-2013 гг: Sharygin et al., 2018).

В поле купрошпинели наблюдается разрыв, который, возможно, связан с нестабильностью кубической структуры этого минерала в связи с ян-теллеровским искажением Cu²⁺-центрированного октаэдра (Fregola et al., 2012; Druc et al., 2013; Shishin et al., 2013). Установлен ряд ганит–термаэрогенит, который непрерывен в области Ghn₇₅Tag₂₅–Ghn₃₅Tag₆₅, тогда как для синтетических шпинелей с общей формулой Zn_{1-x}Cu_xAl₂O₄ зафиксирован полный изоморфный ряд (Le Nestour et al., 2007). Ряд между термаэрогенитом и купрошпинелью имеет существенный разрыв в поле купрошпинели.

Тренды изменения химического состава Al- и Fe-доминантных фумарольных шпинелидов от ранних к поздним таковы (на примере фумаролы Арсенатная): Fe³⁺ → Al, Mg → (Zn, Cu) [переход от магнезиальных к цинковым и медным минералам] и более

выраженная $Zn \rightarrow Cu^{2+}$ (в группе медных и цинковых шпинелидов), что, предположительно, связано с понижением температуры (см. гл. 5).

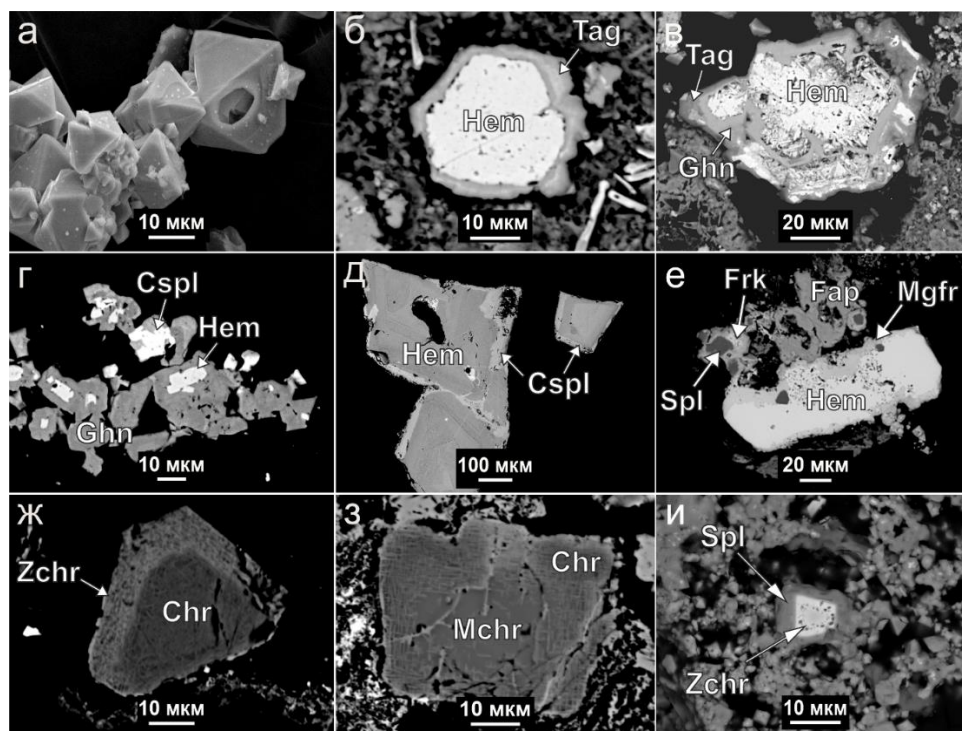


Рис. 7. Шпинелиды из толбачинских фумарол (а–з – Арсенатная, и – ЮФП горы 1004): а – сросток октаэдров термаэрогенита; б – кайма термаэрогенита (Tag) обрастает призматический кристалл гематита (Hem); в – сложный агрегат гематита и Al-доминантных медно-цинковых шпинелидов (Ghn – ганит); г – ганит и купрошпинель (Cspl) обрастают кристаллы гематита; д – купрошпинель замещает кристаллы Sn-содержащего гематита; е – франклинит (Frk) обрастает шпинель (Spl) в ассоциации с магнезиоферритом (Mgfr), гематитом и фторапатитом (Fap); ж–и – фумарольные хромшпинелиды: Zchr – цинкохромит, Chr – хромит, Mchr – магнезиохромит. а – изображение во вторичных электронах, б–и – в отражённых.

У хромшпинелидов состав двухвалентных катионов (A^{2+}) со временем меняется так: $Mg \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Zn$ (от магнезиохромита к цинкохромиту), а существенных изменений в составе B^{3+} не зафиксировано: вариации Al и Fe^{3+} в составе каждого из трёх хромшпинелидов сопоставимы.

3.5 Минералы группы псевдобрукита

В фумаролах Арсенатная и Ядовитая широко развит **псевдобрукит**, а изредка встречается богатый Fe **армолколит**. Псевдобрукит – самый распространённый собственный минерал Ti в толбачинских фумаролах. В полиминеральной зоне Арсенатной он образует разнообразные по морфологии кристаллы до 0.3 мм, их сростки, корки, присыпки. Псевдобрукит чаще всего ассоциирует с гематитом и санидином, а также с йохиллеритом, арканитом, рутилом, свабитом, касситеритом, тилазитом, шпинелью, вантгоффитом, сильвином и др.

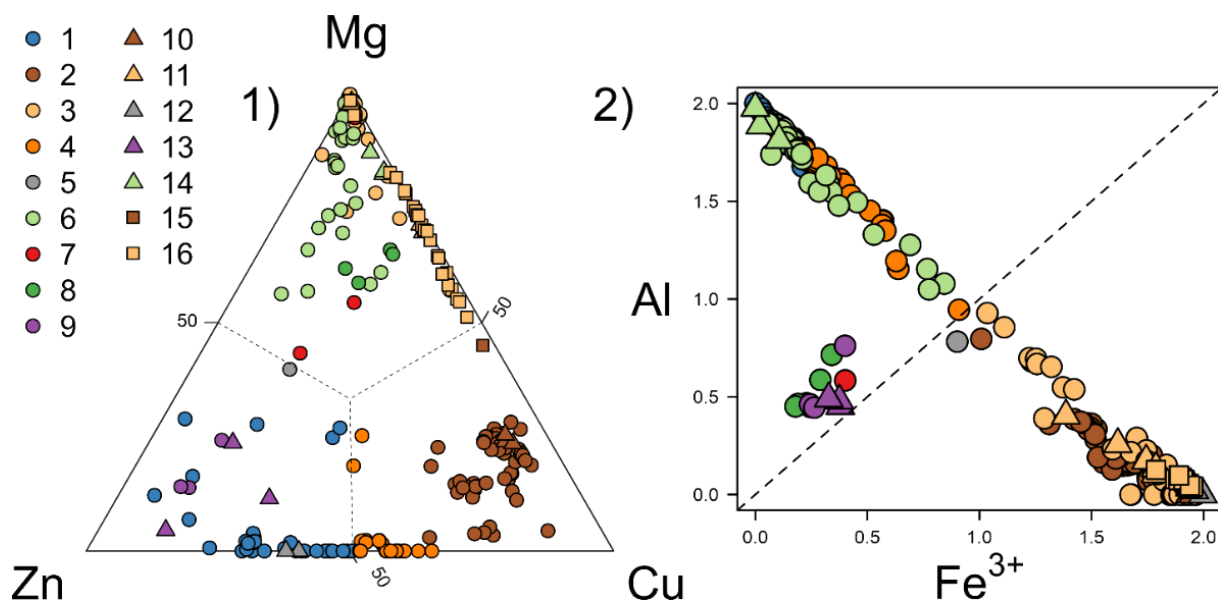


Рис. 8. Соотношения главных двухвалентных (1) и трёхвалентных (2, в а.ф.; не включая Cr) катионов в шпинелидах из толбачинских фумарол. Условные обозначения: фумарола Арсенатная (1 – ганит, 2 – купрошпинель, 3 – магнезиоферрит, 4 – термаэрогенит, 5 – франклинит, 6 – шпинель, 7 – магнезиохромит, 8 – хромит, 9 – цинкохромит); ЮФП г. 1004 (10 – купрошпинель, 11 – магнезиоферрит, 12 – франклинит, 13 – цинкохромит, 14 – шпинель), лавовый поток 2012–2013 г [15 – купрошпинель, 16 – магнезиоферрит: анализы взяты из работы (Sharygin et al., 2018)].

Химический состав псевдобрукита здесь характеризуется значимыми содержаниями следующих примесных компонентов: (1) армолколитового MgTi_2O_5 [до 9.1 мас. % MgO : собственно армолколит с эмпирической формулой $(\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}^{2+}_{0.038}\text{Fe}^{3+}_{0.874}\text{Al}_{0.054}\text{Ti}_{1.517}\text{Sn}_{0.013}\text{Zr}_{0.006})_{\Sigma 3}\text{O}_5$], (2) «ферропсевдобрукитового» $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ (не более 7 мас. % $\text{FeO} = 0.230$ а.ф. Fe) и (3) тиалитового Al_2TiO_5 (до 7.1 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.326$ а.ф. Al). Обогащение тиалитовым компонентом нехарактерно для минералов группы псевдобрукита из других постмагматических образований. В меньших количествах присутствуют примеси Mn, Sn, Cu, Zr, Sc, V, Cr. В толбачинском псевдобруките зафиксировано до 2 мас. % SnO_2 и CuO , причем эти компоненты иногда входят в него вместе (табл. 2 и 5). Интересна примесь Sc (до 0.3 мас. % $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 0.01$ а.ф. Sc), ранее отмечавшаяся для этого минерала только из отложений палеофумарол, связанных с риолитами Юты, США (Fron del, 1970).

Параметры ромбической элементарной ячейки фумарольного псевдобрукита, полученные на двух монокристаллах разного состава, таковы: $a = 9.96(5) / 9.99(6)$, $b = 9.67(6) / 9.73(4)$, $c = 3.78(4) / 3.753(16)$ Å, $V = 364(5) / 365(3)$ Å³.

Также исследованы общие особенности изоморфизма в минералах группы псевдобрукита и их типохимизм на материале 115 литературных и 88 оригинальных анализов (58 – толбачинский псевдобрукит, 30 – материал из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН и коллекции И.В. Пекова: см. текст диссертации).

3.6 Цинкит

Этот минерал без описания отмечался в фумаролах Арсенатная (Pekov et al., 2015) и Ядовитая (Siidra et al., 2018). В рамках настоящей работы впервые детально охарактеризован цинкит фумарольного генезиса – из полиминеральной зоны Арсенатной. Он образует белые или бесцветные сростки длиннопризматических,

игольчатых, реже таблитчатых кристаллов до 0.2 мм на афтиталите, галите, флинтеите и чубаровите. По составу фуमारольный цинкит отвечает идеальной формуле ZnO.

3.7 Минералы кремнезёма

Минералы кремнезёма в отложениях толбачинских фуमारол представлены тетрагональным кристобалитом¹ (α -модификация), моноклинной (МС) и ромбической (РО-10) полиморфными модификациями тридимита, а также опалом (КТ- и, реже, К-разновидностью), что установлено в ходе исследований при помощи комплекса методов (ИК- и КР-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа). Полнокристаллические **тридимит** и **кристобалит** зафиксированы только в высокотемпературных парагенезисах фуमारолы Арсенатная, тогда как **опал** является относительно низкотемпературным и распространён намного шире: КТ-опал слагает приповерхностные корки, образовавшиеся в ходе газовой-метасоматических изменений базальтового шлака, К-опал – результат гидратации вулканического стекла.

Тридимит и кристобалит по составу отвечают практически чистому SiO₂ и находятся в ассоциации с сильвином, санидином, йохиллеритом, фторфлогопитом, тилазитом, касситеритом, псевдобрукитом, берцелиитом и др. Тетрагональный кристобалит образует бесцветные или желтые сферолиты до 0.1 мм, пластинчатые кристаллы, корки со структурой типа "рыбьей чешуи" (результат $\beta \rightarrow \alpha$ полиморфного перехода: Frondel, 1962; Damby et al., 2014). Моноклинный тридимит образует массивные корки, сростки пластинчатых или игольчатых (до 0.1 мм в длину) кристаллов. Ромбический тридимит крайне редок и представлен таблитчатыми кристаллами до 40 мкм на санидине.

Находка ромбического тридимита является первой для толбачинских фуमारол, параметры ромбической элементарной ячейки этого минерала, по данным порошковой рентгенографии следующие: $a = 9.941(2)$, $b = 17.165(4)$, $c = 82.36(2)$ Å, $V = 14053(3)$ Å³.

3.8 Другие оксиды

В этой главе приведены краткие сведения о **тенорите**, который из толбачинских фуमारол хорошо изучен нашими предшественниками (Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2012, 2016; Серафимова и др., 1994; Sharygin, 2018; Вергасова и др., 2022) и потому автором специально не исследовался. Также дано первое описание фуमारольного **церианита-(Ce)**, отмеченного в незначительном количестве в отложениях палеофумарол ЮФП горы 1004 в тесной ассоциации с магнезиоферритом и гематитом. Он содержит небольшие примеси Y₂O₃ и UO₂ – 0.6 и 0.3 мас. % соответственно.

Глава 4. Общие особенности химического состава и типохимизм фуमारольных оксидов

В фуमारольных оксидах в качестве главных или существенных примесных компонентов зафиксированы литофильные, сидерофильные и халькофильные элементы. Литофильные и сидерофильные элементы обычно выступают видообразующими (Mg, Al, Ti, Fe, Cr), а халькофильные (Cu, Zn, Sn, Sb, Te) входят в виде значительных примесей. Именно последнее определяет яркую химическую специфику оксидной минерализации в фумаролах Толбачика (табл. 4 и 5).

¹ Обзор и классификацию кристаллических модификаций SiO₂ см. в монографии (Heaney et al., 2018).

Установлено, что в толбачинских фумарольных системах окислительного типа оксидная форма является главной формой концентрации не только для Fe (в форме гематита, что было известно и ранее), но и для Ti, Sn и Sb. Ведущим концентратором как железа, так и олова выступает гематит. Титан среди оксидов распределяется между гематитом (до 10.1 мас. % TiO_2), псевдобрукитом (до 54.7 мас. % TiO_2) и минералами группы рутила (максимальное зафиксированное содержание TiO_2 , мас. %: 93.6 – рутил, 31.4 – трипугиит, 22.6 – касситерит). Главный собственный минерал олова – касситерит, но и в других минералах группы рутила этот элемент встречен в существенной концентрации (макс. сод. SnO_2 , мас. %: 59.0 – рутил, 11.7 – трипугиит), однако по общей значимости как носители олова эти минералы уступают намного более распространенному здесь Sn-содержащему гематиту. В минералах групп псевдобрукита и шпинели примесь олова не превышает 2 мас. % SnO_2 , и мы не рассматриваем их в качестве значимых концентраторов этого элемента. Сурьма концентрируется преимущественно в минералах группы рутила (макс. сод. Sb_2O_5 , мас. %: 52.5 – трипугиит, 21.3 – рутил, 9.3 – касситерит), в меньшей степени – в гематите (до 2.6 мас. % Sb_2O_5). Других собственных минералов Sb, кроме трипугиита, в фумаролах Толбачика не найдено.

Таким образом, примеси Cu, Sn и Sb являются типоморфными для фумарольных оксидных минералов, представленных преимущественно оксидами Fe, Mg, Al, Ti. Для гематита все три этих элемента являются характерными примесями, для шпинелидов – только Cu из них, для касситерита – Sb, а для рутила – Sn и Sb. Для фумарольного псевдобрукита характерно присутствие, пусть и в относительно небольшом количестве, примесей Cu и Sn.

Глава 5. Об условиях образования оксидных минералов в фумарольных отложениях Толбачика

Богатая и разнообразная оксидная минерализация толбачинских фумарол и «рудная» специфика химического состава большей части оксидов есть результат сочетания нескольких факторов: 1) высокой температуры, 2) низкого, по сути, атмосферного, давления, 3) очень высокого значения фугитивности кислорода, 4) насыщенности "рудными" элементами вулканического газа. Последний параметр главным образом и определяет минералого-геохимическую уникальность толбачинских фумарольных систем (Меняйлов и др., 1980; Набоко, Главатских, 1983; Большое..., 1984; Толбачинское..., 2017; Пеков и др., 2020а).

Распределение оксидной минерализации в фумаролах Толбачика неравномерно. Лучше всего оно изучено на примере вертикального разреза фумаролы Арсенатная (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020b; Булах и др., 2023а,б; настоящая работа). По нашему мнению, зональное распределение минеральных инкрустаций в Арсенатной обусловлено в первую очередь температурой и ее градиентом. Значительная часть исследованных оксидов образовалась в открытых полостях путём десублимации (в т.ч. с привлечением вещества стенок фумарольных камер), а Cu-Zn-содержащие хромшпинелиды являются продуктами газовой-метасоматического изменения первичных хромовых шпинелидов микроксенолитов ультраосновного состава. Эксгаляционные оксиды распространены по разрезу от относительно низкотемпературной зоны безводных сульфатов (250–450 °С) вглубь до наиболее высокотемпературной ангидритовой (650–850 °С) зоны, тогда как корки КТ-опала развиты только в приповерхностной, самой низкотемпературной зоне (< 300 °С). В наиболее высокотемпературных зонах фумаролы присутствуют лишь не содержащие примесей

халькофильных элементов разновидности гематита и магнетиоферрита. Касситерит является самым высокотемпературным оксидом с видообразующим халькофильным элементом: он в изобилии развит в зоне, переходной от ангидритовой к полиминеральной. Наибольшее разнообразие оксидных минералов, в т.ч. их химических разновидностей, богатых всеми перечисленными выше халькофильными элементами, наблюдается в промежуточной по температуре полиминеральной зоне (400–700 °С) фумаролы Арсенатная. Только здесь концентрируются и богатые Ti и Al минералы класса оксидов, что может указывать на более активный, чем считалось ранее, перенос этих элементов в газовой фазе.

Выявлена общая закономерность изменения состава ведущих и характерных примесных компонентов в оксидах от наиболее высокотемпературной зоны к более низкотемпературным: Fe + Mg (ангидритовая зона, 650–850 °С) → Fe + Sn (зона арсенатов группы аллюодита, 500–700 °С) → Fe + Cu + Sn + Al + Ti + Si + Zn + Sb + Te (полиминеральная зона, 400–700 °С) → Cu + Fe (зона безводных сульфатов, 250–450 °С) → Si (опал) + Fe (зона опализации базальтового шлака, < 300 °С).

Находки мартита и реликтов магнетита в нем четко указывают на эволюцию окислительно-восстановительного режима минералообразования в толбачинских фумаролах: в начале своего развития минералообразующая система была более восстановительной, нежели на стадиях, когда сформировалось главное разнообразие минералов, наблюдаемых сегодня.

Глава 6. Основные результаты и выводы

В этой главе представлены основные результаты и выводы, полученные в ходе исследования 23 минералов класса оксидов в отложениях как активных, так и потухших фумарол Толбачика (см. Введение и табл. 1 и 5).

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендуемых АК МГУ

1. Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Viggasina M.F., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Minerals. 2018b. Vol. 8. N 11. Paper 498. DOI: [10.3390/min8110498](https://doi.org/10.3390/min8110498) [Impact Factor 2.700] Доля участия 0.4
2. **Сандалов Ф.Д.**, Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. 2019. Т. 53. Вып. 3. С. 60–70. DOI: [10.25993/FM.2019.53.54587](https://doi.org/10.25993/FM.2019.53.54587) [RINC 0.200] Доля участия 0.7
3. Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., **Сандалов Ф.Д.**, Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020а. Т. 61. Вып. 5–6. С. 826–843. DOI: [10.15372/GiG2019167](https://doi.org/10.15372/GiG2019167) [RINC 1.066] Доля участия 0.2

4. **Сандалов Ф.Д.**, Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Япаскерт В.О., Агаханов А.А., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н. Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высокотитанистые разновидности трипугиита и касситерита из возгонов активных fumarol вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // Записки Российского минералогического общества. 2020. Ч. 149. Вып. 2. С. 22–41. DOI: [10.31857/S0869605520020070](https://doi.org/10.31857/S0869605520020070) [RINC 0.408] Доля участия 0.7
5. **Сандалов Ф.Д.**, Щипалкина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Крестобалит и тридимит из отложений fumarолы Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) // Вестник Московского университета. 2021в. Серия 4: геология. Вып. 2. С. 87–96. DOI: [10.33623/0579-9406-2021-2-87-96](https://doi.org/10.33623/0579-9406-2021-2-87-96) [RINC 0.376] Доля участия 0.7
6. **Сандалов Ф.Д.**, Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Ксенофонов Д.А., Жегунов П.С. Псевдобрукит из активных fumarол вулканического массива Толбачик (Камчатка). Состав и типохимизм минералов группы псевдобрукита // Записки Российского минералогического общества. 2023а. Ч. 152. Вып. 2. С. 31–59. DOI: [10.31857/S0869605523020065](https://doi.org/10.31857/S0869605523020065) [RINC 0.408] Доля участия 0.7
7. Shchipalkina N.V., Vereshchagin O.S., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Koshlyakova N.N., Shilovskikh V.V., Pankin D.V., Britvin S.N., **Sandalov F.D.**, Sidorov E.G. Ryabchikovite, $\text{CuMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, a new pyroxene group mineral, and some genetic features of natural anhydrous copper silicates // American Mineralogist. 2023. Vol. 108. N 7. P. 1399–1408. DOI: [10.2138/am-2022-8620](https://doi.org/10.2138/am-2022-8620) [Impact Factor 3.500] Доля участия 0.1
8. **Сандалов Ф.Д.**, Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Латышев А.В., Жегунов П.С. Эксгалационный гематит из fumarол вулкана Толбачик (Камчатка): типохимизм, морфогенетические особенности и взаимоотношения с другими минералами // Записки Российского минералогического общества. 2023б. Ч. 152. Вып. 4. С. 16–46. DOI: [10.31857/S0869605523040081](https://doi.org/10.31857/S0869605523040081) [RINC 0.408] Доля участия 0.7

Статья в сборнике

Pekov I.V., Turchkova, A.G., Yapaskurt V.O., **Sandalov F.D.**, Sidorov E.G. Tellurium-bearing minerals in fumarole sublimates of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // Минеральное разнообразие: исследование и сохранение. София: Национальный музей "Земля и люди". 2020. Т. 10. С. 63–67.

Тезисы докладов

1. **Сандалов Ф.Д.**, Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит в fumarольных эксгалациях вулкана Толбачик (Камчатка) // Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества – 200 лет РМО. СПб. 2017. Т. 2. С. 316.
2. 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. Вулканические эксгалационные системы окислительного типа – минералогический и геохимический уникум // Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов (Тезисы докладов Международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика В.С. Соболева). Новосибирск: СО РАН. 2018. Т. 1. С. 49.

3. **Сандалов Ф.Д.**, Пеков И.В. Рутил и трипугиит в эксгаляциях активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка) // *Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2018*. М.: МАКС Пресс. 2018. [Электронный ресурс <https://clck.ru/35R7A2>]
4. **Sandalov F.D.**, Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Rutile as a concentrator of antimony in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // *XXXV International Conference Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits (ICEMRSM-D-35)*. Moscow: GEOKHI RAS. 2018. P. 263–264.
5. Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Щипалкина Н.В., Кошлякова Н.Н., **Сандалов Ф.Д.**, Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные поля вулкана Толбачик на Камчатке – минералогический объект мирового значения // *Материалы научной конференции "Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра"*. СПб.: СПбГУ. С. 145–146.
6. **Сандалов Ф.Д.**, Пеков И.В. Специфические химические и онтогенетические особенности гематита в фумаролах вулкана Толбачик (Камчатка) // *Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2019*. М.: МАКС Пресс. 2019. [Электронный ресурс <https://clck.ru/35R6Wd>]
7. Pekov I.V., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., **Sandalov F.D.**, Britvin S.N., Siidra O.I., Yapaskurt V.O., Varlamov D.A., Turchkova A.G. Mineral crystal chemistry of titanium: new data // *XXXVI International Conference Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits*. Moscow: GEOKHI RAS. 2019. P. 224–227.
8. **Sandalov F.D.**, Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Silica minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // *XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals*. Apatity: KSC RAS. 2019. P. 91.
9. Pekov I.V., Turchkova A.G., Yapaskurt V.O., **Sandalov F.D.**, Sidorov E.G. Tellurium-bearing minerals in fumarole sublimates of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // *Materials of the X International Symposium "Mineral Diversity: Research and Preservation"*. Sofia. 2019. Vol. 1. P. 26.
10. Pekov I., Zubkova N., Koshlyakova N., Shchipalkina N., **Sandalov F.**, Bulakh M., Turchkova A., Agakhanov A., Sidorov E. Tolbachik volcano at Kamchatka – the present world record-holder in new minerals // *3rd European Mineralogical Conference EMC 2020, Book of Abstracts*. Cracow. 2020. P. 300.
11. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., **Сандалов Ф.Д.**, Булах М.О., Агаханов А.А., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные минералообразующие системы вулкана Толбачик на Камчатке – уникальная природная лаборатория // *Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Динамика и взаимодействие геосфер Земли"*. Томск: ЦНТИ. 2021. Т. 1. С. 322–324.
12. **Сандалов Ф.Д.**, Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Минералы группы гематита в фумарольных отложениях вулкана Толбачик (Камчатка, Россия): новые данные // *XIII Съезд Российского минералогического общества: "Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы развития минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья"* и Фёдоровская сессия. СПб: ЛЕМА. 2021а. Т. 2. С. 219–220.
13. **Сандалов Ф.Д.**, Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Цинкит из отложений фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка // *Сборник тезисов докладов Геологического международного студенческого саммита*. СПб.: ВВМ. 2021б. С. 83–86.

14. **Сандалов Ф.Д.**, Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Жегунов П.С. Медные, цинковые и Sn-содержащие оксиды группы шпинели в отложениях палеофумарол Южного поля горы 1004 (вулканический комплекс Толбачик, Камчатка) // XI Российская молодежная научно-практическая школа "Новое в познании процессов рудообразования". М.: ИГЕМ РАН. 2022. С. 230–233.
15. **Сандалов Ф.Д.**, Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Латышев А. В., Кутырев А.В. Оксиды железа в отложениях фумарол вулкана Толбачик (Камчатка) как индикаторы эволюции окислительно-восстановительного режима в ходе эксгаляционного минералообразования // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022. М.: МАКС Пресс. 2022. [Электронный ресурс <https://clck.ru/35R6bQ>]
16. **Сандалов Ф.Д.** Оксидные минералы – концентраторы халькофильных элементов в окислительных фумаролах вулкана Толбачик, Камчатка // Металлогения древних и современных океанов-2023. Минералогия и геохимия рудных месторождений: от теории к практике. Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ Уро РАН. 2023. С. 24–27.