

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Булах Мария Олеговна**

**АПОБАЗАЛЬТОВЫЕ ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ  
И СОПРЯЖЕННАЯ С НИМИ ЭКСГАЛЯЦИОННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ  
В ФУМАРОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА  
(НА ПРИМЕРЕ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА)**

Специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография.  
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
член-корреспондент РАН, профессор,  
доктор геолого-минералогических наук  
Пеков Игорь Викторович

**МОСКВА-2023**

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. Общие сведения о наземных вулканических фумаролах и характеристика эксгаляционных систем вулкана Толбачик (литературные данные)</b> .....	<b>15</b>
1.1 Минералообразование в вулканических фумаролах.....	15
1.2 Фумарольные системы восстановительного и окислительного типов: сравнительная характеристика .....	17
1.3 Фумаролы окислительного типа на вулканах Везувий, Колима, Изалько и Безымянный.....	19
1.4 Вулкан Толбачик и его фумарольные поля .....	23
1.4.1 Геологическое положение и строение Толбачинского вулканического комплекса.....	24
1.4.2 Петрологическая характеристика продуктов извержений .....	26
1.4.3 Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ) 1975-76 гг.....	27
1.4.4 Фумарольные поля конусов БТТИ .....	28
1.4.5 Состав фумарольных газов БТТИ .....	39
1.4.6 Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН 2012-13 гг (ТТИ).....	40
1.4.7 Палеофумаролы Толбачинского дола. ....	42
1.4.8 История минералогического исследования фумарол вулкана Толбачик .....	43
1.5 Особенности переноса вещества в вулканическом газе .....	44
<b>ГЛАВА 2. Материал и методы исследования</b> .....	<b>46</b>
2.1 Материал .....	46
2.2 Методы исследования.....	46
<b>ГЛАВА 3. Сульфаты группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик</b> .....	<b>49</b>
3.1 Сульфаты группы лангбейнита.....	49
3.1.1 Общие сведения о минералах группы лангбейнита и синтетических лангбейнитоподобных соединениях (литературные данные).....	49
3.1.2 Минералы группы лангбейнита из фумарол вулкана Толбачик.....	55
3.1.3 Особенности эксгаляционных сульфатов группы лангбейнита: обсуждение.....	75
3.2 Вантгоффит.....	81
3.2.1 Общие сведения о вантгоффите (литературные данные).....	81
3.2.2 Вантгоффит в фумарольных эксгаляциях вулкана Толбачик.....	82
3.2.3 Особенности эксгаляционного вантгоффита: обсуждение результатов.....	86
<b>ГЛАВА 4. Магнезиальная боратная минерализация в фумаролах вулкана Толбачик</b> .....	<b>88</b>
4.1 Флюоборит.....	88
4.1.1 Общие сведения о минералах ряда флюоборит-гидроксилборит (литературные данные).....	88
4.1.2 Флюоборит из эксгаляций фумаролы Арсенатной .....	91
4.1.3 Особенности эксгаляционного флюоборита: обсуждение результатов.....	94

4.2. Людвигит и юаньфулит .....	96
4.2.1 Общие сведения о минералах групп людвигита и варвикита (литературные данные) .....	96
4.2.2 Людвигит и юаньфулит в эксгальциях фумаролы Арсенатной.....	98
4.2.3 Особенности эксгальционных людвигита и юаньфулиита: обсуждение результатов ....	105
4.3 Специфика борной минерализации в высокотемпературных фумаролах окислительного типа .....	109
<b>ГЛАВА 5. Анобазальтовые газовые метасоматиты и сопряженные с ними эксгальционные инкrustации фумарол Второго конуса СП БТТИ .....</b>	<b>110</b>
5.1 Минералогические и петрографические особенности базальтов .....	110
5.2 Продукты окислительного распада магматического оливина .....	115
5.3 Газовые метасоматиты и минеральные ассоциации сопряженных с ними эксгальционных инкrustаций фумаролы Арсенатной .....	122
5.3.1 Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты .....	122
5.3.2 Минералогия инкrustаций, пространственно приуроченных к диопсид-эссенеитовым газовым метасоматитам.....	131
5.3.3 Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты .....	139
5.3.4 Минералогия инкrustаций, пространственно приуроченных к гаюин-диопсидовым газовым метасоматитам.....	143
5.3.5 Анортоклазовые/ Na-санидиновые газовые метасоматиты .....	148
5.3.6 Минералогия инкrustаций, пространственно сопряженных с анортоклазовыми / Na-санидиновыми газовыми метасоматитами .....	153
5.3.7 Санидиновые газовые метасоматиты .....	155
5.3.8 Санидин-фторфлогопитовые / фторфлогопитовые газовые метасоматиты .....	162
5.3.9 Продукты метасоматического изменения оливина в санидиновых и санидин-фторфлогопитовых газовых метасоматитах .....	167
5.3.10 Минералогия инкrustаций, пространственно сопряженных с санидиновыми и санидин-фторфлогопитовыми газовыми метасоматитами.....	172
5.3.11 Высококремнистые газовые метасоматиты.....	186
5.4 Изменение базальта на поверхности Главного фумарольного поля .....	188
5.5 Газовые метасоматиты и инкrustации других фумарол .....	190
5.5.1 Фумарола Ядовитая .....	190
5.5.2 Фумарола Пятно .....	193
5.5.3 Безымянная фумарола.....	194
5.5.4 Фумарола Главная Теноритовая .....	196
<b>ГЛАВА 6. Газовые метасоматиты других фумарольных полей вулкана Толбачик .....</b>	<b>197</b>
6.1 Газовые метасоматиты активных фумарольных полей Первого конуса Северного прорыва БТТИ.....	197
6.2 Газовые метасоматиты активных фумарольных полей конуса им. С.И. Набоко.....	202
6.3 Газовые метасоматиты палеофумарольных полей конуса Высота 1004 (г. 1004) .....	206
6.3.1 Особенности базальта г. 1004 .....	206

6.3.2 Южное палеофумарольное поле.....	206
6.3.3 Западное палеофумарольное поле.....	220
6.3.4 Юго-Западное палеофумарольное поле.....	224
6.4 Газовые метасоматиты палеофумарольного поля конуса извержения 1941 года.....	227
<b>ГЛАВА 7. Газово-метасоматические процессы в фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик: обсуждение результатов.....</b>	<b>228</b>
7.1 Окислительный распад магматического оливина: оценка температур и фугитивности кислорода в эксгальационной системе.....	228
7.2 Газовые метасоматиты фумаролы Арсенатной.....	234
7.2.1 Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты.....	235
7.2.2 Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты.....	240
7.2.3 Анортотлазовые / Na-санидиновые газовые метасоматиты.....	241
7.2.4 Санидиновые газовые метасоматиты.....	242
7.2.5 Санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты.....	244
7.2.6 Высококремнистые газовые метасоматиты.....	246
7.3 О температурах образования газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной.....	246
7.4 Химический и кристаллохимический аспекты минералогии высокотемпературных газовых метасоматитов.....	251
7.5 Особенности эксгальационной минералогии различных элементов, связанные с составом фумарольного газа.....	256
7.6 Предполагаемые условия формирования фторфлогопитовых газовых метасоматитов.....	259
7.7 Газово-метасоматические процессы в древней эксгальационной системе горы 1004.....	260
7.8 Приповерхностные газовые метасоматиты.....	263
7.9 Процессы и продукты изменения эффузивных пород в фумаролах других вулканов.....	264
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>267</b>
<b>Список литературных источников.....</b>	<b>270</b>
Приложение 1. Минералы фумарольных эксгальаций вулкана Толбачик.....	295
Приложение 2. Описания изученных образцов.....	302
Приложение 3. Химические составы минералов и стекла.....	332
Приложение 4. Рентгенографические данные.....	372
Приложение 5. Данные диагностики минералов методом КР-спектроскопии.....	376

## **ВВЕДЕНИЕ**

### *Актуальность темы исследования*

Минералообразование в наземных вулканических фумаролах характеризуется своеобразными условиями, уникальными для природных систем – сочетанием высоких температур (до 1000°C), низкого (атмосферного) давления, специфической геохимии и газового транспорта вещества. Особый минералогический и геохимический интерес представляют фумарольные системы, эксгаляции которых обогащены «рудными» компонентами – редкими и малыми элементами, в первую очередь – халькофильными. Для современных вулканов типичны фумаролы восстановительного типа, где агентом минералообразования является глубинный вулканический газ, богатый водяным паром, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, HF, но не свободным кислородом; возникающая здесь «рудная» минерализация в основном представлена сульфидами, сульфосолями и галогенидами (Bernard, Le Guern, 1986; Korzhinsky et al., 1996; Symonds et al., 1993; Africano, Bernard, 2000; Africano et al., 2002, 2003; Зеленский, 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005; Чаплыгин, 2009; Campostrini et al., 2011; Balić-Žunić et al., 2016). Совершенно иной минералогический тип наземных вулканогенно-эксгаляционных систем – фумаролы окислительного типа, где главной составляющей фумарольного газа является атмосферный воздух, смешанный с подчиненным количеством вулканического газа. Высокие температуры и низкое давление в таких фумаролах сочетаются с очень высоким окислительным потенциалом, характерным более для зон гипергенеза, нежели чем для эндогенных обстановок, вследствие чего здесь развиты почти исключительно кислородные и галогидные соединения, в т.ч. меди, свинца, ванадия (Набоко, Главатских, 1983; Большое..., 1984; Hughes, Stoiber, 1985; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Taran et al., 2000, 2001; Rekov et al., 2018a,b; Пеков и др., 2020). Несмотря на минералогическую и геохимическую уникальность, фумарольные системы этого типа изучены слабее по сравнению с восстановительными. Эталонным для наземных вулканогенно-эксгаляционных систем окислительного типа объектом можно считать фумарольные поля вулкана Толбачик на Камчатке, где эксгаляции существенно обогащены Cu, Zn, Pb, Sn, V, As, Se, Sb, Tl, Mo, W, Au, Cs, B и рядом других элементов (Пеков и др., 2020). Толбачинские фумарольные системы характеризуются широчайшим минеральным разнообразием: на сегодня в них достоверно установлено более 300 минеральных видов, среди которых почти полторы сотни впервые здесь открыты.

Однако, при детальной изученности отдельных минеральных видов и групп генетическая минералогия фумарольных систем как Толбачика, так и других похожих

объектов, разработана явно недостаточно. Так, требуют исследования вопросы, связанные с источниками вещества, механизмами мобилизации, переноса, фракционирования и концентрирования разных химических элементов в этих системах, весьма слабо изучены процессы и продукты газового метасоматоза. Между тем, активные фумаролы – своеобразная «природная лаборатория», где минералообразующие процессы можно исследовать *in situ*, а полученные результаты будут полезны для лучшего понимания некоторых техносферных процессов, протекающих в сходных условиях.

Одним из важнейших в геохимическом и минералого-генетическом аспектах элементов в фумарольных системах является магний. Он имеет очень низкую летучесть даже в высокотемпературном вулканическом газе (Symonds, Reed, 1993; Taran et al., 1995, 2001; Чураков и др., 2000; Zelenski et al., 2013, 2014) и обычно не образует собственных сублимационных фаз в экспериментах по кристаллизации возгонов из фумарольного газа *in situ* в кварцевых трубках (см.: Bernard, Le Guern, 1986; Symonds et al., 1987, 1992; Taran et al., 2000, 2001; Africano et al., 2002, 2003). Однако в толбачинских фумаролах минералы магния разнообразны и дают обильные скопления, нередко выступая главными компонентами эксгальционных инкrustаций. Представлены они в основном силикатами, сульфатами, арсенатами, боратами. Минералогические и кристаллохимические данные опубликованы для большинства магнезиальных силикатов (Shchipalkina et al., 2019b, 2020b; Щипалкина, 2020) и арсенатов (Pekov et al., 2018a; Кошлякова, 2019) из этого объекта, тогда как минералогия фумарольных сульфатов и боратов Mg (за исключением новых минералов) практически не изучалась.

Всё это обуславливает актуальность настоящей работы, в которой, с одной стороны, охарактеризована сульфатная и боратная магнезиальная минерализация в фумаролах Толбачика, а с другой – впервые выполнено исследование апобазальтовых газовых метасоматитов силикатного состава и сделана, с опорой на минералогические данные, сделана попытка реконструкции условий и механизмов газового метасоматоза в фумарольных системах окислительного типа.

Терминологические замечания. Для обозначения любых продуктов минералообразования в фумарольной камере, возникших при участии горячего газа, в отечественной научной литературе обычно используют термины *возгоны*, *сублиматы* или *эксгальциии*. В зарубежных работах терминология несколько иная: термин *sublimates* принято применять только к минералам, кристаллизовавшимся непосредственно из компонентов вулканического газа путем конденсации (десублимации); для обозначения

же в целом продуктов фумарольной деятельности используют более широкое понятие *инкрустации* (*incrustations / encrustations*), которое включает в т.ч. минералы, образовавшиеся с вовлечением вещества вмещающей камеру породы. Четкого разграничения между минеральными агрегатами, возникшими путем замещения вулканической породы (в нашей терминологии, газовой метасоматическими образованиями), и теми, что сформировались в свободном пространстве, в зарубежных работах, как правило, не делается. Здесь мы будем называть *инкрустациями* только продукты кристаллизации в свободном пространстве фумарольных камер.

Термины *газовый метасоматоз* и *газовые метасоматиты* используются в настоящей работе в том понимании, как это предложено в книге С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983). Под *газовым метасоматозом* подразумевается процесс изменения химического и минерального состава горной породы, происходящий только в ее объеме в результате реакционных взаимодействий между компонентами исходной породы и фумарольным газом при атмосферном (или близком к нему) давлении; *газовые метасоматиты* – продукты этого процесса, т.е. минеральные агрегаты, непосредственно заместившие исходную породу. Термин «*газовые метасоматиты*», таким образом, противопоставляется в аспекте механизма формирования термину «*инкрустации*».

**Цели работы:** (а) характеристика высокотемпературной магнезиальной сульфатной и боратной минерализации фумарольного генезиса; (б) характеристика апобазальтовых газовых метасоматитов, возникающих в фумарольных системах окислительного типа, и разработка их генетической минералогии (на примере вулкана Толбачик на Камчатке).

**Конкретные задачи работы:**

❖ Формирование представительной рабочей коллекции, минералогическое и петрографическое описание и типизация апобазальтовых газовых метасоматитов из современных (активных) и древних фумарол Толбачинского дола.

❖ Детальное исследование характера и продуктов изменения оливина базальтов в ходе газового метасоматоза в фумаролах окислительного типа, реконструкция процессов этого изменения.

❖ Получение представительных данных по химическому составу минералов газовых метасоматитов разных типов, выявление типоморфных минеральных ассоциаций и установление вероятных химических механизмов (реакций), приводящих к их

возникновению, сравнительный анализ вещественного состава газовых метасоматитов и сопряженных с ними эксгальационных инкрустаций.

❖ Оценка физико-химических условий преобразования базальтов при формировании различных типов газовых метасоматитов и сопряженных с ними инкрустаций, выявление общих закономерностей минералогенеза при газовой метасоматическом процессе.

❖ Минералогическая и кристаллохимическая характеристика щелочно-магнезиальных сульфатов (группа лангбейнита, вантгоффит), магнезиальных и железно-магнезиальных боратов (флюоборит, людвигит, юаньфулиит) из фумарольных эксгальаций Толбачика.

### ***Фактический материал, методы исследования и личный вклад автора***

В ходе работы с разной степенью детальности изучено 315 образцов, собранных исследовательским коллективом под руководством И.В. Пекова на активных и потухших фумаролах Толбачинского дола (Камчатка). Автор принимала участие в этих полевых работах в течение двух сезонов – в 2021 и 2022 гг, когда и была собрана значительная доля каменного материала, изученного при подготовке настоящей работы. Часть образцов была предоставлена научным руководителем из сборов 2012–2018 гг. Камеральная обработка и документирование всех материалов рабочей коллекции выполнены автором.

Лабораторные исследования проводились методами *оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии), монокристаллической и порошковой рентгенографии*. Электронно-микроскопическое изучение образцов и получение количественных данных по химическому составу осуществлялись при участии автора в Лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии Геологического факультета МГУ с помощью сканирующих электронных микроскопов *JEOL JSM-6480LV* и *Superprobe JXA-8230*, оснащенных энерго-дисперсионными и волновыми спектрометрами (аналитик Н.Н. Кошлякова). Для этих видов исследований было изготовлено 100 полированных препаратов (шашек) на основе эпоксидной смолы и 8 прозрачно-полированных шлифов. Пробоподготовка и изготовление полированных препаратов проводились непосредственно автором. В процессе работы получено свыше 1200 количественных электронно-зондовых анализов и более 700 СЭМ-фотографий в отраженных и вторичных электронах. Рамановская спектроскопия применялась как для идентификации минералов



(в т.ч. для определения полиморфных модификаций и выделения составляющих тонких полиминеральных агрегатов), так и с целью изучения кристаллохимических особенностей сульфатов и боратов. Съемка спектров КРС (всего их получено более сотни) выполнена автором на спектрометре *EnSpectr R532* на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ. Рентгенографическое изучение монокристаллов проведено на дифрактометре *XCaliburS CCD* на  $MoK\alpha$ -излучении на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ, а исследования методом порошковой рентгенографии осуществлялись на дифрактометре *Rigaku R-AXIS Rapid II* с использованием  $CoK\alpha$ -излучения в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ (аналитик И.В. Пеков). Обработка всех результатов аналитических исследований, их интерпретация и обсуждение выполнены автором.

### ***Научная новизна***

Впервые систематически изучены продукты апобазальтового газового метасоматоза в вулканических фумаролах окислительного типа. На материале из фумарольных систем вулкана Толбачик выявлены и охарактеризованы пять ранее неизвестных типов высокотемпературных ( $>450^{\circ}C$ ) газовых метасоматитов: (1) диопсид-эссенеитовые, (2) гаюин-диопсидовые, (3) анортотлазовые / Na-санидиновые, (4) санидиновые и (5) санидин-фторфлогопитовые / фторфлогопитовые. Показано, что они закономерно сменяют друг друга в вертикальном разрезе фумарольной системы по мере снижения температуры газа. Впервые систематически исследованы процессы изменения оливина разного состава в условиях фумарольной системы, реконструированы механизмы его окислительного распада и образования по нему псевдоморфоз разных типов (в т.ч. ранее неизвестных в природе – существенно эгирин-авгитовых, сложенных фтормагнезиальными слюдами, кристобалитовых), показана связь характера изменения оливина с его железистостью и с внешними условиями. Получен большой объем новых данных по химическому составу фумарольных силикатов. Впервые в фумарольных системах Толбачика установлены и изучены куспидин, оксифлогопит, фтортетраферрифлогопит, минералы группы гумита и «магнезиальный лайхунит». Реконструированы механизмы преобразования базальта и его отдельных компонентов под воздействием обогащенного свободным кислородом горячего газа. Выявлена связь составов газовых метасоматитов и сопутствующих им фумарольных инкрустаций, на основании чего качественно оценена относительная подвижность различных компонентов в этой системе.

Впервые систематически исследованы сульфаты группы лангбейнита и вантгоффит фумарольного генезиса. Показано, что, в отличие от своих химически почти чистых аналогов из эвапоритов, эксгалационные лангбейнит и вантгоффит характеризуются широким катионным изоморфизмом, особенно в части замещения Mg на другие двухвалентные катионы. При участии автора изучен ранее неизвестный в природе ромбический диморф кальциолангбейнита – кальциолангбейнит-О. Автором детально охарактеризована серия природных твердых растворов между лангбейнитом и кальциолангбейнитом; установлено, что полиморфный переход от кубической модификации кальциолангбейнита, стабилизированной при комнатной температуре примесью Mg, к устойчивой при нормальных условиях ромбической модификации происходит при снижении содержания минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  до 5–10 мол.%; впервые описаны явления распада в высокомагнезиальном кальциолангбейните. Выявлены новые разновидности лангбейнита и вантгоффита, обогащенные халькофильными элементами: лангбейнит, содержащий в сумме до 30 мол. % миналов  $K_2Zn_2(SO_4)_3$  и  $K_2Cu_2(SO_4)_3$ , и вантгоффит, в котором суммарное содержание компонентов  $Na_6Cu(SO_4)_4$  и  $Na_6Zn(SO_4)_4$  достигает 20 мол. %.

Охарактеризованы флюоборит, людвигит и юаньфулиит нового для этих боратов генетического типа – фумарольного. Установлено, что флюоборит здесь представлен практически конечным фтористым членом, ранее в природе достоверно не известным. Зафиксированы разновидности обогащенного марганцем людвигита, в которой доля минала фредрикссонита  $Mg_2Mn^{3+}(BO_3)O_2$  составляет 29 мол.%, и новая Sn-содержащая разновидность юаньфулиита. Показано, что для высокотемпературных фумарольных систем Толбачика характерна магнезиально-боратная минерализация, участками достаточно богатая, и все минералы бора здесь – это бораты с изолированными треугольными группами  $BO_3^{3-}$  и дополнительными анионами  $O^{2-}$ , F или Cl.

### ***Практическая и теоретическая значимость***

Установление и характеристика ранее неизвестных типов метасоматитов и выявление механизмов их формирования расширяют представления о геохимии постмагматических процессов. Результаты работы могут быть полезны при палеорекострукциях на древних вулканических комплексах. Полученные минералогогенетические данные значимы и для лучшего понимания процессов, происходящих в искусственных и техногенных системах, близких по физико-химическим параметрам к вулканическим фумаролам окислительного типа, например, в металлургических печах,

шлакоотвалах, горящих отвалах угледобывающих предприятий, при высокотемпературном лабораторном синтезе различных соединений с участием газовой фазы. Проведенные исследования вносят вклад в расширение представлений об изоморфизме в системах магниевых сульфатов и боратов.

### *Защищаемые положения*

1. Важными концентраторами магния в fumarолевых системах вулкана Толбачик являются щелочно-магниевые сульфаты – минералы группы лангбейнита и вантгоффит. Для этих сульфатов fumarолевого генезиса характерен широкий изоморфизм, в первую очередь, в части двухвалентных катионов: Mg замещается на Zn и Cu до 30 ат. % в лангбейните  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  и до 20 ат. % в вантгоффите  $Na_6Mg(SO_4)_4$ ; лангбейнит образует протяженный ряд твердых растворов с кальциолангбейнитом, вплоть до безмагниевых конечных членов  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ . Разрыв в изоморфном ряду между лангбейнитом и кубическим кальциолангбейнитом (кальциолангбейнитом-С), зафиксированный в диапазоне составов  $K_2(Mg_{1.6-1.0}Ca_{0.4-1.0})(SO_4)_3$ , обусловлен разницей в размерах катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , что подтверждается обнаружением распадных явлений. Кубическая модификация кальциолангбейнита при нормальных условиях в природе существует благодаря стабилизирующей примеси Mg, а полиморфный переход к ромбической модификации – кальциолангбейниту-О – происходит при уменьшении содержания минерала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  до значений ниже 5–10 мол. %.

2. Для высокотемпературных fumarолевых систем Толбачика характерна магниевая-борная минерализация, участками весьма богатая. Минералы бора здесь – это только бораты с изолированными треугольными группами  $BO_3^{3-}$ . В средних частях вертикального разреза fumarолевой системы окислительного типа главным концентратором бора является флюоборит, представленный практически конечным фтористым членом  $Mg_3(BO_3)F_3$ , ранее достоверно не известным в природе, а с глубиной, в наиболее высокотемпературных зонах, его сменяют высокомагниевая разновидность людвигита и Mg-фторбораты группы рабдоборита.

3. В fumarолевой системе окислительного типа в температурном интервале от 800–850 до 450–500°C происходит развитие по базальту специфических, не имеющих аналогов существенно силикатных газовых метасоматитов разного состава, среди которых выделяются пять типов: (1) диопсид-эссенеитовые, (2) гаюин-диопсидовые, (3) анортотазовые / Na-санидиновые, (4) санидиновые и (5) санидин-фторфлогопитовые / фторфлогопитовые. Первые четыре типа последовательно сменяют друг друга в

вертикальном разрезе фумарольных камер на фоне снижения температуры. При температурах < 450–500°C образуются высококремнистые газовые метасоматиты. С каждым типом метасоматитов сопряжены эксгальационные инкрустации определенного минерального состава.

4. При газовой-метасоматической переработке базальта в фумаролах окислительного типа изменение (псевдоморфизация) кристаллов магматического оливина (Fo<sub>72-90</sub>) происходит двумя путями: (а) путем т.н. окислительного распада – с образованием форстерита состава Fo<sub>90-100</sub> (иногда вместе с “магнезиальным лайхунитом”) в парагенезисе с гематитом и другими оксидами Fe и Mg; (б) путем замещения минеральными агрегатами, не содержащими новообразованных оливиновых фаз. Смена главных компонентов в псевдоморфозах, возникших путем (б), по мере снижения температуры фумарольного газа происходит в последовательности, в целом демонстрирующей рост степени конденсации тетраэдрических кремнекислородных мотивов в минералах Si: [оливин] → [энстатит почти без Fe + гематит (± магнезиоферрит ± фторэденит)] → [диопсид почти без Fe + гематит (± магнезиоферрит)] → [клиноэнстатит почти без Fe + гематит] или [эгирин-авгит ± гематит] → низкоглиноземистые фтормагнезиальные слюды: [янжуминит почти без Fe + гематит] или [фтортетраферрифлогопит] → [кристобалит + гематит + тенорит].

### ***Апробация работы***

По материалам диссертации автором сделаны доклады на IX и X Международных научных конференциях молодых учёных «Молодые – наукам о Земле» (Москва, МГРИ-РГГРУ, 2020, 2022), XXVIII Международной научной конференции молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, МГУ, 2021), X и XI Российских молодежных научно-практических школах «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, ИГЕМ РАН, 2021, 2022). Также результаты исследований представлялись соавторами на III Европейской минералогической конференции (Краков, 2021) и Всероссийской конференции «Динамика и взаимодействие геосфер Земли» (Томск, ТГУ, 2021).

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, статья в сборнике и тезисы 8 докладов.

### ***Объем и структура работы***

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения, изложенных на 269 страницах, а также списка литературы, содержащего 370 источников, и пяти приложений. Работа включает 105 рисунков и 44 таблицы.

### ***Благодарности***

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю чл.-кор. РАН Игорю Викторовичу Пекову за внимание, поддержку и содействие на всех этапах подготовки работы. Особо хочется поблагодарить за разностороннюю помощь Наталию Николаевну Кошлякову – консультанта и постоянного аналитика при электронно-микроскопических и электронно-зондовых исследованиях. Автор признательна всем, кто оказывал содействие в процессе лабораторных исследований и подготовки работы, особенно М.Ф. Вигасиной, В.О. Япаскурту, Н.В. Щипалкиной и Д.А. Ханину, а также участникам полевых работ на Камчатке – А.А. Агаханову, Е.Ю. Антоненко, Е.А. Власову, В.М. Гекимянцу, Ю.Д. Гриценко, П.С. Жегунову, Д.А. Ксенофонтову, М.А. Назаровой, Ф.Д. Сандалову, А.Г. Турчковой, Р.М. Шевелевой. За помощь в организации полевых и камеральных работ автор выражает признательность директору ИВиС ДВО РАН чл.-кор. РАН А.Ю. Озерову и сотрудникам этого института Е.С. Житовой, А.В. Кутыреву и Л.П. Аникину. За обсуждение материала диссертации и ценные замечания автор признательна проф. Э.М. Спиридонову. И, конечно, автор глубоко благодарна за поддержку всему коллективу кафедры минералогии Геологического факультета МГУ и ее заведующему проф. Д.Г. Коцугу.

Исследования проводились при поддержке гранта РНФ 19-17-00050 «Кристаллохимия и генетическая минералогия оксосолей и оксидов – продуктов поствулканической фумарольной активности» (руководитель акад. Д.Ю. Пущаровский).

### **Перечень условных обозначений, принятых в работе:**

<b>Aeg-Aug</b> – эгирин-авгит	<b>Lam</b> – ламмерит, ламмерит-β
<b>Alars</b> – аларсит	<b>Lng</b> – лангбейнит
<b>An</b> – анортит	<b>Ludw</b> – людвицит
<b>Andr</b> – андрадит	<b>MgFer</b> – магнезиоферрит
<b>Angl</b> – англезит	<b>Mln</b> – мелантерит
<b>Anh</b> – ангидрит	<b>Na-Snd</b> – натросанидин
<b>Anor</b> – анортоклаз	<b>Nish</b> – нишанбаевит
<b>Apht</b> – минерал группы афтиталита	<b>Nrb</b> – норбергит
<b>Apt</b> – фторапатит	<b>OI</b> – оливин (магматический)
<b>Arc</b> – арканит	<b>Palm</b> – пальмиерит
<b>Arsm</b> – арсмирандит	<b>Pl</b> – плагиоклаз
<b>Arswag</b> – арсеновагнерит	<b>Ppv</b> – поповит
<b>Atc</b> – атакамит	<b>PsBr</b> – псевдобрукит
<b>Bdlv</b> – бадаловит	

<b>Brd</b> – брадачекит	<b>PsCt</b> – псевдокотуннит
<b>Brz</b> – берцелиит	<b>Pwl</b> – повеллит
<b>bslt</b> – микролитовая матрица базальта	<b>Ral</b> – ральстонит
<b>CaJoh</b> – кальцийохиллерит	<b>Sel</b> – селлаит
<b>CaLng</b> – кальциолангбейнит	<b>Si-O</b> – неидентифицированная фаза
<b>Cass</b> – касситерит	кремнезема
<b>Chlrt</b> – хлоротионит	<b>Slv</b> – сильвин
<b>Chndr</b> – хондродит	<b>Snd</b> – санидин
<b>Chr</b> – хромшпинелид	<b>Sod</b> – содалит
<b>Chrys</b> – хризоколла	<b>Spn</b> – шпинель
<b>ClEnst</b> – клиноэнстатит	<b>Shl</b> – шеелит
<b>Cpx</b> – клинопироксен	<b>Svb</b> – свабит
<b>Crs</b> – кристобалит	<b>sulf</b> – минеральная смесь K-Na-Ca-Mg
<b>Cu-As-O</b> – обозначение для медных	сульфатов
арсенатов, точная идентификация которых	<b>Tls</b> – тилазит
не проводилась	<b>Tn</b> – тенорит
<b>Cusp</b> – куспидин	<b>Yng</b> – янжуминит
<b>Di</b> – диопсид	<b>Volb</b> – фольбортит
<b>Dlrph</b> – долерофанит	<b>Yuan</b> – юаньфулиит
<b>Enst</b> – энстатит	<b>Vnth</b> – вантгоффит
<b>Ess</b> – эссенеит	<b>Will</b> – виллемит
<b>Euh</b> – эвхлорин	<b>Wol</b> – волластонит
<b>Fdt</b> – федотовит	<b>Wulf</b> – вульфит
<b>Fedn</b> – фторэднит	БТТИ – Большое трещинное
<b>Fl</b> – флюорит	Толбачинское извержение 1975-76 гг
<b>Flbor</b> – флюоборит	ТТИ – Трещинное Толбачинское
<b>Fo</b> – форстерит (новообразованный)	извержение 2012-13 гг
<b>FPhl</b> – фторфлогопит	СП – Северный прорыв БТТИ
<b>glass</b> – вулканическое стекло	
<b>Gps</b> – гипс	
<b>Gros</b> – гроссуляр	
<b>Hal</b> – галит	
<b>Hau</b> – гаюин	
<b>Hem</b> – гематит	
<b>Joh</b> – йохиллерит	
<b>Koz</b> – козыревскит	
<b>Krash</b> – крашенинниковит	
<b>Kor</b> – корякит	

# ГЛАВА 1. Общие сведения о наземных вулканических фумаролах и характеристика эксгаляционных систем вулкана Толбачик (литературные данные)

## 1.1 Минералообразование в вулканических фумаролах

*Фумаролами* (от лат. *fumaroliolum* – «дым») называют выходы горячего вулканического газа в виде струй или спокойно парящих масс из трещин или каналов на поверхности вулкана или из неостывших лавовых и пирокластических потоков и покровов (Геол. словарь, 1978). В термин «фумаролы» включают также сами отверстия и трещины, служащие источниками горячих газов; именно в них происходит фумарольное минералообразование. Фумарольная деятельность сопровождается развитием своеобразной минерализации, которая может формироваться в широком температурном диапазоне (от ~50 до 1000°C) при давлении, близком к атмосферному. Для обозначения твердых продуктов фумарольной деятельности используется целый ряд терминов, в общем случае являющихся синонимами; в русскоязычной литературе это *возгоны*, *сублиматы*, *эксгаляции* и *инкрустации*. Минералы в фумаролах кристаллизуются как непосредственно путем осаждения из газовой фазы (процесс десублимации), так и при реакционном взаимодействии горячих вулканических газов и их конденсатов с веществом стенок фумарольных камер, т.е. в результате газового метасоматоза – в терминологии С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983). В поверхностных частях фумарольных систем, при относительно низких температурах (до 150–200°C), минералообразование протекает в ходе комплексного взаимодействия между вулканическим газом, атмосферными агентами и возникшими ранее эксгаляционными минералами (Серафимова, 1979; Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 2016; Пеков и др., 2020).

Химический и минеральный состав возгонов определяется совокупностью различных факторов, к которым относятся, прежде всего, температура, состав и связанные с ними геохимические характеристики вулканического газа: соотношения между различными компонентами, величины фугитивности кислорода ( $fO_2$ ) и серы ( $fS_2$ ), концентрация тех или иных химических элементов. По мере движения газового потока происходит быстрое снижение его температуры; как следствие, изменяется реакционная способность и подвижность компонентов газовой смеси. Этим обусловлено зональное распределение минерализации в фумарольных отложениях, которое наблюдается почти повсеместно (Symonds et al., 1987; Меняйлов и др., 1980; Africano et al., 2002).

Фумарольные инкрустации, локализованные в закрытых полостях и глубоких трещинах, в целом отличаются бóльшим минеральным разнообразием по сравнению с

поверхностными возгонами, чему способствует относительно стабильный газовый и температурный режим в закрытых пространствах. С точки зрения морфологии минеральные отложения фумарол представлены в основном тонкокристаллическими агрегатами в виде корок и налетов. В условиях относительно стабильной термодинамической обстановки в полостях и под экранами вырастают кристаллы размером до нескольких миллиметров, а иногда и сантиметров (Вергасова, Филатов, 1993).

Фумарольная деятельность в различной степени проявлена на всех активных и недавно потухших вулканах, но большинство из них не отличается широким минеральным разнообразием. Низкотемпературные фумаролы (<200°C) чаще всего имеют достаточно простой и постоянный набор минералов, включающий сульфаты Na, K, NH<sub>4</sub>, Ca, Mg, Al, Fe (как правило, H<sub>2</sub>O- и/или OH-содержащие), кристобалит, опал, самородную серу, флюорит, ральстонит, гематит или пирит (в зависимости от того, окислительный или восстановительный характер имеет фумарола), сассолин, а также вторичные гидроксиды железа. При более высоких температурах газов обычно образуются безводные сульфаты (преимущественно ангидрит, метатенардит, афтиталит), хлориды, фториды, силико- и алюмофториды с тем же катионным составом, а также гематит, магнетит или пирит. Описания таких возгонов выполнены для ряда вулканов Исландии (Óskarsson, 1981; Jakobsson et al., 1992; Jakobsson et al., 2008; Balić-Žunić et al., 2016), Камчатки (Набоко, 1959; Серафимова, 1979; Серафимова, 1992), Италии (Balić-Žunić et al., 2016), Гавайских островов (Naughton et al., 1976; White, 2010), различных районов Северной Америки (Allen, Zies, 1923; Zies, 1929; Kodosky, 1990; Keith, 1991; Papike et al., 1991; Zimbelman et al., 2005; Hanson et al., 2008; Adams et al., 2017), Центральной и Южной Америки (Stoiber, Rose, 1974; Aguilera et al., 2016).

Большее минеральное разнообразие возникает на вулканах, газы которых при высоких температурах обогащены определенным набором малых и редких элементов, в первую очередь халькофильных. Примерами вулканов с «рудными» эксгальационными системами являются Толбачик [минералы Pb, Bi, Cu, Zn, Cd, Sn, As, V, Se, Tl, Mo, W] (Вергасова, Филатов, 2016; Пеков и др., 2020), Мутновский [Pb, Bi, Cd, As, Tl] (Зеленский, 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005) и Авачинский [Pb, Cu, As, Sb, Re, Tl, Sn] (Округин и др., 2015; Okrugin et al., 2017) на Камчатке, Кудрявый [минералы Pb, Bi, Tl, Cd, In, Re, W, Mo] в Курильском архипелаге (Korzinsky, 1996; Africano et al., 2003; Чаплыгин, 2009), Вулкано [минералы Pb, Bi, Tl, Cd, In, Re, W, Mo] в Липарском архипелаге (Garavelli et al., 1997; Campostrini et al., 2011) и Везувий [Cu, Zn, Pb, V] в провинции Кампанья (Russo, Punzo, 2004; Russo, 2006; Balassone et al., 2019) в Италии, Исалько (Изалько) [Cu, V] в



Сальвадоре (Stoiber, Rose, 1974; Hughes, Stoiber, 1985), Иразу [Cu, Zn, Pb, Co] в Коста-Рике (Stoiber, Rose, 1974; Ulloa et al., 2018), Колима [Cu, V, Pb, Zn, W, Co] в Мексике (Taran et al., 2001), Мерапи [Bi, Pb, Zn] в Индонезии (Symonds, 1993), Сацума-Иводзима [Sn, Mo, Zn, Pb, Tl, Bi] в Японии (Africano, 2002). На каждом из них выявлено не менее десятка собственных фаз (в том числе неидентифицированных) указанных элементов. Надо отметить, что большинство этих объектов недоизучено, и данные по их фумарольной минералогии получены в основном на основании исследований сублиматов, образующихся в экспериментальных трубках-газоприемниках.

## 1.2 Фумарольные системы восстановительного и окислительного типов: сравнительная характеристика

Преобладающим компонентом первичного вулканического газа является водяной пар; в меньшем количестве присутствуют CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, HF, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, инертные газы, CO, CH<sub>4</sub> и другие соединения (Symonds et al., 1987, 1992; Africano et al., 2003; Einaudi et al., 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005; Зеленский и др., 2012; Zelenski et al., 2013; Fischer et al., 2015; Малик и др., 2017). В таблице 1.1 в качестве примеров приведены данные по содержанию основных компонентов в первичных высокотемпературных газах фумарол нескольких вулканов.

Таблица 1.1. Содержание основных компонентов в первичном вулканическом газе

	t, °C	Компонент, мол. %					
		H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	HF
Авачинский, Камчатка, Россия (Малик и др., 2017)	400	96.10	1.27	1.97	0.36	0.24	н.п.о.*
	500	92.00	3.67	3.40	0.50	0.34	н.п.о
	610	89.80	7.54	1.73	0.41	0.21	0.02
Августин, Аляска, США (Symonds et al., 1992)	870	84.80	2.27	6.18	0.68	5.34	0.09
Кудрявый, о. Итуруп, Россия (Africano et al., 2003)	920	95.30	1.15	2.05	0.39	0.74	0.10
	690	97.70	1.24	0.69	0.46	0.07	0.01
Мутновский, Камчатка, Россия (Zelenski, Bortnikova, 2005)	507	92.80	3.28	2.85	0.58	0.34	0.07
	450	91.40	2.48	4.63	0.88	0.46	0.09
Поас, Коста-Рика (Fischer et al., 2015)	115	96.10	3.34	0.20	0.22	0.09	н.п.о
	250	97.80	0.85	0.00	0.87	0.39	н.п.о
	375	96.30	0.63	0.89	0.10	2.12	н.п.о
Толбачик, Камчатка, Россия (ТТИ 2012-13 гг) (Zelenski et al., 2014)	1060	94.60	2.46	1.38	н.п.о.	1.37	0.49
Эрта-Але, Эфиопия (Zelenski et al., 2013)	1084	62.10	20.96	11.36	0.43	0.29	0.38

\*н.п.о. – содержание компонента ниже порога обнаружения. Содержание прочих компонентов равно отклонению суммы приведенных компонентов от 100 мол.%.

Если такой газ поднимается к поверхности по достаточно герметичным каналам, атмосферный воздух к нему не подмешивается, либо подмешивается в очень

незначительном количестве. В образующихся из первичного газа возгонах совместно с галоидными и кислородными соединениями – сульфатами, силикатами, оксидами – находятся сульфиды и их аналоги, а также самородные элементы (Bernard, Le Guern, 1986; Korzhinsky et al., 1996; Symonds, 1993; Africano, Bernard, 2000; Africano et al., 2002, 2003; Зеленский, 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005; Чаплыгин, 2009). Окислительный потенциал и формы существования элементов с переменной валентностью в таких системах контролируются соотношением  $SO_2 : H_2S$  (Giggenbach, 1987; Einaudi et al., 2003; Зеленский и др., 2012), а пропорции между количествами кислородных минералов и различных галоидных соединений определяются величинами  $HF : HCl$  и  $HCl : SO_2$  (Óskarsson, 1981; Taran et al., 2001; Jakobsson et al., 2008). Эксгальационные системы такого типа принято называть восстановительными. Как показывает анализ опубликованных данных, они преобладают среди описанных.

Если же породы вулканической постройки характеризуются высокой проницаемостью, первичный газ еще при высоких (близких к магматическому солидусу) температурах в значительной мере смешивается с нагретым атмосферным воздухом. В результате преобладающим (составляющим иногда более 99 мол. %) компонентом фумарольного газа становится смесь азота с кислородом в пропорциях, близких к воздушным, а концентрация водяного пара и кислотных компонентов резко снижается (табл. 1.2). Так формируются фумарольные системы окислительного типа. Минералообразование в них протекает в условиях высокой фугитивности кислорода. Сульфиды и подобные им соединения здесь отсутствуют, а сера в минералах находится исключительно в форме  $S^{6+}$ . Высокие, зачастую высшие степени окисления проявляет и большинство других элементов, относительно легко меняющих валентность в природе:  $Fe^{3+}$ ,  $Se^{4+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$  и др. (Taran et al., 2001; Пеков и др., 2020).

Таблица 1.2. Содержание основных компонентов в газах фумарол окислительного типа

	$t, ^\circ C$	Компонент, мол. %							
		$N_2$	$O_2$	$H_2O$	$CO_2$	HF	HCl	$SO_2$	$H_2$
Безымянный, Камчатка (Башарина, 1964)	190	83.00	16.50	0.00	0.28	н.п.о.	0.06	0.15	0.05
	170	79.80	19.00	0.00	0.35	н.п.о.	0.02	0.04	н.п.о.
	99	80.70	16.50	0.53	1.83	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.20
Колима, Мексика (Taran et al., 2001)	747	75.40	19.50	0.00	4.52	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.55
Толбачик (БТТИ), фумарола Новая (Меняйлов и др., 1980)	700	75.35	19.65	4.17	0.09	0.00	0.27	0.01	н.п.о.

\*н.п.о. – содержание компонента ниже порога обнаружения. Содержание прочих компонентов равно отклонению суммы приведенных компонентов от 100 мол. %

Эксгаляционные системы окислительного типа распространены существенно меньше восстановительных. Они характерны для ряда вулканов Исландии, однако минералогия этих объектов достаточно скудна в отношении видового и химического разнообразия. Большой интерес представляют фумаролы с собственными минералами «рудных» элементов. Они известны на вулканах Толбачик и Безымянный на Камчатке, Везувий в Италии, Колима в Мексике, Изалько в Сальвадоре. Остановимся на них подробнее, поскольку именно таким фумарольным системам посвящена настоящая работа.

### **1.3 Фумаролы окислительного типа на вулканах Везувий, Колима, Изалько и Безымянный**

#### ***Фумаролы вулкана Везувий (Италия)***

Вулкан Везувий, расположенный близ Неаполя в провинции Кампанья в Италии, входит в состав Романской щелочной магматической провинции, являющейся частью Западного сегмента Средиземноморского подвижного пояса. Вулканический комплекс состоит из кальдеры Монте-Сомма и возвышающегося внутри нее стратовулкана высотой 1281 м – собственно Везувия, на вершине которого находится активный кратер. Вулканисты, образовавшиеся на современном этапе деятельности Везувия, представлены недосыщенными кремнеземом высококалийевыми щелочными эффузивами – фонолитами, тефритами и их переходными разностями. Последние извержения, сопровождавшиеся интенсивной фумарольной деятельностью, происходили в 1906 и 1944 годах (Di Renzo et al., 2007).

Везувий можно назвать «колыбелью» минералогии фумарол как научного направления. В коллекции музея Неаполитанского университета хранятся образцы эксгаляций, относящиеся к различным периодам фумарольной активности на Везувии начиная с 1631 г (Russo and Punzo, 2004; Russo, 2006). Изучение вулканических возгонов получило широкое развитие после извержения 1906 г, хотя известны и более ранние работы в этой области (Deville, 1855; Scacchi, 1873, 1875, 1884). Первые подробные сводки по минералогии эксгаляций Везувия выполнены французским ученым А. Лакруа (Lacroix, 1907a, b). Итальянский минералог и геолог Ф. Замбонини посвятил минералам Везувия ряд работ, главные сведения из которых он обобщил в труде «Mineralogia Vesuviana», изданном в 1910 г (Zambonini, 1910). В 1935 г, уже после кончины Замбонини, одним из его учеников было выпущено второе, дополненное издание «Mineralogia Vesuviana» (Zambonini, 1935). Исследования в это время велись и другими учеными: Г. Джонстон-Лависом, Э. Казорией, Г. Каробби, Г. Меркалли, открывшими в эксгаляциях Везувия ряд

новых минералов. Фумаролы, возникшие после извержения 1944 г, описаны А. Параскандолой (Parascandola, 1951).

На основании различий в температуре и минеральных ассоциациях фумаролы Везувия были разделены А. Лакруа на четыре типа: «сухие» (высокотемпературные – от 300–400°C и выше), «кислотные» (300–100°C), «аммиачные» (около 300°C) и «серные» (<100°C). В «сухих» фумаролах при температуре выше 650°C в минеральном составе возгонов преобладали безводные сульфаты и хлориды щелочных металлов – галит, сильвин, высокотемпературный сульфат Na (сегодня известный как метатенардит (Rekov et al., 2019) – далее он будет упоминаться под этим названием в т.ч. для материала, описанного в более ранних работах), афтиталит. С понижением температуры разнообразие минералов значительно возросло и доминирующими стали соединения меди, прежде всего хлориды (паратакамит  $\text{Cu}^{2+}_3(\text{Cu,Zn})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , меланоталлит  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , эриохальцит  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и сульфаты (долерофанит  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ , халькокианит  $\text{CuSO}_4$ , эвхлорин  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ , хлоротионит  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$ ), а также тенорит  $\text{CuO}$ . Отмечались минералы свинца, из которых наиболее обильным был котуннит  $\text{PbCl}_2$ ; реже встречались пальмиерит  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  и псевдокотуннит  $\text{K}_2\text{PbCl}_4$ . Железо входит в состав оксидов – магнетита и гематита (Lacroix, 1907a). С такими фумаролами связаны также находки литидионита  $\text{KNaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , староваита  $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$ , дравертита  $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$  и криптохальцита  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$  (Balassone et al., 2019). Именно эти эксгалляции представляют окислительный тип фумарол на Везувии. Но, по-видимому, им сопутствовали (или сменяли их во времени) высокотемпературные восстановительные фумаролы: по данным Лакруа, в 1906 г в эксгалляциях в значительном количестве присутствовал галенит в ассоциации с другими сульфидами – пиритом, халькопиритом и пирротинном (Lacroix, 1907a).

В сравнительно низкотемпературных «кислотных» фумаролах ведущими минералами являлись хлориды Mg, Fe, Mn, Al (молизит  $\text{FeCl}_3$ , хлоралюминит  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , кремерзит  $(\text{NH}_4,\text{K})_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , эритросидерит  $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), а также реальгар и самородная сера. Возгоны «аммиачных» фумарол состояли преимущественно из нашатыря, а в «серных» фумаролах возникали отложения самородной серы, гипса, сассолина, алуногена, калиевых квасцов. Отметим, что эти фумаролы к окислительному типу не относятся.

После извержения 1944 г вплоть до 1960 г температура фумарольных газов составляла 600–800°C; в последующее время последовало постепенное охлаждение фумарол. Понижение температуры сопровождалось значительными изменениями минерального состава возгонов, в связи с чем материалом для современных исследований

фумарольной минералогии Везувия служат преимущественно образцы из музейных коллекций, которые были собраны до 1960 г (Chiodini et al., 2001).

В настоящее время Везувий характеризуется низким уровнем активности. К началу 2000-х гг фумаролы, расположенные близ кромки кратера, имели температуру  $<75^{\circ}\text{C}$ ; их газ по составу был близок к атмосферному воздуху. Газовые выходы на дне кратера имели температуру около  $95^{\circ}\text{C}$ , и существенной примеси компонентов воздуха в этих эксгаляциях не отмечалось (Chiodini et al., 2001; Caliro et al., 2011).

### ***Фумаролы вулкана Колима (Мексика)***

Вулканический комплекс Колима, расположенный в западной части Транс-Мексиканского вулканического пояса, состоит из двух стратовулканов – потухшего, высотой 4320 м над уровнем моря, и активного, высотой 3846 м. В XX веке произошло несколько сильных извержений; их продукты были представлены андезитами (Luhr, Carmichael, 1980).

В 1990-х гг интенсивная фумарольная деятельность проявлялась в кратере активного конуса на нескольких площадках с температурой газов от  $400$  до  $800^{\circ}\text{C}$ . В ряде работ (Taran et al., 2000, 2001; Ostrooumov et al., 2009; Ostrooumov, Taran, 2016) приводятся результаты геохимических и минералогических исследований сублиматов из экспериментальных кварцевых трубок, помещенных в жерла высокотемпературных фумарол. По мере снижения температуры от  $800$  до  $380^{\circ}\text{C}$  в трубках наблюдалась смена одних минеральных ассоциаций другими. Зональность этих отложений подробно описана в работах (Taran et al., 2000; Taran et al., 2001). В сублиматах резко преобладают кислородные соединения, в первую очередь безводные сульфаты Na и K. В зонах с температурой выше  $600^{\circ}\text{C}$  обилён также ангидрит, а почти на всем протяжении трубки встречается барит. Отмечен здесь и ряд неидентифицированных сульфатных фаз цинка, меди, свинца и ванадия. Оксиды в экспериментальных трубках представлены фазами кремнезема (тридимитом и кристобалитом), гематитом (в том числе Ti-содержащим), рутилом, платнеритом  $\text{PbO}_2$ , ферберитом, теноритом, бунзенитом  $\text{NiO}$  и неидентифицированной фазой состава W-O, а в инкрустациях, покрывающих вулканическую породу на фумарольном поле, наблюдается щербинаит  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Из галоидных соединений установлен флюорит, который отлагается в наиболее высокотемпературных ( $>680^{\circ}\text{C}$ ) зонах трубок, а также толбачит  $\text{CuCl}_2$  и ряд неидентифицированных фаз; галит же и сильвин, обычно обильные в фумарольных инкрустациях других вулканов, здесь отсутствуют.

Позднее в этих же отложениях в трубках в очень малых количествах были обнаружены и два новых минерала, необычных для фумарол окислительного типа, – колимаит  $K_3VS_4$  (Ostrooumov et al., 2009) и самородный ванадий (Ostrooumov, Taran, 2016).

### ***Фумаролы вулкана Изалько (Сальвадор)***

Изалько (Исалько) – активный базальтовый стратовулкан высотой 1865 м, входящий в состав хребта Апанека в западной части системы Кордильер. Изалько является одним из самых молодых центральноамериканских вулканов – его первое извержение было зафиксировано в 1770 г. Активные эксгаляции изучались преимущественно в 1960-е гг, когда температура фумарол в кратере достигала  $550^\circ\text{C}$  (Stoiber et al., 1975); затем последовало их охлаждение, так что к концу 1970-х гг температура газов не превышала  $100^\circ\text{C}$  (Brine, Hughes, 1979).

В возгонах Изалько установлен ряд кислородных соединений ванадия и меди. Это щербинаит (Stoiber, Rose, 1974; Hughes, Finger, 1983b), халькокианит, халькантит, эвхлорин и восемь новых минералов: ванадаты стойберит  $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2$  (Brine, Hughes, 1979), цизит  $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$  (Brine, Hughes, 1980), фингерит  $\text{Cu}_{11}(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$  (Hughes, Hadidiacos, 1985), блоссит  $\alpha\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$  (Robinson et al., 1987), лионсит  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$  (Hughes et al., 1987a), макбёрнейит  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$  (Hughes et al., 1987b) и говардэвансит  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  (Hughes et al., 1988), а также сложный оксид баннерманит  $(\text{Na,K})_{0.7}\text{V}^{4+}_{0.7}\text{V}^{5+}_{5.3}\text{O}_{15}$  (Hughes, Finger, 1983a).

В общем виде минералогическая зональность фумарол Изалько описана в работах (Stoiber, Rose, 1974; Stoiber et al., 1975; Hughes, Stoiber, 1985). В наиболее высокотемпературной ( $400\text{--}900^\circ\text{C}$ ) «сульфатной» зоне инкрустации состоят из метатенардита, афтиталита и лангбейнита. В «оксидной» зоне ( $250\text{--}400^\circ\text{C}$ ) развиты щербинаит, гематит, а также стойберит, цизит, баннерманит и макбёрнейит. Её сменяет «галлоидная» зона температурой  $150\text{--}250^\circ\text{C}$  с галитом и флюоритом (она наблюдается не во всех фумаролах). Далее следует ещё одна ( $100\text{--}200^\circ\text{C}$ ) «сульфатная» зона, где инкрустации представлены ангидритом, тенардитом, лангбейнитом, медными сульфатами и некоторыми ванадатами (Hughes et al., 1988). Наиболее низкотемпературная ( $<100^\circ\text{C}$ ) ассоциация включает ральстонит, хлоралюминит, гематит и неидентифицированный хлорид железа.

### ***Фумаролы вулкана Безымянный (Камчатка)***

Безымянный – один из вулканов Ключевской группы Восточного вулканического пояса Камчатки. До середины XX века этот вулкан считался потухшим, однако в 1955 г начался его новый эруптивный цикл, продолжающийся и в настоящее время. С 1977 г эксплозивные извержения Безымянного происходят в среднем один-два раза в год. Вулканическая постройка, абсолютная высота которой составляет ~2900 м, состоит из молодого стратовулкана, начавшего формироваться в 1956 г, и остатков древнего вулкана с овальным кратером размером 1.3x2.8 км. Продукты извержений представлены преимущественно андезитами (Ozerov et al., 1997; Shcherbakov et al., 2013).

В 1958–62 гг, согласно данным работ (Борисов, 1960; Башарина, 1964), в кратере действовали фумаролы температурой от 85 до 380°C, выделявшие «сухой» газ, состоящий преимущественно из N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> (табл. 1.2). В газах, пробы которых отбирались в 2007–10 гг, примесь атмосферных компонентов оказалась незначительной – не выше 3 мол. % (López et al., 2013). Эксгалиционная минерализация Безымянного изучена слабо, но в его фумарольных возгонах обнаружен ряд минералов V<sup>5+</sup>: щербинаит (Борисенко и др., 1970; Борисенко, 1972), кокшаровит CaMg<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (Pekov et al., 2014b), баннерманит (Na,K)<sub>0.7</sub>V<sup>4+</sup><sub>0.7</sub>V<sup>5+</sup><sub>5.3</sub>O<sub>15</sub> и зимианит Fe<sup>3+</sup>VO<sub>4</sub> (Pekov et al., 2018b).

#### **1.4 Вулкан Толбачик и его фумарольные поля**

Фумаролы вулкана Толбачик резко выделяются среди других подобных объектов широчайшим минеральным разнообразием: в их эксгалициях достоверно установлено около трех с половиной сотен минеральных видов, представленных оксидами, галоидными соединениями, сульфатами, арсенатами, ванадатами, фосфатами, боратами, силикатами, молибдатами, вольфраматами, селенитами и селенатами. При этом более трети из них – новые минералы, впервые открытые на Толбачике и в большинстве своем являющиеся эндемиками фумарольной формации. Представители более распространенных минеральных видов, встречающихся и в иных геологических формациях, представлены специфическими разновидностями, которые характеризуются необычными наборами примесей со своеобразными схемами изоморфных замещений. Основным геохимическим фактором, определившим своеобразие фумарольных систем Толбачика, стало обогащение эксгалиций халькофильными элементами – Cu, Zn, Pb, As, Se, Sb, Cd, Tl, – которые дали начало обильной рудной минерализации (Вергасова, Филатов, 2016; Пеков и др., 2020).

#### 1.4.1 Геологическое положение и строение Толбачинского вулканического комплекса

Начало вулканической деятельности на полуострове Камчатка относится к меловому периоду, а наиболее интенсивные извержения стали происходить начиная с позднего плиоцена. Современные вулканические пояса полуострова сформировались в четвертичное время. Они входят в систему тектонических структур, продолжающихся в Курильской и Алеутской грядках вулканических островов, приуроченных к северо-западным окраинам Тихого океана. Вулканические пояса соответствуют разлому, по которому происходит погружение океанической коры под континентальную. Смещение сопровождается глубоководными землетрясениями с очагами на глубине до 700 км (Действующие вулканы..., 1991).

Действующий вулкан Плоский Толбачик (абсолютная высота 3085 м) и потухший Острый Толбачик (3682 м) (рис. 1.1, 1.2) относятся к юго-западному сектору Ключевской группы вулканов, приуроченной к северному окончанию ряда действующих вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки. Кровля метаморфического кристаллического фундамента в этом районе расположена на глубине 7–8 км. Метаморфиты перекрываются магматическим комплексом мел-палеогенового возраста, сложенным базальтами и мелкими интрузиями габбро, пироксенитов и перидотитов. Его мощность составляет 3–4 км. Выше по разрезу залегают неогеновые вулканогенно-осадочные и терригенные отложения, андезитов-базальты и базальты, суммарная мощность которых достигает 3 км (Ермаков, Вадеевская, 1973; Большое..., 1984).



Рис. 1.1. Вулканы Острый (слева) и Плоский Толбачики. Фото автора, 2022 г.



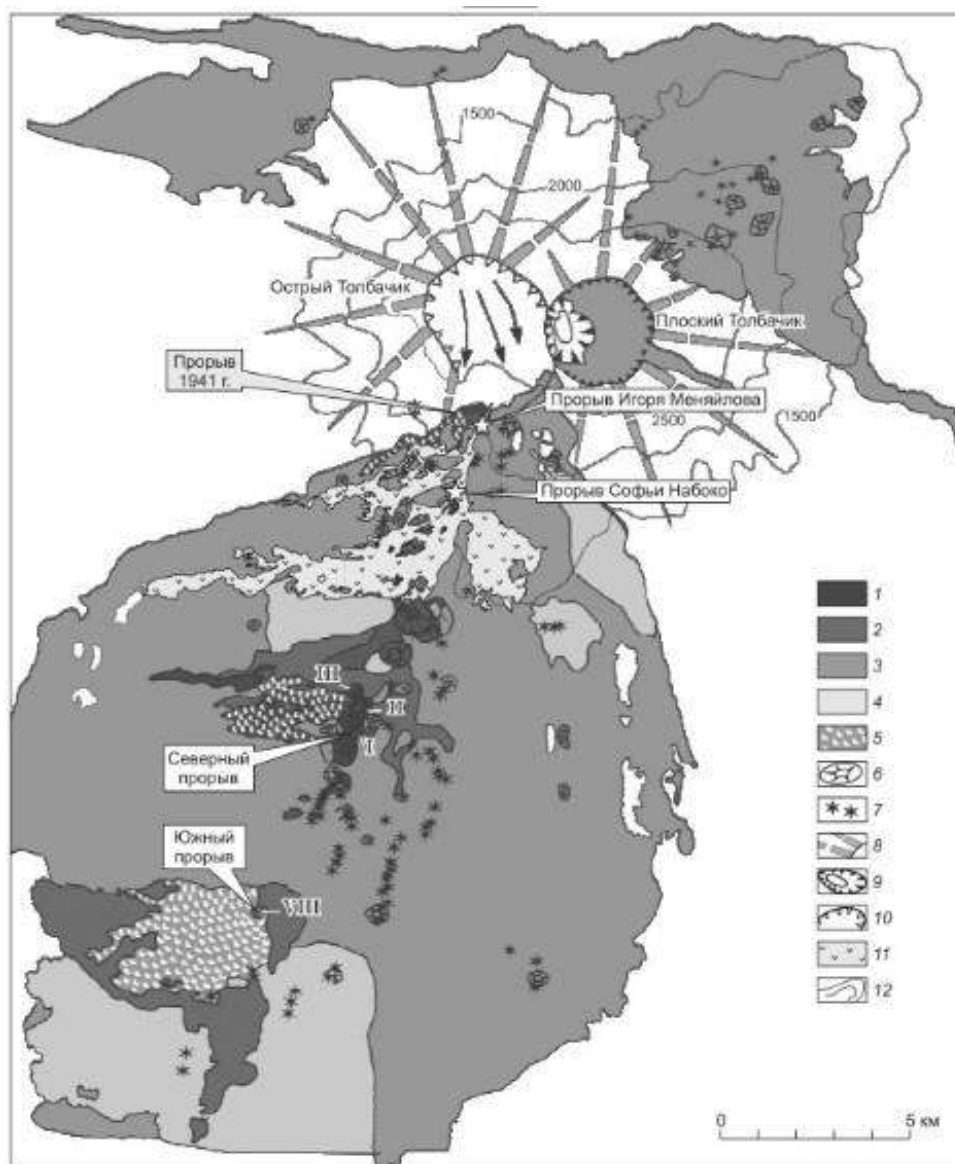


Рис. 1.2. Геологическое строение района Толбачинских вулканов (Добрецов и др., 2016): 1 – магнезиальные базальты умеренной щелочности (тип I), 2 – магнезиальные промежуточные базальты (тип II), 3 – субщелочные глиноземистые базальты (тип III), 4 – глиноземистые промежуточные базальты (тип IV), 5 – лавовые потоки прорыва 1941 г. и БТТИ 1975-76 гг, 6 – шлаковые конусы, 7 – эруптивные центры и бокки шлаковых конусов, 8 – конусы стратовулканов, 9 – кальдеры вулкана Плоский Толбачик, 10 – стенки обвалных цирков, 11 – лавовые потоки извержения 2012-13 г. Римскими цифрами обозначены конусы Северного и Южного прорывов БТТИ.

Вулканы Острый и Плоский Толбачики образовались к концу позднего плейстоцена на месте крупного щитового вулкана, имевшего диаметр около 22 км и высоту до 1500 м. Вулканическая деятельность Острого Толбачика прекратилась около 7 тыс. лет назад. В раннем голоцене на северо-восточном и юго-западном флангах Плоского Толбачика в результате многочисленных побочных извержений начала формироваться региональная зона шлаковых конусов (рис. 1.2). К настоящему времени она имеет площадь 875 км<sup>2</sup>. Южная её часть именуется Толбачинским долом и представляет собой пологий увал,

который протягивается приблизительно на 45 км к юго-западу от кальдеры Плоского Толбачика. Свод дола, сложенный напластованиями пирокластического материала и лавовых потоков, понижается в рельефе от 3000 м (у кальдеры) до 100 м над уровнем моря. В осевой его части сосредоточено большое количество эруптивных центров в виде трещин и цепочек шлаковых конусов, формирующих отчетливо выраженную в рельефе вулканическую гряду.

Начиная с 1740 г извержения вулкана Плоский Толбачик и вулканических аппаратов Толбачинского дола отмечались в среднем раз в 20 лет. Последние извержения происходили в 1941 г, 1975-76 гг, 2012-13 гг (Большое..., 1984; Толбачинское ..., 2017).

#### **1.4.2 Петрологическая характеристика продуктов извержений**

Продукты извержений Плоского Толбачика и шлаковых конусов Толбачинского дола представлены базальтами нескольких петрологических разновидностей. Среди них принято выделять два главных, наиболее распространенных типа: магнезиальные базальты умеренной щелочности (тип I) и субщелочные глиноземистые базальты (тип III). В меньшей степени отмечаются их переходные разновидности: магнезиальные промежуточные (тип II) и глиноземистые промежуточные (тип IV) базальты (Волынец, Флеров, 1976; Флеров, Богоявленская, 1978; Флеров и др., 2015).

Петрографические характеристики базальтов разных типов приведены в таблице 1.3.

Средние химические составы базальтов двух крайних типов (I и III) таковы (мас. %): 49.95 SiO<sub>2</sub>, 14.41 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.18 FeO, 10.14 CaO, 9.44 MgO, 2.62 Na<sub>2</sub>O, 1.22 K<sub>2</sub>O, 1.22 TiO<sub>2</sub>, 0.30 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.19 MnO для магнезиального умеренной щелочности; 50.77 SiO<sub>2</sub>, 17.34 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.20 FeO, 8.70 CaO, 4.92 MgO, 3.44 Na<sub>2</sub>O, 1.88 K<sub>2</sub>O, 1.54 TiO<sub>2</sub>, 0.42 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.18 MnO для субщелочного глиноземистого (Большое ..., 1984).

Петрохимически два крайних типа отличаются в первую очередь отношением MgO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае магнезиальных базальтов типа I среднее арифметическое для этого соотношения составляет 0.66 (по 35 анализам), а для глиноземистого III типа – 0.28 (по 77 анализам). В целом зависимость между концентрациями MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носит дискретный характер, но позволяет различить указанные выше разновидности базальтов.

Петрологические, геохимические и термодинамические исследования свидетельствуют о том, что два типа магм имели разные очаги и поступали с разных глубин, а промежуточные разновидности образовались в результате их смешения в ходе подъема к поверхности (Волынец и др., 1978; Большое..., 1984). По мнению большинства исследователей, источником субщелочных глиноземистых базальтов в извержениях Толбачинских вулканов являются камеры, расположенные на глубине 4–5 км от земной

поверхности. Магнезиальные базальты связаны с более глубокими очагами – по разным оценкам от 12 до 23 км (Федотов и др., 2010; Волынец и др., 2013; Добрецов и др., 2016).

Таблица 1.3. Петрографические разновидности базальтов Толбачинской региональной зоны шлаковых конусов. Данные из монографии (Большое..., 1984)

Тип	Макроструктура	Минеральный состав основной массы	Субфенокристаллы (0.2 – 1.0 мм), их кол-во (об. %)	Фенокристаллы (> 1 мм), их кол-во (об. %)
I. Магнезиальный умеренной щелочности	Афировая, субафировая, редко порфировая	Срх+Ol+Pl, Pl+Срх+Ol	Срх+Ol(±Pl), Ol+Срх(±Pl) 3 – 15	Срх+Ol(±Pl) 0 – 2
II. Магнезиальный промежуточный	Афировая, субафировая	Pl+Ol+Срх, Ol+Pl	Ol+Срх+Pl 5 – 10	Срх, Срх+Ol 0 – 3
	Порфировая, мегаплагиофировая	Pl+Ol+Срх, Ol+Pl	Срх+Ol(±Pl), Ol+Срх+Pl 10 – 30	Pl+Срх(±Ol) 5 – 15
III. Субщелочной глиноземистый	Афировая, субафировая, порфировая, мегаплагиофировая	Pl+Ol+Срх, Ol+Pl	Pl+Ol 1 – 60	Ol+Срх(±Pl) Pl±Ol 0 – 40
IV. Глиноземистый промежуточный	Афировая, субафировая	Ol+Pl	Pl+Ol(±Срх), Срх+Ol+Pl 5 – 8	Срх±Ol±Pl Pl 0 – 2
	Порфировая, мегаплагиофировая	Ol+Pl	Pl+Срх+Ol 20 – 50	Pl+Срх(±Ol) 15 – 30

### 1.4.3 Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ) 1975-76 гг

Большое трещинное Толбачинское извержение 1975-76 гг (БТТИ) было заранее предсказано и подверглось тщательному изучению. Не будет преувеличением сказать, что это наилучшим образом изученное крупное базальтовое извержение в истории мировой вулканологии. Его подробное описание приводится в монографии (Большое..., 1984).

Эруптивная деятельность Северного прорыва (СП БТТИ) началась 6 июля 1975 года на трещине, вскрывшейся у подножия уже существовавшего голоценового шлакового конуса в 18 км от кальдеры Плоского Толбачика (рис. 1.2). До 23 июля из трещины непрерывно происходил выброс раскаленной пироклаستيку, которая образовывала газопепловую огненную колонну, достигавшую высоты 5–6 км. 27 июля извержение приобрело эффузивно-эксплозивный характер с выносом лавы. К 9 августа формирование Первого шлакового конуса завершилось, но в 750–800 м к северо-западу от него открылась новая трещина, из которой стали вытекать вязкие лавовые потоки, – начался рост Второго конуса. 16 августа к северу от Второго конуса образовалась система трещин, давшая начало Третьему конусу. Еще через пять дней начал расти Четвертый конус. Эруптивная деятельность Северного прорыва завершилась излиянием жидких лав из

мелких бокк у подножия Второго конуса и полностью прекратилась 15 сентября 1975 г. В итоге за 72 дня извержения сформировались три крупных шлаковых конуса высотой 299, 278 и 108 м соответственно.

Продукты извержения СП БТТИ состоят в основном из магнезиальных базальтов умеренной щелочности (I типа). Пирокластический материал начальной, эксплозивной, стадии извержения представлен оливин-пироксеновыми базальтами с преобладанием субфенокристаллов клинопироксена. С началом излияния жидких магм и далее в породах постепенно возрастает доля вкрапленников оливина и плагиоклаза. Для заключительного этапа извержения характерны оливиновые базальты переходных типов (II и IV).

Южный прорыв, как и Северный, произошел в полосе шлаковых конусов, приуроченных к трещинной зоне к юго-западу от Плоского Толбачика, в 28 км от кальдеры. Его извержение началось 17 сентября 1975 г из нескольких жерл, неравномерно распределенных вдоль открывшейся трещины. К 1 октября трещинное извержение сменилось центральным, с единственным действующим жерлом. К окончанию извержения, последовавшему 10 декабря 1976 г, высота конуса на Южном прорыве достигла 165 м. Общий объем выброшенного за период извержения вулканического материала составил 0.87 км<sup>3</sup>. Основной особенностью извержения Южного прорыва был резко выраженный эффузивный характер с излиянием текучих лав, близкий к гавайскому типу. Базальты Южного прорыва представлены преимущественно субщелочными глиноземистыми оливин-плагиоклазовыми мегаплагиофировой структуры с вкрапленниками плагиоклаза до 2.5 см (Большое ..., 1984).

#### **1.4.4 Фумарольные поля конусов БТТИ**

Поскольку эксгаляционные минералы Толбачика, которые будут упоминаться в этом разделе и далее в работе, весьма редкие и малоизвестные, для удобства читателей в Приложении 1 помещен их алфавитный список с формулами.

#### **Первый конус Северного Прорыва БТТИ**

Подробные сведения о фумарольных полях Первого конуса приведены в работах (Набоко, Главатских, 1983; Вергасова и др., 2007).

После завершения эруптивной деятельности Первого конуса фумарольная деятельность сосредоточилась на четырех площадках в бортах кратера.

Западное фумарольное поле приурочено к уступу агглютинатов в прижерловой зоне западной части кратера. Температура газов у поверхности в 1980 г достигала 450–500°C. Измененный шлак вокруг уступа в это время имел желтовато-белый цвет и был покрыт

корочками фторидов. В трещинах образовывались скопления нашатыря, «сильвинита» (твердого раствора NaCl-KCl со структурой галита), гематита, щербинаита, встречались халькантит и халькокианит (последующими наблюдениями собственные минералы меди на Первом конусе выявлены не были).

Северное фумарольное поле сформировалось на северном склоне кратера, в 25–30 м ниже его кромки, в районе концентрической трещины, примыкающей к околожерловой зоне. В конце 1970-х гг оно было покрыто светло-желтыми плитами возгонов мощностью до 15 см, состоящими в основном из гипса и бассанита. Сквозь обеленный вулканический шлак с корками возгонов непрерывно фильтровались газы температурой до 400–550°C. Вдоль концентрической трещины, в наиболее высокотемпературной зоне, происходило интенсивное отложение щербинаита, скопления которого составляли жилообразное «рудное» тело длиной 20 м и шириной до 2 м. По стенке отрыва высотой около 3 м в минеральном составе инкрустаций была проявлена вертикальная зональность. В нижней части развивались игольчатые агрегаты щербинаита; выше по разрезу его сменяли зернистые корочки халькокианита и халькантита. Под действием атмосферной влаги халькокианит исчезал, а в ассоциации с халькантитом наблюдался мелантерит. Выше, под гипсовым экраном, был обилён чешуйчатый гематит. В 1980 г большая часть этого фумарольного поля была разрушена, а минерализованные плиты скатились в кратер.

Восточное фумарольное поле расположено в привершинной части восточной кромки кратера. Базальтовый шлак в верхних частях гребня в 1980-е гг был осветлен и превращен в белую сыпучую массу, состоящую преимущественно из опала и покрытую местами гипсовой коркой (то же самое наблюдалось нами и в 2021–22 гг).

Южное поле тяготеет к зоне ступенчатого проседания с фрагментами пяти кольцевых трещин в обрывистой южной стенке кратера. В 1980 г шлак в пределах поля на глубине около 70 см был нагрет до 350–400°C. На нижних ступенях зоны проседания в пустотах среди шлака развивались агрегаты чешуйчатого гематита и халькантита. Шлак на верхней ступени был покрыт толстой (до 10 см) коркой, состоящей из гипса и опала с включениями гематита. Над площадкой верхней ступени, на уступе, наблюдались ярко-оранжевые почки хлоридов (Набоко, Главатских, 1983).

К настоящему времени фумарольная активность в наибольшей степени проявлена на Северном фумарольном поле, где температура газовых выходов достигает 350°C (по данным наших измерений 2021 г). В небольших фумарольных полостях и местами на поверхности поля измененный красно-бурый вулканический шлак покрыт белыми или чуть розоватыми корочками, состоящими в основном из флюорита, селлаита и галита, а также охристо-желтыми скоплениями водных хлоридов сложного фазового состава.

К 2007 году список эксгальционных минералов Первого конуса, по данным Л.П. Вергасовой с соавторами (2007), включал около 50 минералов (исключая самородную серу и муассанит, связь которых с фумаролами окислительного типа сомнительна), представленных оксидами, фторидами, силикофторидами, хлоридами, сульфатами, карбонатами. Здесь в том числе был обнаружен селенит софиит  $Zn_2(SeO_3)Cl_2$  (Вергасова и др., 1989).

### **Второй конус Северного прорыва БТТИ**

Отличительной чертой Второго конуса стало наличие многочисленных полостей, включая довольно глубоко расположенные (более 1 м от дневной поверхности), которые послужили своеобразными газовыми ловушками, создавшими благоприятную среду для роста кристаллов, формирования и сохранения разнообразных минеральных агрегатов (Вергасова, Филатов, 2016). Большая часть новых эксгальционных минералов Толбачика была открыта именно в фумаролах Второго конуса.

#### ***Фумаролы Второго конуса в 1976-86 гг***

Фумарольные площадки, сформировавшиеся по завершении извержения, были приурочены к зонам трещиноватости на кромке и склонах кратера, а также на перемычке между Первым и Вторым конусами. В 1976 г занимаемая действующими фумаролами площадь составляла 10 тыс. м<sup>2</sup>. На каждый 1 м<sup>2</sup> разогретых площадок приходилось по одному сильному газовому выходу со средним дебитом 1 л/с. Самые высокие температуры газов (около 700°C) были зафиксированы в фумаролах, приуроченных к трещинам; более низкие (300–400°C) – на площадках между трещинами. На внешних склонах конуса в 1976 г породы на глубине 30 см были прогреты до 70–80°C (Меняйлов и др., 1980). Наиболее интенсивная фумарольная деятельность проявилась в юго-восточной части гребня на т.н. Главном фумарольном поле (Набоко, Главатских, 1983) (рис. 1.3).

Рядом авторов (Меняйлов и др. 1980, Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 2016) отмечена пространственная приуроченность различных эксгальционных минеральных ассоциаций к трещинам разных типов.

*Фумаролы линейных зон деформации.* Ряд долгоживущих высокотемпературных газовых выходов Главного фумарольного поля с богатой эксгальционной минерализацией возник в трещинах, контролирующих линейные зоны деформаций субмеридионального направления (вдоль оси прорыва).

*Фумаролы Медная-1 и Медная-2.* С июня 1976 г на одной из трещин действовала фумарола Медная-1. По данным измерений 1976 г, белесые газы, выделявшиеся сквозь заполняющий ее шлак, имели температуру около 700°C. Пирокластический материал был

разогрет до красного каления. Рядом находилась фумарола Медная-2 с температурой выше 600°C (Меняйлов и др., 1980; Набоко, Главатских, 1983). В более поздних литературных источниках фумаролы Медная-1 и Медная-2, как правило, объединяют под общим названием Медная. Согласно описаниям, приведенным в работе (Вергасова, Филатов, 2016), под лавовыми глыбами наблюдалась четкая зональность в распределении эксгаляционных минеральных агрегатов. Наиболее высокотемпературная осветленная зона, по состоянию на 1977 г, была сложена прозрачными пластинчатыми кристаллами сульфатов группы афтталита. Ее сменяла зона, где были обильны скопления изумрудно-зеленых кристаллов эвхлорина и пийпита в сочетании с дымчатым халькокианитом и каштаново-бурым долерофанитом. Далее отмечались черные чешуйчатые выделения меланоталлита, а по краям глыбы осаждался коричневый или охристый скрытокристаллический толбачит (Вергасова, Филатов, 1983). При температуре 480°C зафиксировано образование тенорита. В этой же фумароле в ассоциации с эвхлорином встречались минералы ряда набокоит-атласовит (Попова и др., 1987; Вергасова, Филатов, 2012).



*Рис. 1.3. Второй конус Северного прорыва БТТИ. Стрелкой показано расположение Главного фумарольного поля. Фото автора, 2022 г.*

*Фумарола Ядовитая* начала действовать к июлю 1976 г (и действует по сей день – рис. 1.4) в 2.5 м к северу от фумаролы Медная-1, на продолжении той же трещины. В первые годы после извержения трещина в этом месте не была заполнена обломочным материалом и имела глубину около 2 м при ширине 1–1.5 м (Набоко, Главатских, 1983). Газы, температура которых в августе 1976 г составляла около 400°C на выходе и 700°C на

глубине 2 м, выделялись из отверстия на стенке трещины с легким шумом. Они были насыщены мельчайшими твердыми частицами солей, за счет чего имели буро-оранжевый цвет (Меняйлов и др., 1980). Размер минерализованной полости в сечении составлял на поверхности около 1 х 1.5 м. Потолочная часть полости была покрыта скрытокристаллическими, спутанноволокнистыми и землистыми отложениями смоляно-черного и охряно-бурого цвета. Преобладающим минералом являлся толбачит, в меньшей степени был развит меланоталлит; в качестве аксессуарных установлены гематит, ламмерит, ленинградит (Вергасова и др., 1990). В разрезе корок возгонов наблюдалась микронеональность, выражавшаяся в чередовании слоев (до 1 см мощностью) золотисто-бурых хлоридов меди и тонких (до 1 мм) прослоев зеленых оксосульфатов меди, калия и натрия (Вергасова, Филатов, 2016). Вблизи края вверху полости выделялись капли нефтяно-черного газового конденсата. Дно и стенки покрывали кристаллические отложения изумрудно- и буровато-зеленого цвета, в минеральном составе которых преобладали эвхлорин и камчаткит (Вергасова и др., 1988); в качестве второстепенных присутствовали члены ряда ключевскит-алюмоключевскит, англезит, гематит, тенорит, копиарсит, ламмерит и ламмерит-β (Вергасова и др., 2009; Вергасова, Филатов, 2016). В полости также наблюдались сталактито- и сталагмитоподобные наросты до 15 см длиной, состоявшие из оксосульфатов меди (Вергасова, Черепова, 1979). Со временем минеральный состав инкрустаций изменился: появились аларсит, лангбейнит, алюмоключевскит, стеклит (Вергасова, Филатов, 2016).



*Рис. 1.4. Минерализованная полость фумаролы Ядовитой. Фото автора, 2021 г.*

*Фумарола Новая* была описана в апреле 1977 г на внешней трещине вершины Второго конуса. Газ имел температуру около 700°C (Меняйлов и др., 1980; Набоко,



Главатских, 1983). Образцы, отобранные из этой фумаролы, представляли собой куски шлака кирпично-красного цвета, местами покрытые иссиня-черными уплощенными кристаллами меланоталлита, а также халькокианита, долерофанита, хлороменита, никсоболевита (Вергасова, Филатов, 2012, 2016; Vergasova et al., 2014).

*Фумарола Золотая* получила свое название в связи с обнаружением в ее возгонах самородного золота. Она действовала приблизительно в 100 м к югу от фумаролы Ядовитой, предположительно на той же трещине, но существовала недолго. Устье фумаролы было обозначено на поверхности темно-бурым пятном диаметром 15–20 см на фоне осветленного шлака. В его пределах наблюдалось обрастание обломков базальта пластинчатым и скрытокристаллическим меланоталлитом, а также волосовидным толбачитом. Пирокластический материал ниже по разрезу под воздействием газов испытал значительные преобразования, в результате чего был превращен в рыхлую, вспененную массу кирпично-красного (за счет тонкодисперсного гематита) цвета. На измененном шлаке наблюдались скопления халькокианита, федотовита, тенорита, эвхлорина. На большей глубине среди эксгаляционных минералов преобладали сульфаты Na, Ca, Mg в виде скрытокристаллических бесцветных и белых корочек. В качестве аксессуарных присутствовали селениты и оксоселениты (софиит, ильинскит, бернсит, парагеоргбокиит, аллохалькоселит) в ассоциации с котуннитом и вергасоваитом (Вергасова, Филатов, 2012; Вергасова, Филатов, 2016). Выделения самородного золота встречались на глубине 20–30 см (Вергасова и др., 2000).

#### *Фумаролы Микрограбена*

Среди линейных зон деформации в привершинной части Второго конуса выделяется т.н. Микрограбен – грабеноподобное опускание шириной 25–30 м с протяженностью около 200 м. Вдоль его бортов к 1980 г появились глубокие трещины, постепенно расширявшиеся и заполнявшиеся обломками пирокластического материала. К этим трещинам и приурочена фумарольная деятельность.

В 1980–1985 гг фумаролы в подножии западного борта были обозначены на поверхности выпуклыми минеральными экранами диаметром 1–1.5 м, состоящими из измененного базальта и ральстонита. В одной из вскрытых фумарольных камер такого типа (температурой 350°C) инкрустации под экраном были представлены пийпитом, теноритом, долерофанитом, халькокианитом и эвхлорином. Иногда встречались сростки прозрачных кристаллов арканита. Глубже 50 см был развит преимущественно тенорит. В противоположной (восточной) стенке трещины у западного борта в это же время были отмечены фумаролы открытого типа с температурой газов на выходе до 420°C. В устьях отлагались темно-красные зернистые скопления пономаревита, далее на глубину около

полуметра был развит преимущественно пийпит, а еще глубже – сильвин (Вергасова, Филатов, 2016). В образцах, отобранных в 1980 г из такой фумаролы, в ассоциации с сильвином были обнаружены арсенаты: ламмерит (Вергасова, Филатов, 1993), аларсит (Семенова и др., 1994), урусовит (Vergasova et al., 2000), копарсит (Vergasova et al., 1999), филатовит (Vergasova et al., 2004), брадачекит (Filatov et al., 2001), ламмерит-β (Старова и др., 2011), йохиллерит (Главатских, Быкова, 1998) и другие. Здесь же был впервые выявлен обогащенный As калиевый полевой шпат (Vergasova et al., 2004). Некоторое время его считали ортоклазом; недавними исследованиями было установлено, что это санидин (Shchipalkina et al., 2020a).

Большинство фумарол Микрограбена в первые годы исследований не получили собственных названий, за исключением двух – Сиреневой и Меланоталлитовой. *Фумарола Сиреневая* действовала на дне трещины в основании западного борта в 15–20 м к востоку от фумаролы Ядовитой. Название она получила благодаря сиреневому налету, обнаруженному вокруг ее устья в 1985 г. Температура выходящего газа у поверхности держалась на уровне 400–500°C. Газовый выход был запечатан корками хлоридов Zn и Cu, глубже развивались федотовит, халькокианит, долерофанит и эвхлорин с небольшим количеством англезита, вергасоваита и минералов ряда набокоит-атласовит (Вергасова, Филатов, 2016). *Фумарола Меланоталлитовая* находилась в одной из трещин у восточного борта микрограбена примерно в 50 м от фумаролы Ядовитой. Газовый выход был скрыт под красно-бурыми лавовыми глыбами. В 1981 г в возгонах резко преобладал меланоталлит; спустя два года помимо него в обилии стали отлагаться галит, сильвин и тенорит; в небольшом количестве присутствовали хлороменит, никсоболевит и прюиттит (Shuvalov et al., 2013). В 1985 г под обломками вулканической породы у газового выхода с температурой 230°C образовывались ватоподобные скопления хлорида цинка, а также пластинчатые кристаллы софиита. На стенках трещины рядом с фумаролой встречались котуннит, самородное золото, пономаревит, ральстонит, галит и сильвин (Вергасова, Филатов, 2016).

#### *Фумаролы, связанные с радиальными трещинами*

Эксгалационные отложения отмечались в радиальных трещинах глубиной более 1 м на северо-восточной окраине Главного фумарольного поля, а также на перемычке между Первым и Вторым конусами. В 1981 г температура в трещинах поднималась выше 500°C. Шлак на краю был уплотнен и сцементирован фторидами. На стенках трещины под ним наблюдалась «бахрома» (1–2 см толщиной) из дендритоподобного вишнево-красного пономаревита, а глубже – более широкая (до 10 см) бледно-травяно-зеленая полоса из отложений «сильвинита» с примесью медных минералов. Ниже был развит пластинчатый

тенорит. В подобных трещинах на перемычке между конусами отмечался также пономаревит.

*Фумаролы, связанные с концентрическими трещинами*

На дне концентрических трещин, оконтуривающих кратер, до 1985 г отлагались однообразные возгоны в виде массивных галит-сильвиновых агрегатов, цементирующих шлак, и мелких розеток гипса. Температура в это время здесь достигала 500°C (Вергасова, Филатов, 2016).

***Фумаролы Второго конуса по материалам исследований 2012-22 гг***

В настоящее время (по состоянию на 2022 г) в пределах Главного поля все еще сохраняется существенная фумарольная активность. По результатам замеров, выполненных с помощью хромель-алюмелевой термопары в период с 2012 по 2022 гг нашей исследовательской группой, температура некоторых фумарол достигает 500°C.

Фумарольная деятельность сосредоточена главным образом в пределах Микрограбена, особенно в трещине вдоль его западного борта, и в меньшей степени – вдоль восточного, а также на линейной трещине к западу от него, где находится фумарола Ядовитая. На этих участках наблюдаются многочисленные рассеянные выходы достаточно слабых газовых струй, которые периодически меняют свою локализацию.

Лавовые глыбы, вулканические бомбы и шлак в пределах поля на глубину около 30 см от дневной поверхности частично превращены в лёгкие пористые корки, состоящие преимущественно из опала (Сандалов, 2020), и характеризуются пёстрыми окрасками от белых, пепельно-серых и жёлтых до зеленовато-серых и вишнёво-красных тонов. Измененный пирокластический материал местами в разной степени нагрет.

Из фумарол, возникших в 1976 г и описанных в работе (Набоко, Главатских, 1983), продолжает действовать только Ядовитая. Кроме неё в пределах поля выделено ещё несколько активных фумарол с обильной и разнообразной эксгаляционной минерализацией: Арсенатная, Главная Теноритовая и Пятно, а также фумарола, не получившая собственного названия (в работе далее она фигурирует как «безымянная»).

*Фумарола Арсенатная*, впервые описанная в 2012 г (Rekov et al., 2014a), детально изучается на протяжении последнего десятилетия. Относящийся к ней минерализованный участок расположен на дне трещины в подножии западного борта Микрограбена (рис.1.5-а). Он имеет длину около 15 м при ширине 1–1.5 м в южной части и 3–4 м – в северной. Эксгаляционная минерализация развита в системе полостей (рис.1.5-б) между вулканическими бомбами и обломками вулканического шлака на глубину от ~ 0.3 до 4 м от дневной поверхности (Rekov et al., 2018a). В инкрустациях прослеживается достаточно отчетливая вертикальная зональность, выраженная сменой одних минеральных

ассоциаций другими. В общем виде она описана в работах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020b) (рис. 1.6).

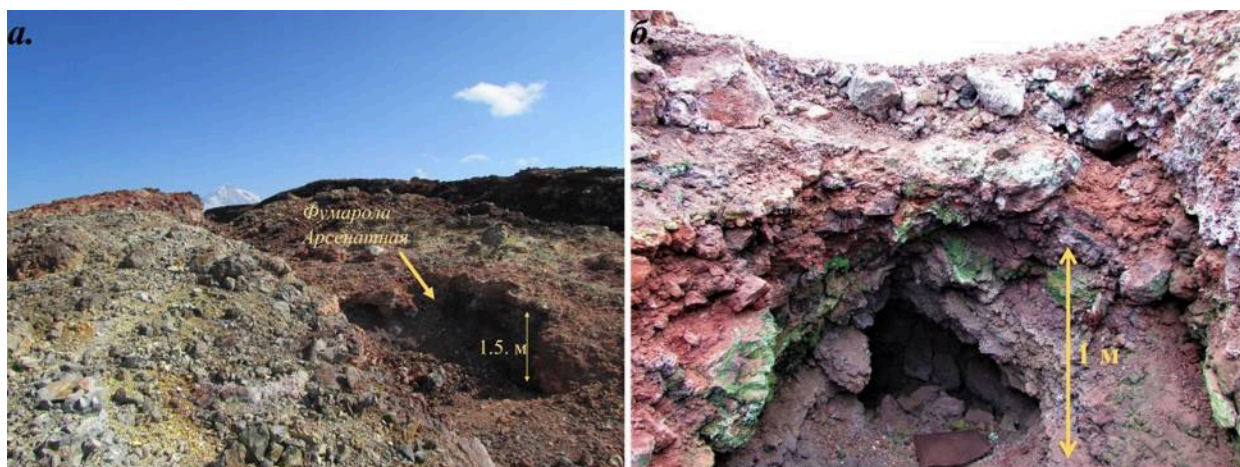


Рис. 1.5. а) Вид сверху на трещину в подножии западного борта Микрограбена, где расположена фумарола Арсенатная; б) минерализованная полость фумаролы Арсенатной. Фото автора, 2022 г.

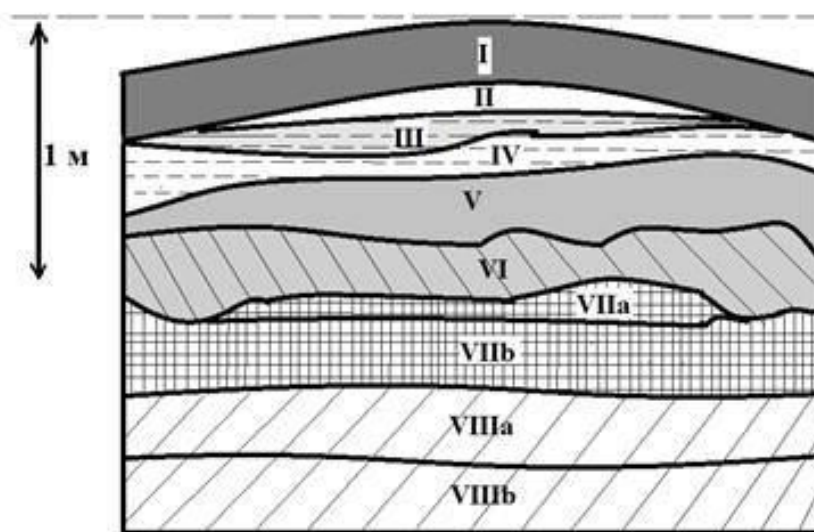


Рис. 1.6. Схематический разрез фумаролы Арсенатной, построенный по данным работ (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020c). I – зона опализации шлака; II – зона опализации с отложениями гипса; III – зона водных сульфатов Ca, Mg, Si; IV – зона водных сульфатов Si и гипса; V – зона безводных медных сульфатов; VI – полиминеральная зона; VII – зона арсенатов группы аллюодита (а – верхняя часть, б – нижняя часть); VIII – ангидритовая («белая») зона (а – верхняя часть, б – нижняя часть).

В приповерхностной части фумаролы (зоны I и II на рис. 1.6), которая доступна интенсивному воздействию атмосферных агентов, инкрустации маломощны, распределены неравномерно и представлены в основном гипсом, иногда – водными сульфатами меди и хлоридами железа в виде массивных корок и натечных агрегатов. С

глубины 20–30 см (в разных частях фумаролы эта глубина может быть большей или меньшей) в обилии появляются водные сульфаты Ca, Mg и Cu (зоны III и IV).

Область развития водных сульфатов сменяет зона безводных сульфатов (V на рис. 1.6). Её возгоны состоят преимущественно из медных сульфатов и оксосульфатов (эвхлорин, вульфит, хлоротионит, халькокианит, долерофанит, дравертит, федотовит и др.), минералов ряда лангбейнит-кальциолангбейнит, ангидрита, англезита, тенорита, гематита. Температура здесь составляет 180–250°C и, в целом, увеличивается с глубиной. С этого уровня в инкрустациях перестают встречаться минералы, в сколь-нибудь значимых количествах содержащие водород (Pekov et al., 2018a).

Сульфатная зона не имеет четкой границы со следующей – полиминеральной (VI на рис. 1.6). Инкрустации здесь имеют смешанный минеральный состав и состоят преимущественно из безводных сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов (минералы групп лангбейнита и афтиталита, метатенардит, ангидрит, арканит), арсенатов с широким набором видообразующих катионов (в том числе с Cu), обогащенного As санидина, фторфлогопита, галита и сильвина (преимущественно в виде «сильвинита»), гематита, тенорита. В настоящее время полиминеральной зоне соответствуют температуры 250–400°C, однако данные геотермометрии свидетельствуют о том, что формирование её минеральных ассоциаций происходило при температуре  $\geq 450^\circ\text{C}$  (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020c).

Расположенная ниже по разрезу зона арсенатов группы аллюодита (VII на рис. 1.6) характеризуется широким развитием йохиллерита, кальцийохиллерита, никенихита и бадаловита, а также фторфлогопита, минералов группы афтиталита, гематита. Она демонстрирует своеобразный переход от минеральных ассоциаций средней части фумаролы с обильной и разнообразной медной минерализацией к нижней, наиболее высокотемпературной зоне. Собственные минералы меди встречаются только в верхней её части (VIIa) и представлены йохиллеритом и никенихитом; глубже Cu перестает играть роль видообразующего катиона.

Наконец, в глубинной ангидритовой, или «белой», зоне инкрустации состоят преимущественно из ангидрита (из-за обилия которого она и получила название), диопсида, гематита с подчиненным количеством магнезиоферрита, форстерита, членов ряда гаюин-содалит, кальцийохиллерита, минералов надгруппы апатита (свабит, фторапатит, плинусит), групп тилазита (тилазит, As-содержащий изокит) и вагнерита (As-содержащий вагнерит, арсеновагнерит). В верхней части, кроме того, (VIIa на рис. 1.6) широко развит фторфлогопит, встречается касситерит; в нижней (VIIb) появляются повеллит, людвигит, представители группы рабдоборита, а также минералы надгруппы

граната – андрадит, шеферит и берцелиит. В настоящее время наиболее высокая температура, зафиксированная во вскрытых полостях «белой» зоны, составляет около 500°C.

В целом, эти зоны не выдержаны по мощности и глубине залегания в разных частях fumaroles и четкие границы между ними не всегда можно обозначить. Кроме того, в каждой зоне возможно выделить несколько «подзон» с разными минеральными ассоциациями.

*Фумарола Главная Теноритовая* расположена чуть южнее fumaroles Арсенатной, в той же трещине (у западной её стенки) в подножии западного борта Микрограбена (рис. 1.7). По данным наших наблюдений, на глубине от 20–30 см до ~ 1.5 м от поверхности возгоны представлены в основном теноритом в виде как тонкокристаллического налета на базальтовом шлаке, так и сростков достаточно крупных (до 5 см) кристаллов разнообразной морфологии. В небольшом количестве присутствуют гнезда медных сульфатов, а также корочки различных безводных сульфатов K, Na, Ca и Mg.



Рис. 1.7. *Фумарола Главная Теноритовая*. Фото автора, 2022 г.

*Безымянная fumarола* действовала в 10 м к северу от fumarола Ядовитой в течение нескольких лет после Трещинного Толбачинского извержения 2012-13 гг. Ее инкрустации состоят преимущественно из ангидрита и гематита; собственные минералы меди, мышьяка, ванадия здесь не выявлены.

### **Третий конус Северного прорыва БТТИ**

На Третьем конусе фумарольная деятельность была достаточно слабой и непродолжительной. Она отмечалась местами в Большом и Малом кратерах и была связана с кольцевыми и радиальными трещинами. Температура газов здесь не превышала 500°C. Возгоны состояли из гематита, галита, сильвина, флюорита, ральстонита, карбонатов (Набоко, Главатских, 1983).

В настоящее время проявлений фумарольной активности на этом конусе нет.

### **Южный прорыв БТТИ**

Постэруптивная деятельность Южного Прорыва проявлялась значительно слабее по сравнению с Северным (Меняйлов и др., 1980).

По окончании извержения Восьмого конуса (главного шлакового конуса Южного прорыва) в его привершинной части, вдоль кромки кратера, образовалось несколько фумарольных площадок. Газы просачивались сквозь шлак и пепел по площади склона; отдельных, четко выраженных fumarol не возникало. Изменение вулканической породы было проявлено незначительно. Только в северо-восточной части конуса в 1978 г была описана fumarola Вершина с температурой газа около 300°C на выходе. На расстоянии 200–250 м севернее подножия конуса в лавовом покрове располагался крупный провал, по периферии которого в течение полутора лет сохранялись светящиеся трещины, из которых выделялся газ с температурой до 700°C и образовывались возгоны галита (Меняйлов и др., 1980).

#### **1.4.5 Состав фумарольных газов БТТИ**

По данным И.А. Меняйлова с соавторами (1980), фумарольный газ Второго конуса СП БТТИ, пробы которого отбирались из fumarol Медная, Ядовитая и Новая, уже в 1976 г состоял преимущественно из N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в пропорциях, близких к атмосферным, а также из CO<sub>2</sub>, HCl, HF, SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в переменных соотношениях (табл. 1.4). Эксгаляции были «сухими» – количество водяного пара оказалось весьма незначительно. Фумарольные газы Первого конуса, в особенности Южной фумарольной площадки, отличались заметно меньшим содержанием «атмосферных» компонентов – O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, – при большем количестве H<sub>2</sub>O. К весне 1977 г концентрации вулканогенных составляющих на обоих конусах снизились. В газовых конденсатах Северного прорыва отмечались высокие концентрации Cl, F, Na, K, Rb, Cs, Zn, Pb, Se, Sb, Cu, Ag, Au, Cd, As, Pt, Mo (цифры см. в цитированной выше работе).

В пробах газа, отобранных на Восьмом конусе Южного прорыва, также доминировали  $O_2$  и  $N_2$ , а содержание  $H_2O$  было невелико (Меняйлов и др., 1980).

В последнее время фумарольный газ Второго конуса Северного прорыва приблизительно на 99 мол. % состоит из атмосферного воздуха, менее 1 мол. % приходится на водяной пар и около 0.1 об. % – на вулканогенные компоненты – HF, HCl,  $CO_2$ ,  $SO_2$  (Zelenski et al., 2011). Возле фумарольных выходов и во вскрытых камерах ощущается слабый запах соляной кислоты, усиливающийся в полостях Ядовитой и Главной Теноритовой фумарол.

Для Первого конуса нет опубликованных данных последних лет по составу фумарольного газа, но запах HCl здесь проявляется сильнее, и для дыхания газовая смесь более тяжела по сравнению с Вторым конусом. По-видимому, доля глубинных кислотных компонентов и воды в этом газе больше, как и в первые годы после БТТИ.

*Таблица 1.4. Состав фумарольных газов Первого и Второго конусов Северного прорыва и Восьмого конуса Южного прорыва БТТИ в августе 1976 и апреле 1977 г. Данные из работы (Меняйлов и др., 1980)*

	год	t, °C	Компонент, мол. %							
			$N_2$	$O_2$	$H_2O$	$CO_2$	HF	HCl	$SO_2$	$H_2$
Первый конус, Южное поле	1976	360	37.44	3.09	57.01	0.76	0.41	1.08	0.05	0.16
	1977	350	51.97	7.00	40.34	0.22	0.01	0.45	0.01	н.п.о
Первый конус, Северное поле	1976	630	81.86	8.81	6.91	1.77	0.09	0.26	0.09	0.20
	1977	500	58.23	7.05	33.74	0.54	0.06	0.27	0.01	н.п.о.
Второй конус, фумарола Медная-1	1976	650	79.49	16.83	2.41	0.32	0.04	0.48	0.18	0.29
	1977	450	77.31	19.17	3.31	0.24	0.00	0.02	0.00	н.п.о.
Второй конус, фумарола Ядовитая	1976	450	79.15	16.13	2.96	1.04	0.01	0.54	0.05	0.10
Второй конус, фумарола Новая	1977	700	75.35	19.65	4.17	0.09	0.00	0.27	0.01	н.п.о.
Восьмой конус, лавовый поток	1977	700	75.90	19.86	4.20	0.04	0.00	0.01	0.00	0.01

#### **1.4.6 Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН 2012-13 гг (ТТИ)**

Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (ТТИ-50) началось 27 ноября 2012 г на южном склоне Плоского Толбачика. Выбросы лавы происходили из двух эруптивных центров, возникших вдоль радиальной трещины длиной около 6 км и получивших названия в честь Игоря Меняйлова (Верхний прорыв) и Софьи Набоко (Нижний прорыв). Извержение продолжалось 280 дней и дало около  $0.55 \text{ км}^3$  вулканитов. Образовавшийся в результате новый моногенный



вулкан – конус им. С. И. Набоко – к концу извержения имел высоту 120 м, а его кратер достиг диаметра 100 м при глубине 30 м. Суммарная площадь лавовых потоков составила 36 км<sup>2</sup> (Belousov et al., 2015; Добрецов и др., 2016, Толбачинское ..., 2017).

На начальном этапе извержения в 2012 году из прорыва И. Меняйлова изливались андезибазальты. Затем они сменились базальтовыми лавами, близкими по составу к субщелочным глиноземистым базальтам Южного прорыва БТТИ (Волынец и др., 2013).

На раскаленных лавовых потоках в 2013 г отмечалось интенсивное развитие эксгальционнной минерализации. Значительные скопления образовывали тенорит, галит, Cu-содержащие хлориды, сульфаты и оксосульфаты (Карпов и др., 2013; Савельев, 2013). Своеобразная минерализация возникла и в лавовых трубах, протяженная система которых сформировалась в застывающих потоках. Возгоны на стенках труб состояли преимущественно из сильвина, галита, тенорита и гематита, нараставших на корку магнезиоферрита, иногда Cu-содержащего (Sharygin et al., 2018). На контакте вулканической породы с этими эксгальционнными отложениями наблюдалась реакционная кайма из агрегата эссенеита, алюмакерманита, волластонита, монтичеллита, гроссуляра и титанита (Kamenetsky et al., 2019). При остывании лавовых покровов эксгальционнная минерализация исчезла.

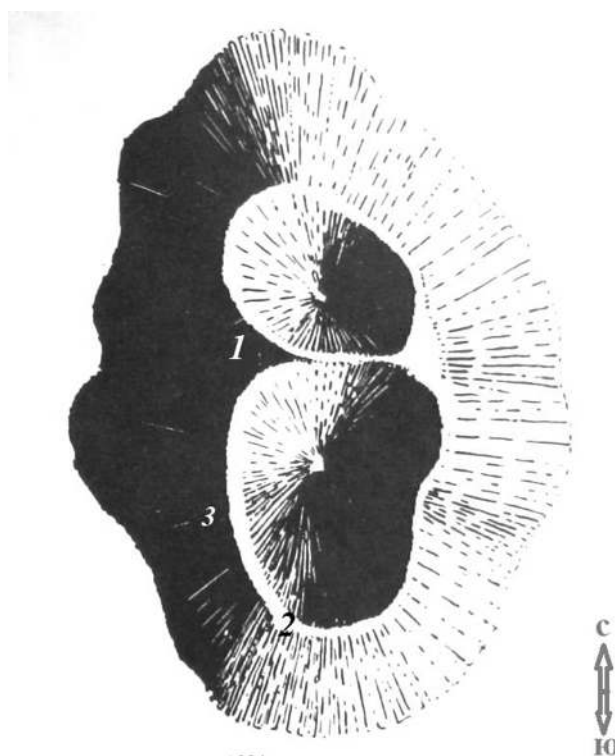
К 2021 г активные фумарольные поля сохранились на конусе им. С.И. Набоко. По нашим наблюдениям, интенсивная фумарольная деятельность проявлена прежде всего вдоль уступа в западной части внутреннего склона кратера. Температура газовых струй, поднимающихся из трещин и фильтрующихся сквозь вулканический шлак, на поверхности достигает 250°C (по данным измерений 2021 г). Вулканические шлак и бомбы в пределах Западного поля имеют кирпично-красный цвет и покрыты белесыми и охристо-желтыми прерывистыми корочками. Фумарольный газ более «влажный» по сравнению с газом Второго конуса Северного прорыва БТТИ, со стойким запахом соляной кислоты. Несколько фумарольных площадок размещаются на внешнем северном склоне конуса. Шлак в их пределах в значительной мере переработан в желтые, серые и кремово-белые опаловые корки, а возгоны как таковые на поверхности не наблюдаются. На глубине около 30 см температура составляет около 150°C.

В эксгальциях конуса им. С.И. Набоко и в бескорневых фумаролах на лавовых потоках открыт ряд новых минеральных видов, в т.ч. сульфаты бубноваит (Gorelova et al., 2016), саранчинаит (Siidra et al., 2018a), германянит (Siidra et al., 2018b), ительменит (Nazarchuk et al., 2018), беломаринаит (Filatov et al., 2019), борат маринаит (Chaplygin et al., 2015).

### 1.4.7 Палеофумаролы Толбачинского дола

Следы древней фумарольной деятельности обнаружены на нескольких конусах Толбачинского дола, сформировавшихся в период 1000–2000 лет назад. Это Высота 1004 (г. 1004), г. Высокая, Пельмень, Алаид, Песчаные горки. Палеофумарольные отложения большинства этих объектов представлены в основном гематитом, опалом, флюоритом (Набоко, Главатских, 1992), и лишь на конусе Высота 1004 выявлены собственные минералы Cu, Pb, Mo, Se, As, V и ряд эксгаляционных силикатов (Набоко, Главатских, 1992, Серафимова и др., 1994; Щипалкина, 2020; Pekov et al., 2022a).

На кромках двойного кратера конуса Высота 1004 сохранилась минерализация трех палеофумарольных полей: Западного, Южного и Юго-Западного (рис. 1.8, 1.9). Общие сведения о них приводятся в работах (Набоко, Главатских, 1992, Серафимова и др., 1994).



*Рис. 1.8. Расположение палеофумарольных полей конуса Высота 1004: 1 – Западное, 2 – Южное, 3 – Юго-Западное (рисунок из работы Набоко, Главатских (1983), с дополнениями).*

Западное палеофумарольное поле расположено в верхней части западной кромки северного кратера конуса. На поверхности поля наблюдаются минеральные корки, иногда плитообразной формы, мощностью до 15 см, состоящие преимущественно из фторидов (флюорит, селлаит), хризоколлы, атакамита, тенорита и гематита. Встречаются здесь антрерит, англезит, линарит, вульфенит, пироморфит, молибдоменит (Серафимова и др., 1994), корунд, шпинель, санидин, гаюин, фторфлогопит, индиалит (Щипалкина, 2020).

Южное палеофумарольное поле занимает достаточно узкую длинную площадку на крутом склоне гребня южного кратера. На измененном шлаке наблюдаются тонкие корочки гематита и фольбортита; установлены также санидин, анортоклаз, гаюин, диопсид, энстатит, форстерит, фторфлогопит, йохиллерит (Набоко, Главатских, 1992; Щипалкина, 2020), кайнотропит (Pekov et al., 2020b), плинусит (Pekov et al., 2022a).

О минералогии Юго-Западного поля в литературе не удалось найти сколь-нибудь детальных сведений: это поле лишь упомянуто в работе (Серафимова и др., 1994).

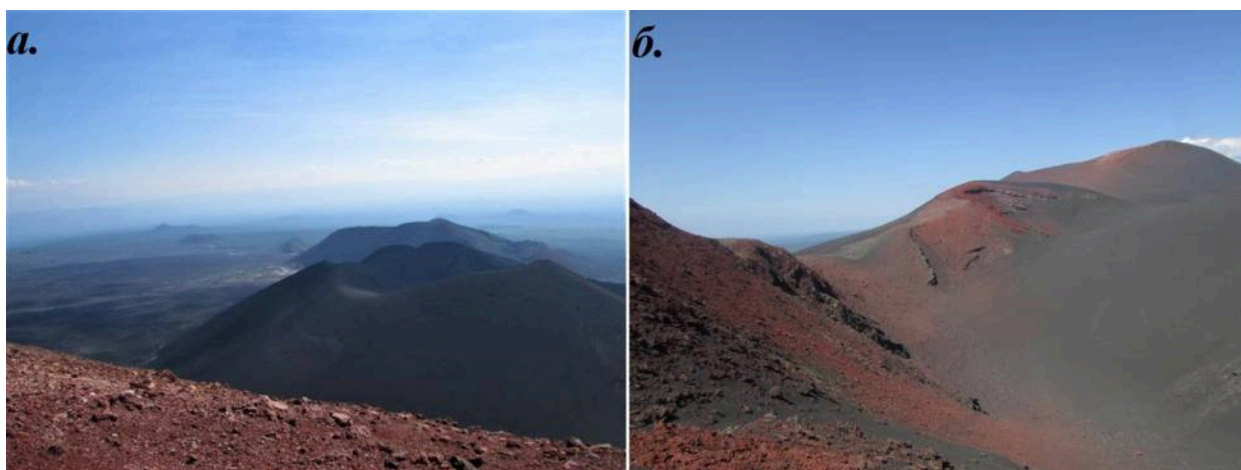


Рис. 1.9. а) Вид на г. 1004 с Первого конуса СП БТТИ; б) вид на Южное палеофумарольное поле г. 1004. Фото автора, 2022 г.

#### **1.4.8 История минералогического исследования фумарол вулкана Толбачик**

Начало комплексных минералогических исследований фумарольных отложений на Толбачике было связано с БТТИ 1975-76 гг. Непосредственно со времени становления фумарольных систем БТТИ их изучение велось научными коллективами Института вулканологии ДВНЦ АН СССР и Ленинградского государственного университета. Первые систематические сведения о минеральном составе возгонов БТТИ появляются в монографиях (Набоко, Главатских, 1983; Большое..., 1984). Усилиями Л.П. Вергасовой, С.К. Филатова, Е.К. Серафимовой и их коллег к 1990 году в фумаролах Толбачика было открыто 10 новых минеральных видов, а к 2009 – уже 31. С 2009 года над изучением эксгальационной минералогии Толбачика ведет работу научный коллектив под руководством И.В. Пекова. К настоящему времени (на 2022 г) Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) утверждено 138 новых минералов из фумарольных систем Толбачика. Подробно изучается и специфика тех толбачинских минералов, которые встречаются и в других генетических обстановках. Так, получены данные о

кристаллохимических и морфогенетических особенностях целого ряда эксгальционных представителей классов арсенатов и ванадатов (Pekov et al., 2018a; Кошлякова, 2019; Кошлякова и др., 2020), силикатов (Щипалкина, 2020; Shchipalkina et al., 2020b,c), оксидов (Pekov et al., 2018d; Сандалов, 2020; Сандалов и др., 2020, 2021).

За длительный период исследований опубликовано несколько обзорных статей по минералогии фумарол Толбачика (Вергасова, Филатов, 1993; Серафимова, 1992; Вергасова, Филатов, 2012; Вергасова, Филатов, 2016; Пеков и др., 2020).

Проводились на Толбачике и исследования, касающиеся газовой метасоматического изменения вулканической породы в постэруптивном процессе (Набоко, Главатских, 1983; Серафимова, 1996), но они имели скорее геохимический, чем минералогический характер и касались преимущественно приповерхностных газовых метасоматитов.

### **1.5 Особенности переноса вещества в вулканическом газе**

Данному вопросу посвящено весьма большое число публикаций (Bernard, Le Guern, 1986; Giggenbach, 1987; Symonds et al., 1987, 1992; Symonds, Reed, 1993; Taran et al., 1995; 2001; Korzhinsky et al., 1996; Чураков и др., 2000; Africano et al., 2002, 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005; Zelenski et al., 2013, 2014, 2020; Chaplygin et al., 2016). Для оценки летучести и форм переноса элементов в вулканическом газе используют фактор обогащения, или фактор концентрации ( $EF$  – enrichment factor), который определяется по формуле:  $EF_x = (C_x/C_r)_{\text{газ}} : (C_x/C_r)_{\text{порода}}$ , где  $C_x$  – концентрация конкретного элемента,  $C_r$  – концентрация эталонного элемента (Zoller et al., 1974). Эталонным элементом служит какой-либо из элементов с низкой летучестью (Zelenski et al., 2013). Сразу уточним, что под понятием летучесть будем понимать способность элемента при конкретных условиях находиться в газовой фазе, т.е. элементы с низкой летучестью при прочих равных условиях будут входить в твердые фазы легче, чем высоколетучие (Felder, Rousseau, 1986). Для разных эксгальционных систем (в зависимости от температурного диапазона, состава газа и вулканической породы) величины фактора обогащения одного и того же элемента различны, но выявляется ряд общих закономерностей. Наибольшие величины  $EF$  в температурном диапазоне 500–1100°C характерны для галогенов, халькофильных и некоторых сидерофильных элементов. Их транспорт в вулканическом газе осуществляется посредством различных летучих соединений. Щелочные металлы и Fe могут переноситься в форме как летучих соединений, так и твердых сульфатных частиц. Магний, Ca, Al, Ti, REE всегда имеют низкий  $EF$ ; предполагается, что они переносятся главным образом в виде аэрозоля, состоящего из мельчайших частиц вулканической породы и вторичных фаз –  $CaSO_4$ ,  $AlF_3$  и др. (Symonds et al., 1987; Symonds, Reed, 1993; Taran et al., 1995, 2001;

Zelenski et al., 2013, 2014). Газовый транспорт кремния при температурах ниже 1100°C, согласно данным термодинамического моделирования из работы (Чураков и др., 2000), возможен в форме SiO<sub>2</sub> или SiF<sub>4</sub>; Al – в форме KAlF<sub>4</sub> или NaAlF<sub>4</sub>; щелочных и щелочноземельных металлов – в виде простых хлоридов.

Значения log(EF) петрогенных элементов (о которых мы преимущественно и будем говорить, рассматривая изменение базальта), рассчитанные для вулканического газа ТТИ 2012-13 гг температурой около 1060°C следующие (в порядке увеличения): 0.00 для Mg, 0.02 для Ti, 0.34 для P, 0.38 для Ca, 0.42 для Al, 0.61 для Fe, 0.83 для Mn, 0.93 для Si, 2.37 для Na, 2.55 для K (Zelenski et al., 2014). Для S в том же газе log(EF) составляет 7.13, для Cl – 5.98, F – 5.49, As – 5.01, Cu – 3.31, Zn – 3.04, Sn – 3.14.

Температуры, при которых происходит конденсация летучих соединений, и формы концентрации того или иного элемента в кристаллических фазах индивидуальны для каждой фумарольной системы и зависят от ряда факторов, в том числе от фугитивности кислорода; тем не менее, различия в степени летучести разных элементов оказывают существенное влияние на последовательность формирования эксгальационной минерализации на фоне постепенного снижения температуры.

## **ГЛАВА 2. Материал и методы исследования**

### **2.1 Материал**

В процессе подготовки настоящей работы автором с разной степенью детальности изучено 315 образцов из активных и потухших фумарол Толбачинского дола. Генетическая серия включает 235 образцов:

- 161 образец из активных фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ: 150 образцов из различных зон фумаролы Арсенатной (в т.ч. с поверхности), 3 образца из фумаролы Ядовитой, 5 образцов из фумаролы Главной Теноритовой, 1 образец из фумаролы Пятно, 2 образца – из безымянной фумаролы).
- 8 образцов с активных фумарольных полей Первого конуса Северного прорыва БТТИ (7 – с Северного поля, 1 – с Восточного);
- 8 образцов с активных фумарольных полей конуса им. С. Набоко;
- 55 образцов из палеофумарол конуса Высота 1004 (42 – с Южного фумарольного поля, 13 – с Западного);
- 3 образца с потухшего фумарольного поля конуса извержения 1941 г.

Коллекция, собранная специально для изучения минералов группы лангбейнита, включает 68 образцов (значительная часть анализов этих минералов была получена в том числе на образцах из генетической серии); более редкий вантгоффит изучен в восьми образцах, флюоборит – в четырех.

Описания образцов приведены в Приложении 2.

Часть каменного материала собрана автором в ходе полевых работ на объектах Толбачинского дола в течении полевых сезонов 2021 и 2022 гг; другая часть (образцы из фумарол Ядовитой, Пятно и безымянной, а также около половины образцов из фумаролы Арсенатной) – предоставлена научным руководителем из коллекции, собранной в период с 2012 по 2018 г. При описаниях зональности минеральных инкрустаций автор ориентировалась преимущественно на собственные полевые наблюдения – в ходе работ на шлаковых конусах имелась возможность детально ознакомиться с масштабами развития и распределением тех или иных минеральных ассоциаций в фумарольных камерах.

### **2.2 Методы исследования**

#### ***Оптическая микроскопия***

Цветные микрофотографии получены автором при помощи бинокляра *Nikon SMZ18*, оснащенного цифровой фотокамерой, на кафедре петрологии Геологического

факультета МГУ. Описание породы в прозрачно-полированных шлифах осуществлялось с помощью микроскопа *Axioplan 2 imaging*.

### ***Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ***

Электронно-зондовые и электронно-микроскопические исследования выполнены в Лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии Геологического факультета МГУ при участии автора; аналитик – Н.Н. Кошлякова.

Данные по химическому составу минералов, а также изображения в отраженных и рассеянных электронах получены с помощью: 1) сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6480LV*, оснащенного энергодисперсионным спектрометром *INCA Energy-350* со сверхтонким окном ATW-2 (площадь 10 мм<sup>2</sup>, разрешение 129 эВ) и волновым спектрометром *INCA Wave-500*; 2) сканирующего электронного микроскопа *Superprobe JXA-8230*.

Для проведения исследований из образцов измененного шлака и инкрустаций было изготовлено 100 полированных препаратов на основе эпоксидной смолы (шашек). На первых стадиях полировки образцов с водорастворимыми минералами использовался керосин. Микроморфология минералов изучалась на объемных препаратах – фрагментах инкрустаций величиной <1 мм, наклеенных на электропроводящую углеродную ленту.

Количественные анализы выполнены при следующих условиях: ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток электронного зонда – 10 нА (для сульфатов – 7 нА); время накопления спектра – 80–200 с; диаметр зонда – около 3 мкм. Анализы вулканического стекла, реакционных кайм, фаз со структурами распада и неоднородных агрегатов выполнялись с помощью пучка, расфокусированного до площадки 5 x 5 мкм (иногда больше).

Для определяемых элементов использовались следующие стандарты: К – микроклин, Na – альбит, Rb – Rb<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, Cs – Cs<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, Mg – диопсид, Ca – CaSiO<sub>3</sub>, Fe – FeS<sub>2</sub>, Mn – MnTiO<sub>3</sub>, Cu – Cu, Zn – ZnS, Cd – CdS и Cd, Al – жадеит, S – SrSO<sub>4</sub>, Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si – анортит или диопсид, Ti – TiO<sub>2</sub>, Sn – SnO<sub>2</sub>, Sb – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Zr – Zr, P – KTiOPO<sub>4</sub>, V – V, As – GaAs, Mo – повеллит, W – шеелит, F – флюорит, Cl – галит.

Ввиду высокоокислительной обстановки минералообразования в анализах фаз из инкрустаций для элементов с переменной валентностью принимались следующие формы оксидов: CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>. Для марганца – элемента, способного в данной обстановке проявлять различные степени окисления (Turchkova et al., 2017), – принята форма MnO. Железо в анализах форстерита и вулканического стекла пересчитано на двухвалентное; для пироксенов и шпинелидов соотношения между FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

получены на основании разделения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  по балансу зарядов при фиксированном количестве атомов кислорода (6 для пироксенов, 4 для шпинелидов) при расчете кристаллохимических формул по катионному методу.

Отклонения суммы анализов от 100 мас. % связаны с микродефектами препаратов (полировка образцов была затруднена в связи с их высокой пористостью, хрупкостью и совместным нахождением фаз с сильно различающейся твердостью), некоторой нестабильностью тока зонда либо с частичным разрушением минерала под электронным пучком. Для фаз с высоким содержанием Na (вантгоффит, гаюин, содалит и др.) количество этого компонента обычно получалось несколько заниженным в связи с его потерей в процессе накопления спектра.

#### ***Порошковая и монокристалльная рентгенография***

Порошковые дифрактограммы вантгоффита и минералов группы лангбейнита получены на дифрактометре *Rigaku R-AXIS Rapid II* с цилиндрическим двумерным детектором типа *Image Plate* с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}\alpha$ -излучения (геометрия Дебая–Шеррера;  $d = 127.4$  мм, время экспозиции составляло 10 минут) в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ (аналитик – И.В. Пеков). Интегрирование первичных данных с детектора произведено при помощи программного комплекса *osc2tab* (Бритвин и др., 2017). Обработка дифрактограмм производилась в программах *STOE WinXPOW*, *Match!*; параметры элементарных ячеек рассчитаны в программе *CRYST.EXE*.

Методом монокристалльной рентгенографии получены параметры элементарных ячеек людовгита и юаньфулиита. Исследования выполнены на дифрактометре *Xcalibur S CCD* с использованием  $\text{MoK}\alpha$ -излучения на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ.

#### ***Спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская)***

Съемка спектров КРС (рамановских спектров) выполнена автором на спектрометре *EnSpectr R532* (Россия) на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ. Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, а мощность лазерного пучка подбиралась для каждой фазы индивидуально – от 3 мВт для сульфатов до 15 мВт для силикатов. Спектры получены на произвольно ориентированных кристаллах или кристаллических агрегатах в диапазоне 200–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Режим накопления сигнала выбирался в зависимости от исследуемой фазы. Диаметр фокального пучка составлял 5–10 мкм.



## ГЛАВА 3. Сульфаты группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик

### 3.1 Минералы группы лангбейнита

#### 3.1.1 Общие сведения о минералах группы лангбейнита и синтетических лангбейниноподобных соединениях (литературные данные)

К группе лангбейнита относятся природные двойные сульфаты с общей формулой  $A^+M^{2+}_2(SO_4)_3$ . На сегодняшний день известно пять минералов этой группы: лангбейнит  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  (Zuckschwerdt, 1891), манганолангбейнит  $K_2Mn_2(SO_4)_3$  (Zambonini, Carobby, 1924), кальциолангбейнит  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  (Pekov et al., 2012), ефремовит  $(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$  (Щербакова, Баженова, 1989) и ферроефремовит  $(NH_4)_2Fe^{2+}_2(SO_4)_3$  (Kasatkin et al., 2021).

Кристаллическую структуру минералов группы лангбейнита составляет каркас из соединенных вершинами и чередующихся между собой  $SO_4$ -тетраэдров и искаженных  $MO_6$ -октаэдров (рис. 3.1). Крупные  $A$ -катионы находятся в полостях этого каркаса в двух типах полиэдров с координационными числами IX и X.  $M$ -катионы также занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции (Zemann, Zemann, 1957; Gattow, Zemann, 1958; Mereiter, 1979; Yamada et al., 1981; Speer, Salje, 1986; Pekov et al., 2012).

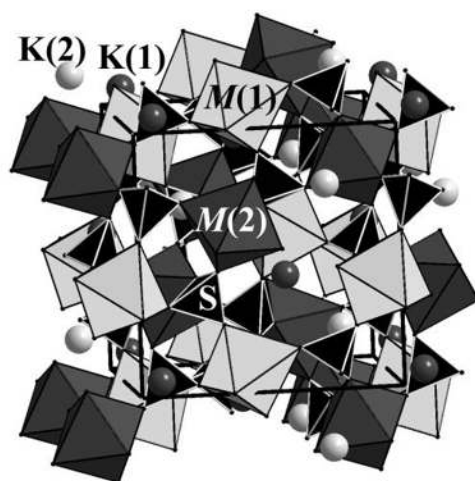


Рис. 3.1. Кристаллическая структура сульфатов группы лангбейнита (Pekov et al., 2012).

Искусственным путем получен широкий ряд сульфатов, относящихся к структурному типу лангбейнита, в которых позицию  $A$  занимают  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Na^+$  или  $NH_4^+$ , позицию  $M$  –  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Интерес к изучению этих соединений оказался вызван, прежде всего, их пьезоэлектрическими и ферроэластическими свойствами. Синтезированы также лангбейниноподобные фазы с анионными группами  $(CrO_4)^{2-}$ ,  $(SeO_4)^{2-}$ ,  $(MoO_4)^{2-}$ , а также с  $(PO_4)^{3-}$  и  $(AsO_4)^{3-}$ ; в последних

случаях компенсация заряда обеспечивается вхождением в позицию  $M$  трех- или четырехвалентных катионов –  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Sn}^{4+}$  (Abrahams, Bernstein, 1977; Abrahams et al., 1978; Hikita et al., 1980; Yamada et al., 1981; Latush et al., 1983; Devarajan, Salje, 1984; Speer, Salje, 1986; Guelylah et al., 2001; Vlokh et al., 2004; Oelkrug et al., 2009; Zapeka et al., 2013; Мартынов и др., 2017; Trussov et al., 2019).

Почти все лангбейнитоподобные сульфаты с  $\text{K}^+$  в позиции  $A$ , за исключением  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ , имеют по меньшей мере две структурных модификации – кубическую с пространственной группой  $P2_13$  и более низкотемпературную ромбическую с пространственной группой  $P2_12_12_1$ . Переход из кубической модификации в ромбическую происходит путем геометрического искажения структуры, без разрыва химических связей и может осуществляться либо в один этап, либо в несколько – через моноклинную ( $P2_1$ ) и триклинную ( $P1$ ) сингонии. Температура перехода индивидуальна для фаз разного состава. Она зависит от ионного радиуса  $M^{2+}$  и, в целом, понижается с его уменьшением (Hikita et al., 1980; Speer, Salje, 1986; Guelylah et al., 2001). Так, соединения с крупными катионами –  $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  (радиус  $\text{Cd}$  в октаэдрической координации составляет  $0.95 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ca} - 1.00 \text{ \AA}$ : Shannon, 1976) – приобретают ромбическую сингонию уже при температурах ниже  $159^\circ\text{C}$  (Abrahams et al., 1978; Lissalde et al., 1979) и  $184^\circ\text{C}$  (Speer, Salje, 1986) соответственно. У других подобных соединений с меньшими размерами  $M$ -катионов температуры перехода лежат много ниже  $0^\circ\text{C}$ , а для фаз с самыми мелкими катионами –  $\text{Mg}$  ( $0.72 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ni}$  ( $0.69 \text{ \AA}$ ) – ромбические модификации неизвестны.

Все имеющие на сегодня статус минерального вида члены группы лангбейнита представлены кубическими модификациями, кроме кальциолангбейнита, который в природе имеет, как недавно удалось установить (Pečov et al., 2022b), и кубическую ( $P2_13$ ), и ромбическую ( $P2_12_12_1$ ) модификации.

Как у природных, так и у искусственно выращенных кристаллов кубических лангбейнитоподобных сульфатов доминируют главным образом грани тетраэдров  $\{111\}$  и  $\{1-11\}$ . Грани куба, ромбододекаэдра и других форм, как правило, значительно менее выражены или отсутствуют (Luedecke, 1898; Попова, Попов, 1995; Anthony et al., 2003), за исключением ефремовита и ферроефремовита, для которых характерен кубический габитус (Russo et al., 2017; Kasatkin et al., 2021).

Кристаллографические данные и физические свойства минералов группы лангбейнита приведены в таблице 3.1.

Для этих сульфатов можно выделить три главных генетических типа проявлений: 1) морские эвапоритовые бассейны (месторождения калийных солей сульфатного типа), 2) вулканические фумаролы и 3) продукты пирометаморфизма.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и физические свойства кубических минералов группы лангбейнита (по литературным данным)

Минерал	Лангбейнит	Мангано-лангбейнит	Кальцио-лангбейнит	Ефремовит	Ферроэфремовит
<b>Формула</b>	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$K_2Mn_2(SO_4)_3$	$K_2Ca_2(SO_4)_3$	$(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$	$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$
<b>Сингония</b>	Кубическая				
<b>Пространственная группа</b>	$P2_13$				
<b><math>a</math> (Å)</b>	9.92	10.01	10.19	9.99	10.05
<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	977	1004	1058	997	1015
<b>Z</b>	4				
<b>Цвет</b>	Бесцветный, сероватый, желтоватый, розовый	Розовый	Бесцветный, сероватый, желтоватый, розовый	Серый, белый	Бесцветный
<b>Блеск</b>	Стекланный				
<b>Показатель преломления</b>	1.533 – 1.535	1.572	1.527	1.550	1.574
<b>Плотность (г/см<sup>3</sup>)</b>	2.77 – 2.83	3.02	2.68 (изм.) 2.74 (выч.)	2.52 (выч.)	2.70 (выч.)
<b>Спайность</b>	Несовершенная				
<b>Излом</b>	Раковистый				
	Anthony et al., 2003	Anthony et al., 2003	Pečov et al., 2012	Щербакова, Баженова, 1989	Kasatkin et al., 2021

В морских осадочных месторождениях калийных солей известен только магниальный член группы – лангбейнит. На одном из соляных рудников в Гарце (Германия) этот минерал и был впервые обнаружен в 1891 г, получив название в честь Адальберта Лангбейна, директора химической фабрики г. Штассфурта (Zuckschwerdt, 1891). Лангбейнит является достаточно распространенным минералом соляных отложений сульфатного типа во многих регионах. В месторождениях Предкарпатья (Стебникское, Калуш-Голыньское) и Карлсбад в штате Нью-Мексико в США на Украине он образует залежи промышленного масштаба. В эвапоритовых толщах лангбейнит наблюдается преимущественно в виде сплошных масс, зёрен, нитевидных агрегатов, тогда как хорошо оформленные кристаллы редки. Он ассоциирует с галитом, сильвинном, полигалитом, ангидритом, кизеритом, каинитом, эпсомитом, иногда с афтиталитом и карналлитом (Stewart, 1963; Ходькова, 1968; Иванов, Воронова, 1972).

В вулканических эксгаляциях установлены все природные представители группы лангбейнита. Собственно лангбейнит известен в fumarолах вулканов Толбачик (Камчатка) (первые сведения о его находках появились в начале 1990-х гг: Вергасова, Филатов, 1993), Изалько (Сальвадор), Сантьягито, Пакайя (Гватемала), Сьерро-Негро и Момотомбо (Никарагуа) в пределах Центрально-Американской дуги (Stoiber, Rose, 1974), а также Фиммвёрдюхаулс и Элдфелль в Исландии (Balić-Žunić et al., 2016). По данным (Stoiber, Rose, 1974), на центральноамериканских вулканах лангбейнит встречается в сульфатных зонах fumarол: в высокотемпературной (900–400°C) – в ассоциации с

метатенардитом и афтиталитом; в относительно низкотемпературной (100–200°C) – совместно с ангидритом, афтиталитом, тенардитом, англезитом и халькокианитом. Среди эксгальций вулканов Фиммвёрдхуаулс и Элдфелль (Исландия) лангбейнит описан в виде покрывающих вулканический шлак белых корок вместе с другими сульфатами и галогенидами в fumarолах температурой 80–230°C (Balić-Žunić et al., 2016).

Кальциолангбейнит, впервые обнаруженный в эксгальциях fumarолы Ядовитой на Втором конусе Большого трещинного Толбачинского извержения на Камчатке и утвержденный как минеральный вид в 2011 г, в объектах такого рода пока известен лишь на Толбачике (Rekov et al., 2012).

Единственная находка Mn-доминантного сульфата группы лангбейнита – манганолангбейнита – была сделана в 1922 г в fumarолах Везувия (Италия). Там этот минерал описан в ассоциации с тенардитом, галитом и афтиталитом (Zambonini, Carobbi, 1924; Bellanca, 1947).

Аммониевые члены группы лангбейнита известны в эксгальциях fumarолы Бокка Гранде на Флегрейских полях в Италии. Согласно (Russo et al., 2017), ефремовит отмечен в зоне температурой 164°C совместно с хайзингитом-(Al) и буссенготитом. Там же, в ассоциации с адраноситом, годовиковитом, хайзингитом-(Al), масканьитом и опалом, впервые был обнаружен ферроефремовит (Kasatkin et al., 2021).

Условия, близкие к реализующимся в вулканических fumarолах, возникают при горении терриконов и других отвалов угольных разработок, а также при подземных пожарах, в том числе на угольных и рудных шахтах. В процессе взаимодействия горячих газов с вмещающими породами формируется своеобразная минерализация, в составе которой тоже нередко отмечаются минералы группы лангбейнита. Лангбейнит в ассоциации с галитом, тенардитом, арканитом, афтиталитом и блёдитом выявлен в газовых возгонах на горящих угольных шахтах Авиньона во Франции (Masalehdani et al., 2009), а также в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна на Южном Урале (Чесноков, Щербакова, 1991), где в 1985 году был впервые описан другой представитель группы – ефремовит. В псевдоfumarолах челябинских терриконов ефремовит встречается в виде плотного цементовидного серого агрегата с размером отдельных зерен около 0.01 мм, а также в виде тонких белых корочек. Выше по разрезу fumarолы отлагаются самородная сера, кладноит и масканьит. По мнению Е.П. Щербаковой и Л.Ф. Баженовой, образование ефремовита происходило в ходе сернокислотно-аммиачного разложения карбонатной составляющей обломочного вещества терриконов при температурах 180–400°C (Щербакова, Баженова, 1989). Позднее этот минерал, вместе с другими сульфатами аммония, был найден в техногенных псевдоfumarолах на угольных месторождениях

Хоккайдо (Япония) (Shimobayashi et al., 2011), Силезии (Польша) (Parafiniuk, Kruszewski, 2009), Венгрии (Szakáll, Kristály, 2008) и Чехии (Sejkora, Kotrlý, 2001). В пирометаморфических породах комплекса Хатрурим, расположенного на территории Израиля и Палестины, недавно был обнаружен кальциолангбейнит. Совместно с афтиталитом и тенардитом он заполняет мелкие трещины в породе, состоящей в основном из ларнита, фторэллестадита, геленита, тернесита (Galuskina et al., 2014; Galuskin et al., 2016; Pekov et al., 2022b).

Литературные сведения об изоморфных примесях в минералах группы лангбейнита весьма скудны. Опубликованные химические анализы лангбейнита из эвапоритов весьма немногочисленны и в большинстве своем относятся к механическим смесям лангбейнита с галитом, полигалитом или другими минералами (Zuckschwerdt, 1891; Коробцова, 1955); анализы же образцов, в которых можно с большой долей уверенности предполагать отсутствие посторонних фаз (Коробцова, 1955; Anthony et al., 2003; Булах и др., 2022), характеризуют такой лангбейнит как весьма чистое в химическом отношении соединение (см. табл. 3.2).

М.С. Коробцовой (1955) в лангбейните из прикарпатских соляных месторождений отмечена примесь  $MnO$  около 0.03 мас. % (сам этот химический анализ в работе не опубликован); с его присутствием связывают розовую и лиловую окраску кристаллов. Спектральный анализ прикарпатского лангбейнита, по данным этого же автора, показал присутствие следовых количеств  $Cu$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $V$  (Коробцова, 1955). Сведения об особенностях химического состава калий-доминантных минералов группы лангбейнита из вулканических и техногенных эксгальционных образований в литературе и вовсе отсутствуют, за исключением нескольких анализов лангбейнита и кальциолангбейнита из работы (Pekov et al., 2012). Химические анализы ефремовита и ферроефремовита приведены только в двух работах (Щербакова, Баженова, 1989; Kasatkin et al., 2021). В обоих этих минералах отмечены небольшие примеси  $Mn$ ,  $Na$  и  $K$  (табл. 3.2); в ефремовите зафиксирован примесный  $Ca$ .

В эксгальциях Толбачика сульфаты группы лангбейнита – лангбейнит и кальциолангбейнит – широко распространены и образуют значительные скопления в ряде fumarольных полостей. Уже первые данные по химическому составу нового минерала кальциолангбейнита (Pekov et al., 2012) позволили предположить, что между этим сульфатом и его магниальным аналогом существует изоморфный ряд, но характеристика его, сделанная на тот момент с участием малого количества анализов, оказалась впоследствии далеко не полной. Кроме того, последующие исследования выявили присутствие в этих минералах целого ряда своеобразных примесных

компонентов. С учетом того, что систематического изучения К-доминантных членов группы эксгальционного происхождения ранее не проводилось, нами предпринята попытка выполнить разносторонние исследования лангбейнит-кальциолангбейнитовой минерализации, возникшей в фумаролах Толбачика, с целью выявления кристаллохимических и морфологических особенностей с последующим установлением возможных типоморфных черт этих минералов, относящихся к вулканогенно-эксгальционному генетическому типу.

Таблица 3.2. Химический состав минералов группы лангбейнита из различных объектов

	Лангбейнит				Ефремовит	Ферро-ефремовит
	1	2	3	4	5	6
	мас. %					
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O					8.31	11.51
Na <sub>2</sub> O					0.13	0.11
K <sub>2</sub> O	22.72	23.05	22.84	22.69	0.50	1.35
MgO	19.91	19.09	18.60	19.75	11.47	8.38
CaO					0.35	
MnO					0.25	0.98
FeO					0.72	18.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.40		
SO <sub>3</sub>	57.99	58.35	57.90	57.78	38.37	57.08
<b>Сумма</b>	<b>100.62</b>	<b>100.49</b>	<b>99.34</b>	<b>100.62</b>	<b>100.07</b>	<b>98.35</b>
	Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O					
NH <sub>4</sub>					2.00	1.85
K	1.99	2.02	2.03	1.99	0.06	0.12
Na					0.02	0.01
<b>∑A</b>	<b>1.99</b>	<b>2.02</b>	<b>2.03</b>	<b>1.99</b>	<b>2.08</b>	<b>1.98</b>
Mg	2.04	1.96	1.93	2.03	1.79	0.87
Ca					0.04	
Mn					0.02	0.06
Fe <sup>2+</sup>					0.06	1.11
Fe <sup>3+</sup>				0.01		
<b>∑M</b>	<b>2.04</b>	<b>1.96</b>	<b>1.93</b>	<b>2.04</b>	<b>1.91</b>	<b>2.04</b>
<b>∑Me=A+M</b>	<b>4.03</b>	<b>3.98</b>	<b>3.96</b>	<b>4.02</b>	<b>3.99</b>	<b>4.02</b>
S	2.99	3.01	3.02	2.99	3.01	2.99

1 – Халль, Австрия (Anthony et al., 2003); 2 – 3 – Стебник, Украина (Булах и др., 2022), 4 – Калуш, Украина (Коробцова, 1955); 5 – Челябинский угольный бассейн (Щербакова, Баженова, 1989); 6 – Флегрейские поля, Италия (Kasatkin et al., 2021).

$\sum M = Mg + Ca + Mn + Fe$ .  $\sum A = NH_4 + K + Na$ ;  $\sum Me$  – сумма всех металлов. Пустая клетка здесь и далее в таблицах обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения.

### 3.1.2 Минералы группы лангбейнита из фумарол вулкана Толбачик

#### *Условия нахождения и морфологические особенности*

Минералы группы лангбейнита установлены в трёх активных фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ – Арсенатной, Ядовитой и Главной Теноритовой.

Кальциолангбейнит широко распространён в эксгаляциях двух фумарол – Арсенатной и Ядовитой. В вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной, если рассматривать её зональность от высокотемпературных ассоциаций к низкотемпературным, кальциолангбейнит начинает появляться уже в верхних частях зоны минералов группы аллюодита (см. раздел 1.4.4), где ассоциирует с йохиллеритом, бадаловитом, свабитом, тилазитом, арсеновагнеритом, минералами группы афтиталита, санидином и фторфлогопитом. Выше по разрезу, в полостях с различными Cu-Al (урусовит, аларсит) и Cu (поповит, козыревскит, ламмерит, ламмерит-β, эриклаксманит) арсенатами, йохиллеритом, брадачекитом, санидином, гематитом, теноритом и K-Na сульфатами, кальциолангбейнит становится одним из ведущих минералов в инкрустациях. Здесь же почти постоянно ему сопутствует лангбейнит. К верхним частям разреза, в зоне медных сульфатов, кальциолангбейнит существенно менее обилен, а его Mg-доминантный аналог имеет заметно большее распространение.

В фумароле Ядовитой оба минерала находятся в тесной ассоциации с санидином, ламмеритом, лионситом, вульфитом, федотовитом, пийпитом, хлоротионитом, пальмиеритом, псевдобрукитом, гематитом и теноритом.

В Арсенатной и Ядовитой кальциолангбейнит исчезает в верхних частях разреза в тех камерах, где по основной массе базальта перестаёт развиваться санидин (см. Главу 5), тогда как лангбейнит местами встречается дальше вплоть до нижней границы зоны просачивания, где начинает замещаться вторичными леонитом и пикромеритом. Самой низкотемпературной для него можно считать ассоциацию с селлаитом, флюоритом, вантгоффитом, англезитом, эвхлорином и другими медными сульфатами, под корками которых базальт в очень небольшой степени замещается фазами кремнезёма и глинозёма. В инкрустациях такого типа лангбейнит обнаружен не только в Арсенатной и Ядовитой, но и в Главной Теноритовой.

Кристаллы фумарольных лангбейнита и кальциолангбейнита чаще всего имеют тетраэдрический либо псевдооктаэдрический габитус и образованы преимущественно гранями тетраэдров {111} и {1-11}, иногда со слабо развитыми гранями куба {100} и ромбододекаэдра {110} (рис. 3.2). Реже встречаются индивиды с другими комбинациями этих простых форм.

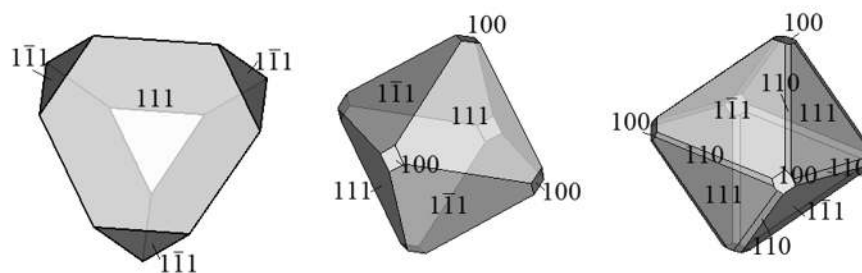


Рис. 3.2. Наиболее типичные формы кристаллов лангбейнита и кальциолангбейнита из фумарол вулкана Толбачик (модели построены с помощью “SMORF Crystal Models”).

Для лангбейнита весьма характерны хорошо ограненные мелкие (<0.2 мм, редко до 0.5 мм) бесцветные водяно-прозрачные кристаллы, нарастающие на выделения кальциолангбейнита или образующие небольшие (площадью до 1–2 см<sup>2</sup>) щёточки на измененном базальте (рис. 3.3-а, б, рис. 3.4-а-г). Распространены его в различной мере расщепленные индивиды: от блочных кристаллов с мозаичной поверхностью (рис. 3.4-д-ж) до сферолитов диаметром 0.1–1.5 мм, агрегаты которых слагают прерывистые серые, белые и кремовые корочки с матовым блеском (рис. 3.3-в, рис. 3.4-з). Достаточно редки рёберные и вершинные скелетные кристаллы.

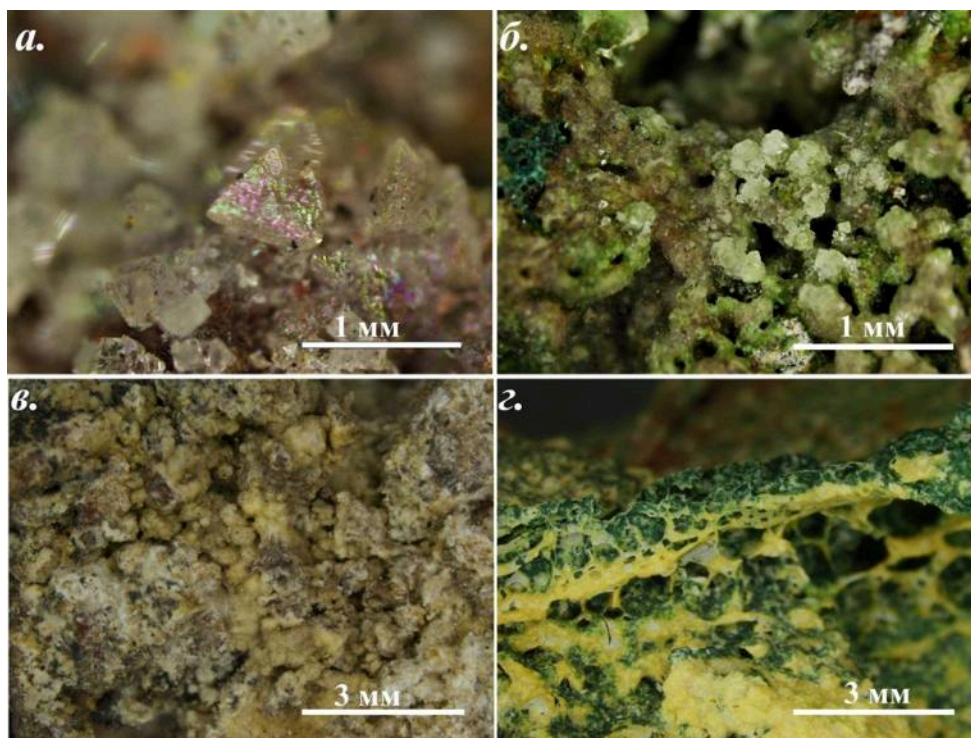


Рис. 3.3. Лангбейнит из фумарол вулкана Толбачик: а) бесцветные тетраэдрические кристаллы на измененном шлаке; б) щёточка бесцветных кристаллов в ассоциации с травяно-зеленым федотовитом, покрытым прозрачной стекловатой корочкой ангидрита; в) корочка из желтоватых почек с белым крашенинниковитом на измененном базальте; г) стенка «пузыря» из желтого тонкозернистого лангбейнита с включениями бесцветного пальмиерита и тёмно-зеленого вульфита.



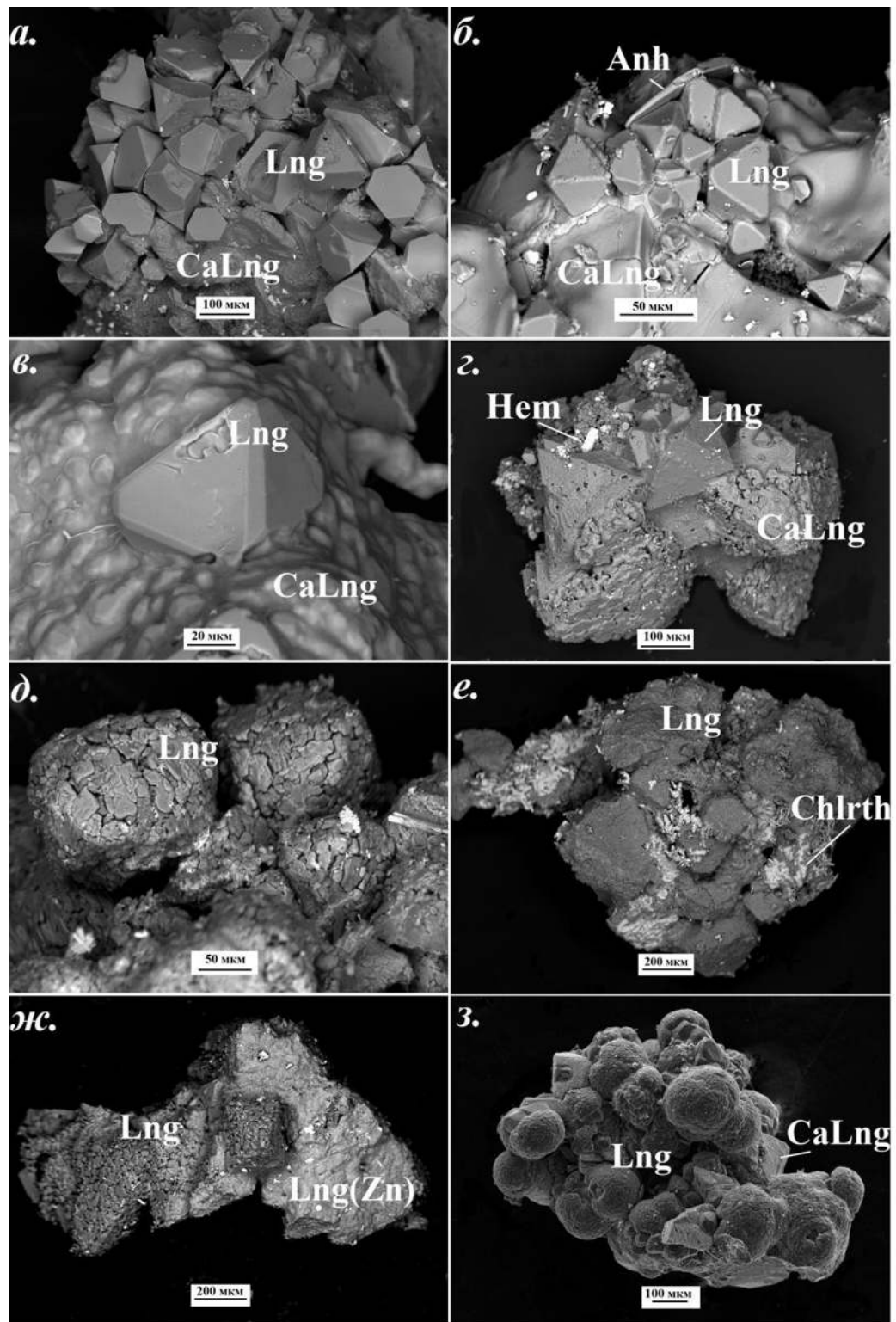
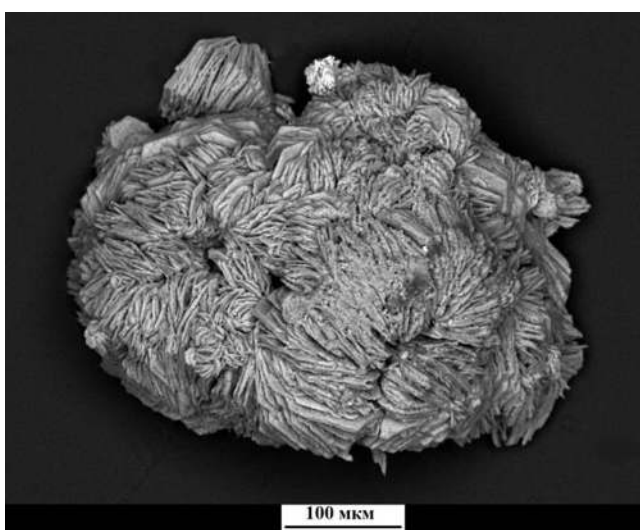


Рис. 3.4. Морфология фумарольного лангбейнита: а) кристаллы тетраэдрического габитуса на массивной корке кальциолангбейнита; б) псевдооктаэдрические кристаллы на корке кальциолангбейнита в ассоциации с ангидритом; в) псевдооктаэдрический кристалл с выраженными гранями {110}, нарастающий на кальциолангбейнит; г) хорошо оформленные псевдооктаэдрические кристаллы в сростании с мозаичными кристаллами кальциолангбейнита и гематитом; д) сросток расщепленных кристаллов; е) сросток расщепленных кристаллов с хлоротионитом; ж) мозаичные кристаллы, нарастающие на обогащенную Zn корку более раннего лангбейнита; з) агрегат сферолитов на кальциолангбейните. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Иногда лангбейнит образует скрыто- или яснокристаллические корки толщиной до 1–2 мм. В камерах с медными сульфатами в Арсенатной и Ядовитой встречаются лангбейнитовые «пузыри» – полые образования неправильной или сферической формы, «стенки» которых состоят из пористого и хрупкого тонкокристаллического агрегата лангбейнита (рис. 3.3-г). Подобные «пузыри» достигают в поперечном сечении 5–6 см.

В fumarole Главной Теноритовой в ассоциации с вантгоффитом лангбейнит отмечен также в виде кремово-коричневых корок, сложенных почками из сильно расщепленных таблитчатых кристаллов (?) (рис. 3.5), что для лангбейнита из других fumarольных камер не характерно. Вероятно, это псевдоморфозы лангбейнита по вантгоффиту.



*Рис. 3.5. Почка из расщепленных таблитчатых кристаллов (?) – вероятно, псевдоморфоза лангбейнита по вантгоффиту. РЭМ-изображение в отраженных электронах.*

Кальциолангбейнит в fumarольных отложениях наблюдается в виде бесцветных, снежно-белых, серых, желтоватых, розовых или нежно-коричневых кристаллов, изометричных и вытянутых зерен размером до 1–2 мм, которые образуют гроздьевидные скопления и щётки площадью до нескольких десятков см<sup>2</sup>, покрывающие апобазальтовый агрегат санидина или инкрустации других минералов (рис. 3.6). Для его кристаллов характерны скругленные, «потертые» рёбра и кавернозная либо мозаичная поверхность граней (рис. 3.7-а,б), за счет чего под биноклем выделения минерала выглядят сахаровидными; хорошо ограненные экземпляры очень редки. Изучение полированных срезов показало, что корки и зёрна неправильной формы нередко состоят из агрегатов вершинных скелетных кристаллов (рис. 3.8). Встречаются искаженные индивиды – уплощенные и удлиненные. Обычны для этого сульфата также тонкие (толщиной в

несколько микрон) скрытокристаллические «нашлёпки» на поверхности других минералов и корки толщиной до 1.5–2 мм (рис. 3.7-в-д).



Рис. 3.6. Кальциолангбейнит в фумаролах Толбачика: а) щёточки бесцветных сахаровидных кристаллов с вростками голубовато-зеленого аларсита и желтовато-зеленого козыревскита; б) щётка рыжевато-коричневых кристаллов с вростками травяно-зеленого пийпита на сильно пористом измененном базальте; в) гроздьевидные скопления снежно-белых зёрен на измененном шлаке, покрытые бесцветной корочкой арканита; г) скопления сахаровидных снежно-белых зерен и грубо образованных кристаллов с присыпкой бутылочно-зеленого ламмерита- $\beta$  на желтоватом агрегате санидина; д) щёточки бесцветных сахаровидных кристаллов с нарастающими на них мелкими белыми сферолитами санидина; е) вершинные скелетные кристаллы кальциолангбейнита, обрастающие рёберными кристаллами лангбейнита.

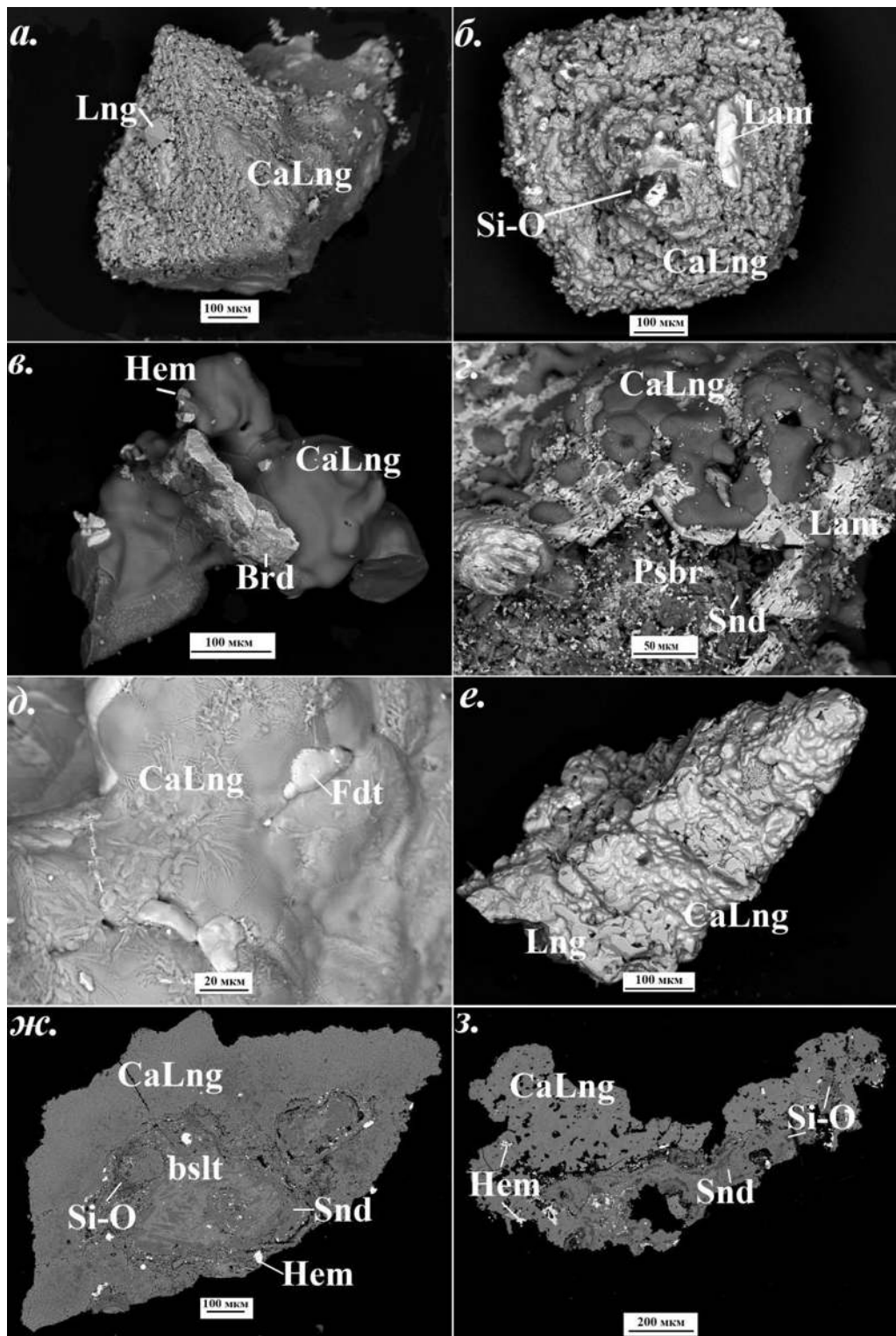


Рис. 3.7. Кальциолангбейнит из фумарол Толбачика: а) тетраэдрический кристалл с мозаичными гранями и нарастающим на него гладкогранным псевдооктаэдром лангбейнита; б) зерно с кавернозной поверхностью (рис. 3.6-г) и наростами фазы кремнезема и ламмерита-β; в) фрагмент массивной корки с вростками брадачекита и гематита; г) «нашлѣпки» на корке ламмерита-β, нарастающей на агрегат санидина и псевдобрукита; д) поверхность массивной корки с «нашлѣпками» федотовита; е) фрагмент скелетного лангбейнит-кальциолангбейнитового кристалла с рис. 3.6-е; ж-з) полированные срезы яснокристаллических корок, нарастающих на развитый по базальту агрегат санидина с включениями гематита и фазы кремнезѣма. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

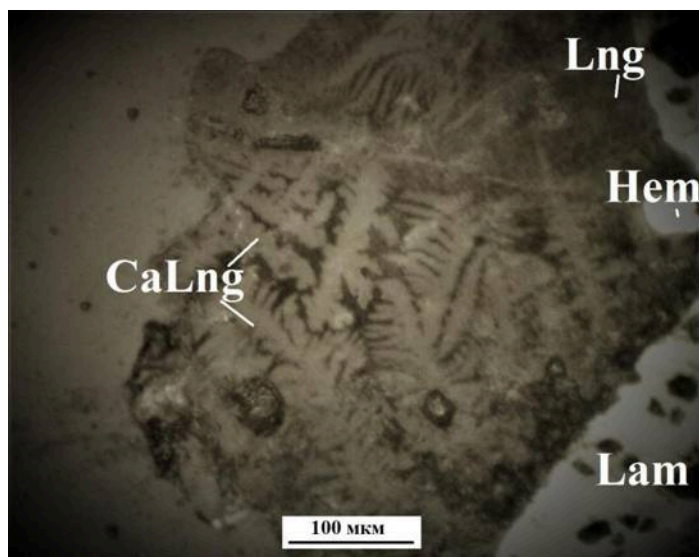


Рис. 3.8. Агрегат скелетных кристаллов кальциолангбейнита, растающих на тонкозернистый лангбейнит и кристаллы ламмерита. Полированный срез. Фотография в отраженном свете.

В преобладающем большинстве изученных образцов из фумаролы Ядовитой и полиминеральной зоны Арсенатной лангбейнит и кальциолангбейнит образуют друг с другом сложные агрегаты, состоящие из индивидов разных зарождений. Корки кальциолангбейнита нередко заключают в себе более ранние индивиды лангбейнита (рис. 3.9-а, б, рис. 3.10-б, з) и в то же время служат подложкой для его поздних кристаллов (рис. 3.7а). В одной из камер южной части фумаролы Арсенатной встречены комбинированные скелетные кристаллы (рис. 3.6-е, рис. 3.7-е), каждый из которых представляет собой вершинный кристалл кальциолангбейнита величиной 1–2 мм с нарастающими на каждую его «ветвь» рёберными псевдопирамидальными кристаллами лангбейнита; последние, в свою очередь, также частично обрастают корочкой кальциолангбейнита и мелкими полногранными индивидами лангбейнита поздних зарождений.

Зональных кристаллов, в которых бы была проявлена последовательная смена Mg-доминантного члена ряда Са-доминантным или наоборот, эти сульфаты, как правило, не образуют; только в индивидах лангбейнита иногда прослеживаются отчетливо различающиеся по составу зоны. Еще одна важная особенность – наличие в некоторых экземплярах кальциолангбейнита структур распада, что далее будет обсуждаться более подробно.

Лангбейнит и кальциолангбейнит нередко образуют корки непосредственно на апобазальтовом агрегате санидина и/или кремнезема (рис. 3.7-ж, з, рис. 3.10). В полиминеральной зоне фумаролы Арсенатной они обычно нарастают на арсенаты (рис. 3.9б-д), но иногда на агрегатах лангбейнита и кальциолангбейнита встречаются кристаллы поздних зарождений минералов ряда йохиллерит-брадачекит и медных арсенатов.

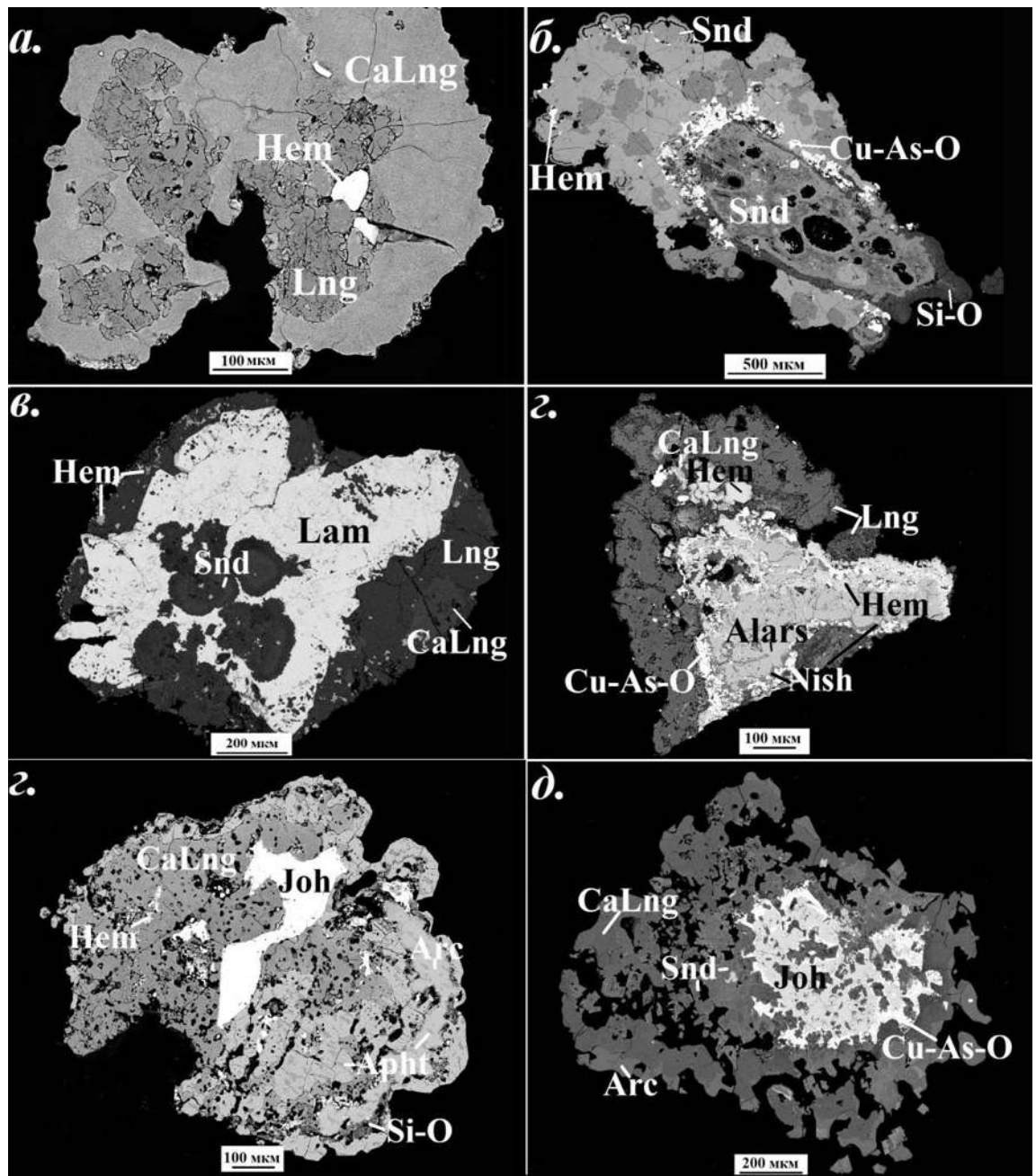


Рис. 3.9. Лангбейнит и кальциолангбейнит из fumarолы Арсенатной (в полированных срезах): а) кристаллы лангбейнита, обрастающие коркой кальциолангбейнита; б) корка кальциолангбейнита с включениями мелких кристаллов лангбейнита, нарастающая поверх агрегатов неидентифицированного медного арсената и фазы кремнезёма на апобазальтовом агрегате санидина; на кальциолангбейните – сферолиты обогащенного As санидина и мелкие кристаллы гематита; в) корочка из лангбейнита и кальциолангбейнита с включениями гематита, покрывающая агрегат кристаллов ламмерита с вростками зональных (по количеству As) сферолитов санидина; г) тонкая корочка лангбейнита на кальциолангбейните поверх агрегата неидентифицированного медного арсената и нишанбаевита, которые, в свою очередь, обрастают и частично замещают аларсит с включениями гематита; з) кальциолангбейнит (по-видимому, агрегат скелетных кристаллов) с вростками йохиллерита и гематита, обрастающий арканитом с ламеллями афтиталита, а также фазой кремнезёма; д) покрытый арканитом кальциолангбейнит на агрегате кристаллов санидина, нарастающих поверх медного арсената, замещающего йохиллерит. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

С гематитом, теноритом, санидином разных зарождений, фторфлогопитом, ангидритом, крашенинниковитом, вантгоффитом возрастные соотношения бывают разными, тогда как афтиталит, арканит и тенардит почти всегда являются по отношению к ним более поздними (рис. 3.9).

По отношению к сульфатам Cu, Zn и Pb в разных фумарольных полостях минералы группы лангбейнита могут быть как более ранними, так и более поздними (рис. 3.10). В виде включений в кальциолангбейните и лангбейните из Ядовитой встречается ванадат лионсит.

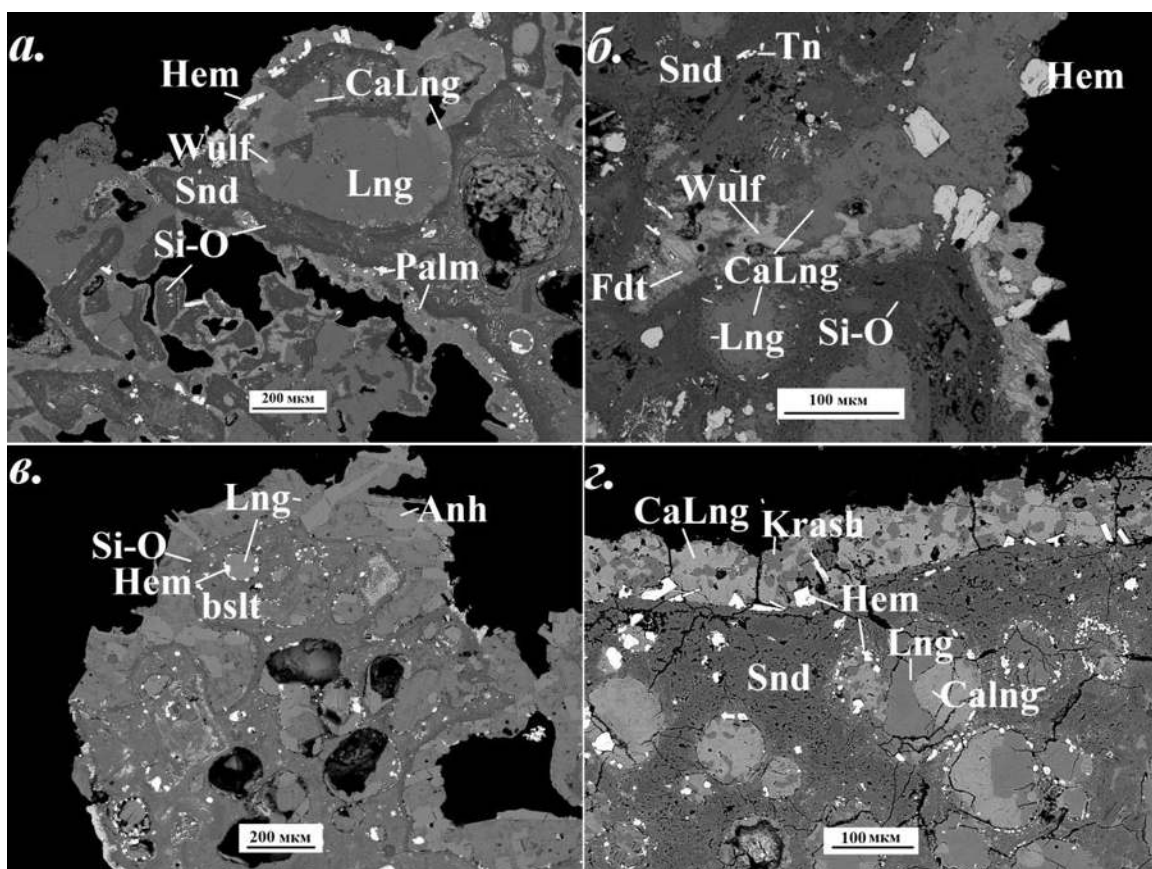


Рис. 3.10. Лангбейнит и кальциолангбейнит из фумаролы Ядовитой: а) агрегат лангбейнита и кальциолангбейнита с вростками гематита, пальмиерита и вульфита, заполняющий поры в апобазальтовом агрегате санидина и кремнезёма; б) кальциолангбейнит, содержащий мелкие включения лангбейнита, в срастании с федотовитом и вульфитом, на апобазальтовом агрегате санидина и кремнезёма; в) лангбейнит в срастании с ангидритом на базальте, частично замещенном агрегатом санидина и кремнезёма; г) кальциолангбейнит, совместно с лангбейнитом заполняющий поры и в тесном срастании с крашенинниковитом образующий корочку на апобазальтовом агрегате санидина. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

### *Химический состав*

Представительные анализы лангбейнита и кальциолангбейнита из фумарол Второго конуса приведены в таблицах 3.3 и 3.4 соответственно, а также в Приложении 3 (часть 3).

Эмпирические формулы даны в расчете на 12 атомов О. При этом принято, что двух- и трёхвалентные катионы предпочтительнее занимают октаэдрически координированную позицию *M*, а одновалентные – позицию *A*. Однако здесь сделаны два исключения: во-первых, при превышении суммы  $M^{2+}$  над 2.00 а.ф. избыток кальция, в силу больших ионных радиусов данного элемента и возможности частичного изоморфизма с калием, помещался в позицию *A*; во-вторых, в случае недостатка двухвалентных катионов *M*-позиция дополнялась до 2.00 Na.

Для эксгалиационных сульфатов группы лангбейнита оказались характерны широкие вариации химического состава, которые связаны как с изменением величины соотношения Ca : Mg, так и с присутствием разнообразных элементов-примесей: Na, Rb, Cs, Mn, Cu, Zn, Cd, Al, Fe.

В изученных образцах лангбейнита содержание CaO варьирует от 0.1 до 5.2 мас. %. Лишь два анализа показали бóльшие значения, однако они, скорее всего, оказались обусловлены захватом электронным пучком вростков ангидрита, наличие которых в этих образцах показала КР-спектроскопия, поэтому эти анализы в данной работе не приводятся. С учетом того, что избыточная доля Ca (обычно она невелика – 0.01–0.03 а.ф.) предположительно входит в позицию *A*, количество этого элемента в позиции *M* в рассчитанных эмпирических формулах меняется от 0.00 до 0.40 а.ф., или от 0 до 20 мол. % минала  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  (табл. 3.3, рис. 3.11). В работе (Pekov et al., 2012) был опубликован также анализ, формально соответствующий высококальциевому лангбейниту, в котором соотношение Ca : Mg в позиции *M* близко к 1 : 1. Для кальциолангбейнита получен ряд составов от практически чистого  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ , где Mg не фиксируется электронно-зондовым анализом, до экземпляров с содержанием 49 мол. % минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ .

В весьма существенных количествах в лангбейните отмечаются примеси цинка – до 9.9 мас. % ZnO (0.53 а.ф. Zn) и меди – до 3.3 мас. % CuO (0.18 а.ф. Cu) (рис. 3.12). Как видно на диаграмме (рис. 3.11), наибольшие их концентрации характерны для образцов с низким содержанием кальция. В кальциолангбейните примеси меди и цинка фиксируются реже; когда же они присутствуют, их суммарное содержание в большинстве случаев не превышает 0.10 а.ф.; максимальное зафиксированное значение составило 0.25 а.ф. (2.8 и 1.5 мас. % CuO и ZnO соответственно) (рис. 3.11, 3.12).



Таблица 3.3. Представительные анализы лангбейнита из фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ

	Арсенатная										Ядовитая					Главная Теноритовая		
	ТОЛБ 4316 _04	L67 _01	AP46- 1_12	AP44- 7-15	L45 _01	ТОЛБ 4313- 04	L28 _01	ТОЛБ 5775 _06	ТОЛБ 5774 _10	ТОЛБ 5774 _02	Nn_01	L22 _02	L21 _04	ТОЛБ 3350/5 _01	ТОЛБ 3350/ 12_05	ТОЛБ 3697 _03	ТОЛБ 7186 _02	ТОЛБ 7189 _01
	мас. %																	
Na <sub>2</sub> O	0.47	0.85	0.59	1.06	0.53	1.08	2.26	0.46	2.07	2.00	0.64	0.43	0.34	0.46	0.32	1.25	1.04	2.27
K <sub>2</sub> O	22.49	21.82	21.53	20.75	21.41	20.97	19.95	20.34	17.58	17.44	21.31	21.45	21.66	21.40	20.71	20.43	22.00	20.09
Rb <sub>2</sub> O	0.25	0.18	0.61	0.24	0.24	0.56	0.48	0.81	1.38	0.96	0.25	0.24	0.29	0.22	0.16	0.40		
MgO	18.50	18.04	16.49	16.39	15.54	17.10	15.01	13.94	13.18	13.02	16.90	15.85	15.94	15.87	14.87	16.96	18.03	17.54
CaO	0.20	1.01	2.66	3.03	3.90	0.18	0.33	0.48	0.22	0.30	0.45	2.96	3.44	2.71	5.25	0.21	0.13	0.13
MnO		0.29		0.34	0.21	0.20	0.33	0.42	0.48	0.49	0.41	0.41	0.41	0.22	0.37	0.35	0.19	
CuO					0.40	0.74	3.31	1.22	1.52	1.94	0.81	0.79	1.16	0.64	0.42			
ZnO			0.85		2.16	4.03	5.93	8.42	9.99	0.61		0.40	0.34	0.41	1.86	0.81	1.31	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0.10									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0.40	0.19			0.27			
SO <sub>3</sub>	57.49	59.08	57.07	57.37	57.73	57.41	56.08	55.16	54.65	55.16	57.03	56.22	56.72	56.92	57.74	57.03	58.07	57.59
Сумма	99.40	101.27	99.80	99.18	99.56	100.06	99.22	100.85	99.30	100.88	99.94	98.56	99.99	99.30	100.74	98.91	100.27	98.92
	Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов О																	
K	2.00	1.90	1.93	1.85	1.94	1.87	1.82	1.87	1.64	1.61	1.91	1.95	1.94	1.93	1.84	1.84	1.94	1.79
Na		0.03	0.05	0.10		0.08	0.20	0.06	0.29	0.28	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.11	0.06	0.22
Rb	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02	0.04	0.06	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02		
Ca								0.04	0.02	0.02			0.02		0.01			
<b>∑A</b>	<b>2.01</b>	<b>1.94</b>	<b>2.01</b>	<b>1.96</b>	<b>1.95</b>	<b>1.98</b>	<b>2.04</b>	<b>2.01</b>	<b>2.01</b>	<b>1.95</b>	<b>1.97</b>	<b>2.00</b>	<b>2.01</b>	<b>1.97</b>	<b>1.90</b>	<b>1.97</b>	<b>2.00</b>	<b>2.01</b>
Na	0.06	0.08	0.03	0.04		0.07	0.11				0.04	0.02	0.01	0.03		0.06	0.08	0.09
Mg	1.92	1.83	1.73	1.71	1.59	1.78	1.60	1.50	1.44	1.40	1.77	1.68	1.67	1.67	1.54	1.78	1.86	1.83
Ca	0.01	0.07	0.20	0.23	0.26	0.01	0.02				0.03	0.23	0.24	0.21	0.38	0.02	0.01	0.01
Mn		0.02		0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	
Cu					0.06	0.02	0.04	0.18	0.07	0.08	0.10	0.04	0.04	0.06	0.03	0.02		
Zn			0.04		0.06	0.11	0.21	0.32	0.45	0.53	0.03		0.02	0.02	0.02	0.10	0.04	0.07
Al									0.01									
Fe											0.01	0.01			0.01			
<b>∑M</b>	<b>1.99</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>1.98</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.03</b>	<b>2.00</b>	<b>2.04</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
<b>∑Me</b>	<b>4.00</b>	<b>3.94</b>	<b>4.01</b>	<b>3.96</b>	<b>3.93</b>	<b>3.98</b>	<b>4.04</b>	<b>4.04</b>	<b>4.01</b>	<b>3.99</b>	<b>3.97</b>	<b>4.00</b>	<b>4.01</b>	<b>3.97</b>	<b>3.90</b>	<b>3.99</b>	<b>4.00</b>	<b>4.01</b>
S <sup>6+</sup>	3.01	3.02	3.01	3.01	3.02	3.01	3.01	2.99	3.00	2.99	3.01	3.00	2.99	3.01	3.01	3.02	3.01	3.02

$$\sum M = \text{Mg} + \text{Ca} + {}^M\text{Na} + \text{Mn} + \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Al} + \text{Fe}. \quad \sum A = \text{K} + {}^A\text{Na} + \text{Rb} + {}^A\text{Ca}; \quad \sum Me = A + B.$$

Таблица 3.4. Представительные анализы кальциолангбейнита из фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ

	Арсенатная											Ядовитая					
	ТОЛБ 6540 _10	ТОЛБ 4769 _07	ТОЛБ 5686 _04	L65 _01	L26 _01	L36 _03	L68 _05	L34 _08	ТОЛБ 5437 _03	L37 _03	L47 _04	ТОЛБ 5716 _02	L20 _01	L21 _01	L22 _01	ТОЛБ 3350 _12-01	Nn_03
	мас. %																
Na <sub>2</sub> O	0.35	1.54	0.36	0.30		0.53	0.25	0.70	0.21	0.40	0.16	0.40	0.71	0.62	0.70	0.41	0.56
K <sub>2</sub> O	20.50	19.47	19.10	21.30	21.03	19.71	21.23	20.13	20.73	20.84	21.12	20.97	21.21	20.71	21.12	21.53	20.66
Rb <sub>2</sub> O	0.47	0.68	0.44	0.85	0.65	1.27	0.52	0.57	0.47	0.25	0.47	0.33	0.26	0.42	0.31	0.34	0.29
Cs <sub>2</sub> O						0.40											
MgO		0.66	0.92	1.03	2.25	3.41	3.89	3.62	3.45	4.16	5.07	6.17	2.73	3.78	3.18	4.17	5.39
CaO	24.30	22.54	24.56	21.35	21.27	18.88	18.91	18.61	18.11	19.00	17.76	16.29	19.65	18.81	19.24	18.61	16.26
MnO					0.13				0.34		0.21		0.26	0.24	0.18	0.26	0.21
CuO								0.51	1.68		0.24			0.25	0.16		0.87
ZnO		0.90						0.89	0.31					0.97	0.59		
CdO						0.68											
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																	0.20
SO <sub>3</sub>	53.07	53.50	54.25	53.14	54.77	53.62	54.50	54.84	53.16	55.06	55.07	54.19	54.24	54.86	54.99	55.90	53.92
Сумма	98.69	99.28	98.63	97.97	100.10	99.07	99.30	99.87	98.46	99.71	100.10	98.56	99.06	100.68	100.45	101.22	98.36
Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O																	
K	1.97	1.86	1.80	2.06	1.97	1.88	2.00	1.88	1.99	1.94	1.96	1.98	2.01	1.93	1.97	1.98	1.96
Na	0.01	0.15	0.05			0.02		0.04	0.02			0.03		0.05	0.01		0.04
Rb	0.02	0.03	0.02	0.04	0.03	0.06	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Ca			0.04														
Cs						0.01											
$\sum A$	<b>2.00</b>	<b>2.04</b>	<b>1.91</b>	<b>2.10</b>	<b>2.00</b>	<b>1.97</b>	<b>2.02</b>	<b>1.95</b>	<b>2.03</b>	<b>1.95</b>	<b>1.98</b>	<b>2.03</b>	<b>2.02</b>	<b>2.00</b>	<b>1.99</b>	<b>2.00</b>	<b>2.01</b>
Na	0.04	0.07		0.04		0.06	0.04	0.06	0.01	0.06	0.02	0.03	0.10	0.04	0.09	0.06	0.04
Mg		0.07	0.10	0.12	0.25	0.38	0.43	0.40	0.39	0.45	0.55	0.68	0.30	0.41	0.35	0.45	0.60
Ca	1.96	1.81	1.90	1.74	1.68	1.51	1.49	1.46	1.46	1.49	1.39	1.29	1.56	1.47	1.51	1.44	1.29
Mn					0.01								0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
Cu								0.03	0.10		0.01			0.01	0.01		0.05
Zn		0.05				0.03		0.05	0.02					0.05	0.03		
Cd						0.02											
Fe																	0.01
$\sum M$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>1.90</b>	<b>1.94</b>	<b>2.00</b>	<b>1.96</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>1.97</b>	<b>1.98</b>	<b>2.00</b>	<b>1.98</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>1.97</b>	<b>2.00</b>
$\sum Me$	<b>4.00</b>	<b>4.04</b>	<b>3.91</b>	<b>4.00</b>	<b>3.94</b>	<b>3.97</b>	<b>3.98</b>	<b>3.95</b>	<b>4.03</b>	<b>3.97</b>	<b>3.96</b>	<b>4.03</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>3.99</b>	<b>3.97</b>	<b>4.01</b>
S <sup>6+</sup>	3.00	3.00	3.01	3.03	3.02	3.01	3.02	3.02	3.00	3.02	3.01	3.00	3.02	3.01	3.02	3.02	3.01

$$\sum M = Mg + Ca + {}^M Na + Mn + Cu + Zn + Cd + Fe. \sum A = K + {}^A Na + Rb + {}^A Ca; \sum Me = A + B.$$

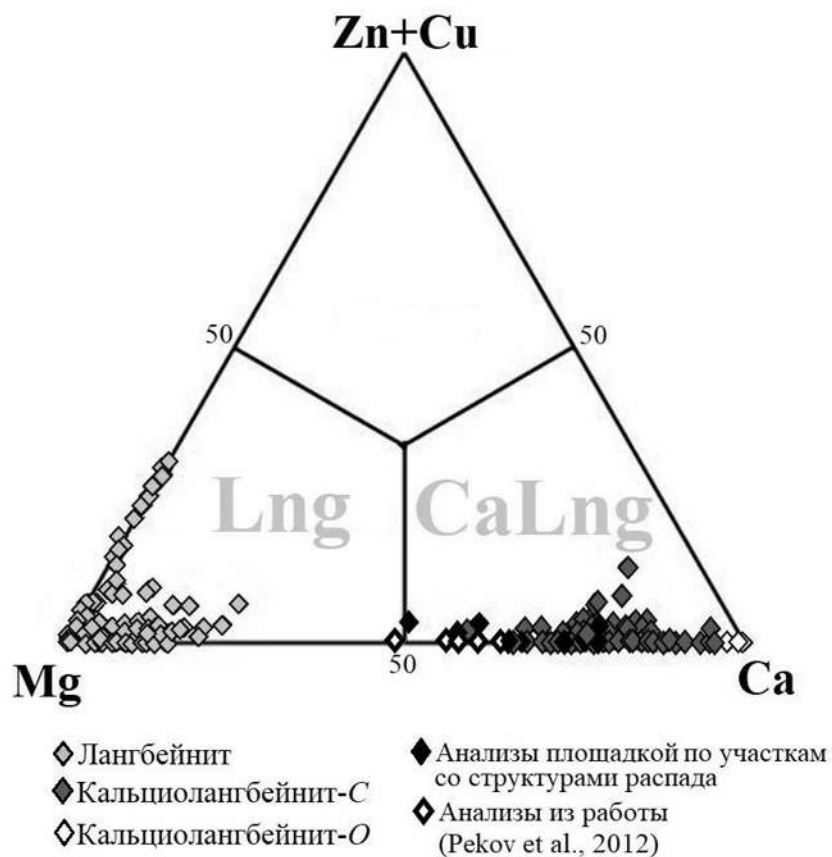


Рис. 3.11. Соотношения между Mg, Ca и суммарным количеством Cu и Zn в октаэдрически координированных позициях лангбейнита и кальциолангбейнита из фумарол Толбачика.

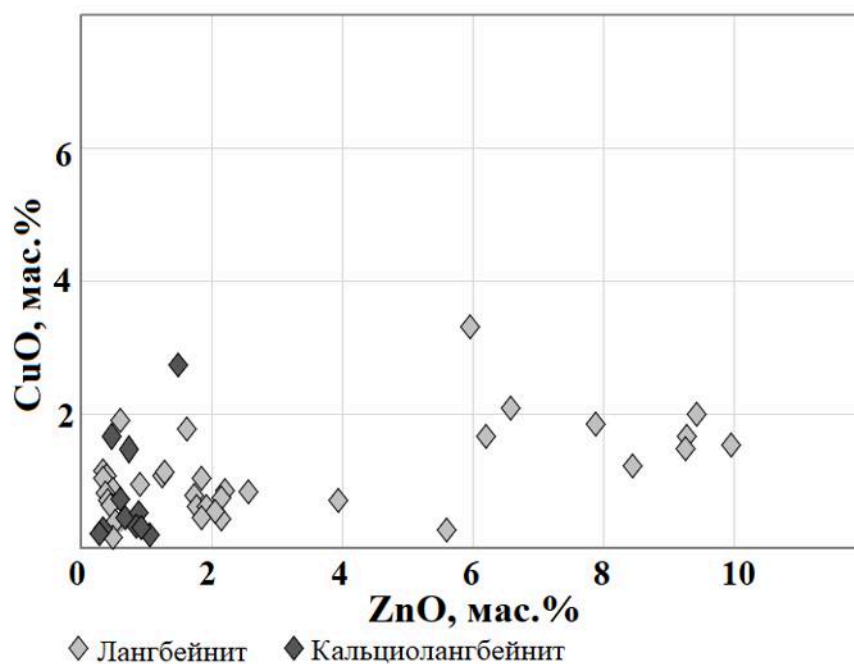


Рис. 3.12. Соотношения между цинком и медью в лангбейните и кальциолангбейните из фумарол Толбачика.

Для обоих минералов типично вхождение примеси марганца в пределах 1.0 мас. % MnO (0.05 а.ф. Mn); реже – железа до 1.8 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 а.ф. Fe<sup>3+</sup>). В одном из образцов (обр. L36) в скелетных кристаллах кальциолангбейнита зафиксировано 0.7 мас. % CdO (0.02 а.ф. Cd). Достаточно редкой примесью является алюминий, концентрация которого не поднимается выше 0.1 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.01 а.ф. Al).

Одновалентные катионы, помимо видообразующего калия, представлены рубидием (до 1.3 мас. % Rb<sub>2</sub>O = 0.06 а.ф. Rb) и натрием (до 2.6 мас. % = 0.34 а.ф. Na); в единственном образце Cd-содержащего кальциолангбейнита отмечен также цезий в количестве 0.4 мас. % Cs<sub>2</sub>O (0.01 а.ф. Cs). Натрий, как было сказано выше, может, по-видимому, входить как в крупнокатионную, так и в октаэдрическую позицию, что подтверждается отсутствием какой-либо корреляции между его концентрацией и количеством калия. Наибольшее содержание Na, отнесённого к позиции *A*, составило 0.29 а.ф. для лангбейнита и 0.22 а.ф. для кальциолангбейнита, а к позиции *M* – 0.11 и 0.15 а.ф. соответственно. Стоит отметить, что при электронно-зондовом анализе образцов с высоким содержанием цинка из-за наложения аналитических линий *K $\alpha$*  Na и *L $\alpha$*  Zn концентрация натрия постоянно оказывалась завышенной, поэтому в полученных анализах она впоследствии была скорректирована с учетом того, что на 10 мас. % ZnO приходится около 1 мас. % «фиктивного» Na<sub>2</sub>O.

### ***Рентгенографические данные***

Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии изучено пять образцов лангбейнита различного состава (в т.ч. разновидности, обогащенные Zn и Na) и два образца кальциолангбейнита с разным соотношением Ca : Mg. Данные порошковых рентгенограмм приведены в Приложении 4, а рассчитанные по ним параметры кубических элементарных ячеек – в таблице 3.5.

Для образца лангбейнита с наименьшим содержанием примесей *a* и *V* близки к таковым для синтетического аналога лангбейнита: *a* = 9.92 Å, *V* = 977 Å<sup>3</sup> (Mereiter, 1979). Параметры элементарных ячеек обогащенных Na почти бескальциевых разновидностей лангбейнита (в т.ч. с высокой концентрацией Zn) оказались несколько меньше. В ряду же лангбейнит-кальциолангбейнит размер ячейки в целом линейно увеличивается по мере роста содержания минала K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (рис. 3.13).

Как недавно показано в работе (Pekov et al., 2022b), конечный член серии K<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представлен ромбической модификацией с пространственной группой *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Параметры элементарной ячейки ромбической модификации из

фумаролы Арсенатной, рассчитанные по порошковой дифрактограмме, следующие:  $a = 10.341(2)$ ,  $b = 10.509(3)$ ,  $c = 10.175(2)$  Å,  $V = 1105.8(8)$  Å<sup>3</sup> ( $Z = 4$ ) (Pekov et al., 2022b).

Таблица 3.5. Параметры элементарных ячеек для образцов лангбейнита и кальциолангбейнита разного состава

№	Образец	Эмпирическая формула	$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
<i>Лангбейнит, <math>P2_13</math>, <math>Z = 4</math></i>				
1	ТОЛБ 4316	$(K_{2.00}Rb_{0.01})_{\Sigma 2.01}(Mg_{1.92}Na_{0.06}Ca_{0.01})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$	9.9320 (2)	979.75(7)
2	L22	$(K_{1.95}Na_{0.04}Rb_{0.01})_{\Sigma 2.00}(Mg_{1.68}Ca_{0.23}Cu_{0.04}Mn_{0.02}Na_{0.02}Fe_{0.01})_{\Sigma 2.00}S_{3.00}O_{12}$	9.976(2)	992.7(5)
3	ТОЛБ 3350/12	$(K_{1.84}Na_{0.04}Ca_{0.01}Rb_{0.01})_{\Sigma 1.90}(Mg_{1.54}Ca_{0.38}Cu_{0.03}Mn_{0.02}Zn_{0.02})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$	10.01(6)	1003.5(5)
4	ТОЛБ 7189	$(K_{1.79}Na_{0.22})_{\Sigma 2.01}(Mg_{1.83}Na_{0.09}Zn_{0.07}Ca_{0.01})_{\Sigma 2.00}S_{3.02}O_{12}$	8.887(1)	966.4(2)
5	ТОЛБ 5774	$(K_{1.71}Na_{0.22}Rb_{0.04}Ca_{0.02})_{\Sigma 1.99}(Mg_{1.45}Zn_{0.45}Cu_{0.08}Mn_{0.03})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$	9.90(1)	970.6(7)
<i>Кальциолангбейнит, <math>P2_13</math>, <math>Z = 4</math></i>				
6	L22	$(K_{1.97}Na_{0.01}Rb_{0.01})_{\Sigma 1.99}(Ca_{1.51}Mg_{0.35}Na_{0.09}Zn_{0.03}Mn_{0.01}Cu_{0.01})_{\Sigma 2.00}S_{3.02}O_{12}$	10.23(1)	1071.5(7)
7	ТОЛБ 3350/12	$(K_{1.98}Rb_{0.02})_{\Sigma 2.00}(Ca_{1.44}Mg_{0.45}Na_{0.06}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.97}S_{3.02}O_{12}$	10.21(1)	1063(3)
8	Из работы (Pekov et al., 2012)	$K_{2.01}(Ca_{1.24}Mg_{0.70}Na_{0.05}Mn_{0.02}Fe_{0.01}Al_{0.01})_{\Sigma 2.03}S_{3.00}O_{12}$	10.1887 (4)	1057.68 (4)

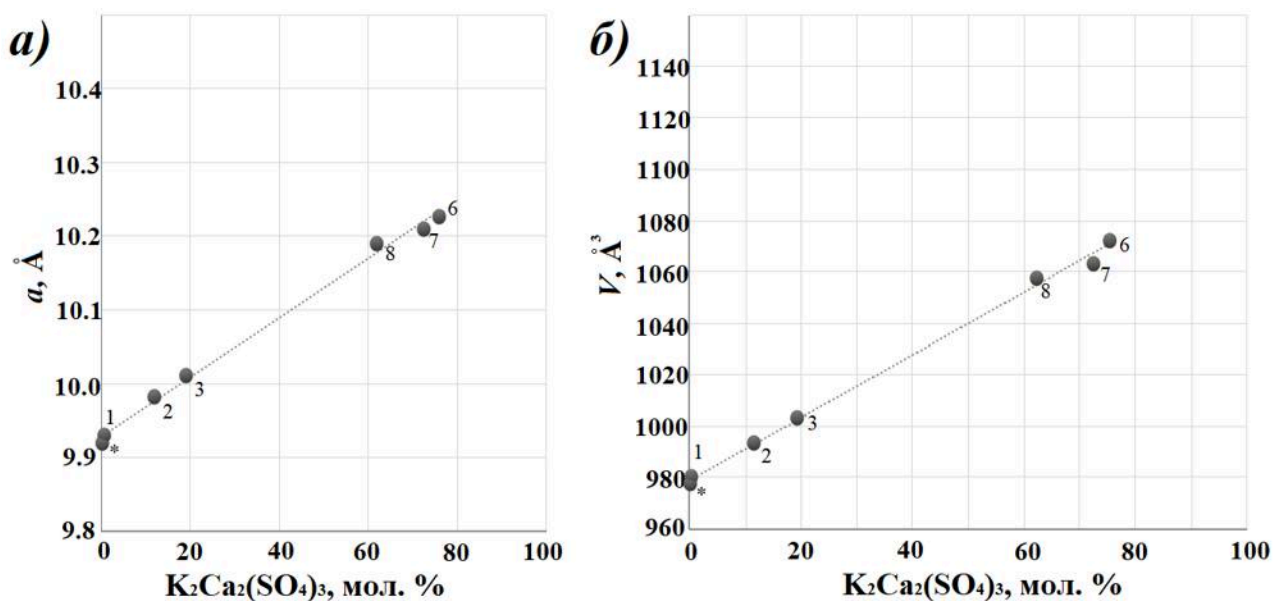


Рис. 3.13. Зависимость величин параметра  $a$  (а) и объема  $V$  (б) элементарной ячейки от содержания минерала  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  для лангбейнита и кубического кальциолангбейнита. Цифрами обозначены номера образцов в табл. 5; \* - данные из работы (Mereiter, 1979).

### *Рамановская (КРС) спектроскопия*

Спектры комбинационного рассеяния света были получены для 35 образцов эксгалационных лангбейнита и кальциолангбейнита с широкими вариациями химического состава, а также для образца чисто магнезиального лангбейнита из эвапоритов месторождения калийных солей Стебник (Украина).

В литературе ранее обсуждались спектры КРС ферроефремовита (Kasatkin et al., 2021), искусственного аналога ефремовита (Košek et al., 2018), а также некоторых синтетических лангбейнитоподобных соединений (Латуш и др., 1983; Latush et al., 1983; Trussov et al., 2019). В базе данных RRUFF (RRUFF Database: R070285; <https://rruff.info/langbeinite>) имеется спектр природного лангбейнита из месторождения калийных солей Карлсбад (Нью-Мексико, США).

По общему облику КР-спектры минералов группы лангбейнита из фумарол (рис. 3.14, 3.15) близки друг ко другу, а также к спектрам лангбейнита из эвапоритовых отложений Стебникского (рис. 3.14-а) и Карлсбадского месторождений (<https://rruff.info/langbeinite>).

Все полосы с частотами выше  $400\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связей S–O в тетраэдрических сульфатных группах; их отнесение выполнено согласно данным из работ (Латуш и др., 1983; Latush et al., 1983). Полносимметричным валентным колебаниям  $\nu_1$  ( $A_1$ ) соответствует наиболее интенсивная полоса близ  $1000\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ , асимметричным валентным  $\nu_3$  ( $F_2$ ) – серия полос в районе  $1070\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , деформационным симметричным  $\nu_2$  ( $E$ ) и асимметричным  $\nu_4$  ( $F_2$ ) – полосы в диапазонах  $400\text{--}500$  и  $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Спектры лангбейнита и разных структурных модификаций кальциолангбейнита различаются, в первую очередь, положением и формой полосы валентных симметричных колебаний ( $\nu_1$ ). Как видно на рис. 3.14, в спектре практически чисто магнезиального лангбейнита она узкая и симметричная, а ее максимум приходится на  $1053\text{ см}^{-1}$ . У разновидностей, обогащенных более тяжелыми элементами – Ca, Zn или Cu, – эта полоса весьма незначительно – не далее  $1047\text{ см}^{-1}$  – смещается в сторону более низких частот и приобретает слабо проявленную асимметрию. В спектрах кубического кальциолангбейнита (рис. 3.15-а) полоса  $\nu_1$  расположена в диапазоне частот от  $1034\text{--}1030\text{ см}^{-1}$  у высокомагнезиальных (0.5–0.7 а.ф. Mg) представителей ряда до  $1025\text{ см}^{-1}$  у низкомагнезиальных (около 0.2 а.ф. Mg). Она асимметрична и имеет выраженное плечо при  $1005\text{ см}^{-1}$ , а в образцах с содержанием менее 0.2 а.ф. Mg (или, что правильнее указать с учетом вариаций количества других примесных катионов, ниже 10 мол. % минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ) наблюдается её отчетливое расщепление на компоненты  $1007$  и  $1026\text{ см}^{-1}$

(рис. 3.15-б). При количестве лангбейнитового минала около 5 мол. % и ниже полоса  $\nu_1$  представляет собой дублет с частотами 994–1000 и 1011–1012  $\text{см}^{-1}$  с небольшим плечом при 1021  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3.15-в, г).

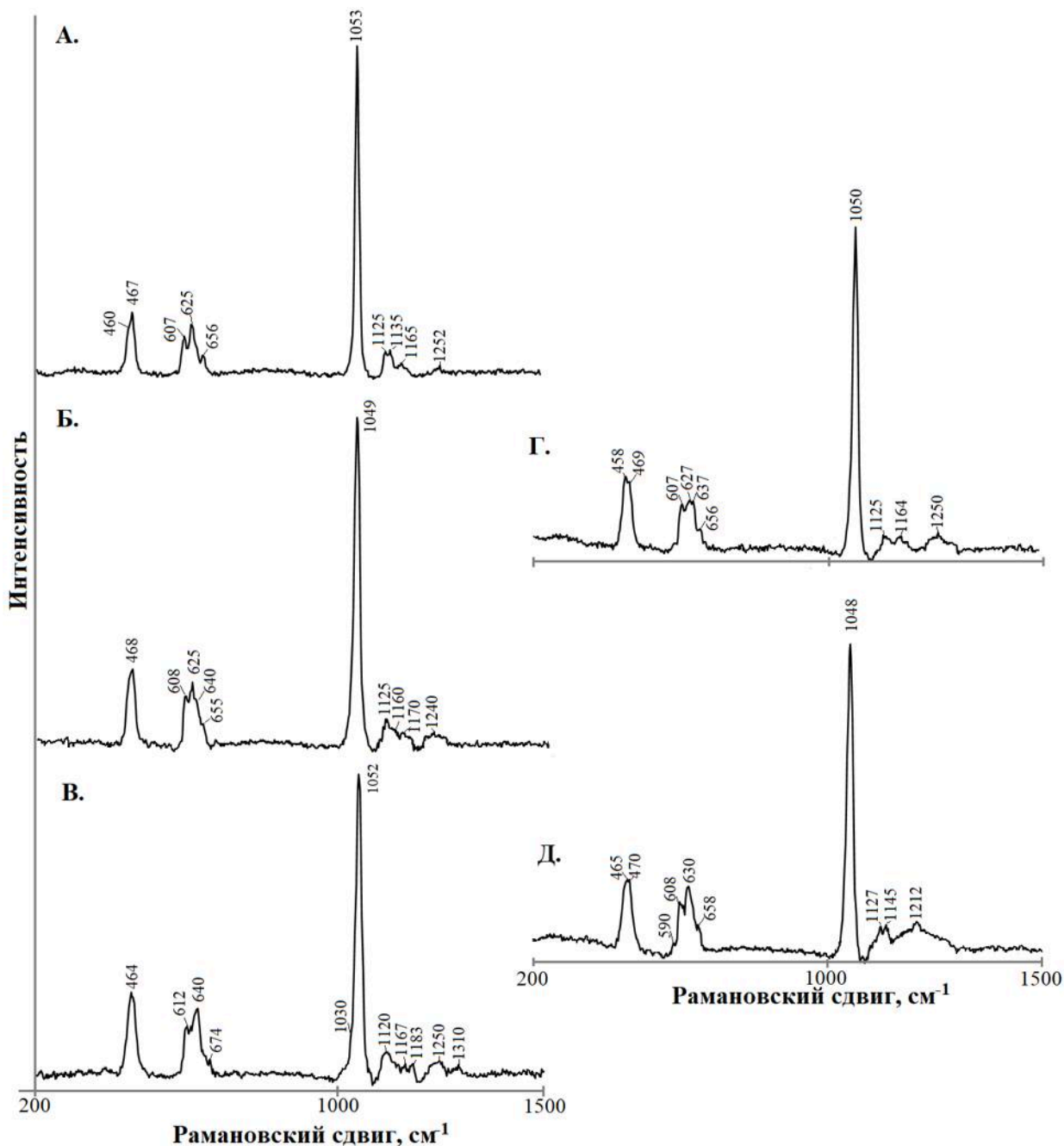


Рис. 3.14. КР-спектры лангбейнита с эмпирическими формулами:

(А)  $K_{2.02}Mg_{1.96}S_{3.01}O_{12}$  (месторождение Стебник, Украина);

(Б)  $(K_{1.98}Rb_{0.02})_{\Sigma 2.00}(Mg_{1.70}Ca_{0.30})_{\Sigma 2.00}S_{3.00}O_4$ ;

(В)  $(K_{1.79}Na_{0.22})_{\Sigma 2.01}(Mg_{1.83}Na_{0.09}Zn_{0.07}Ca_{0.01})_{\Sigma 2.00}S_{3.02}O_{12}$ ;

(Г)  $(K_{1.91}Na_{0.06}Rb_{0.03})_{\Sigma 2.00}(Mg_{1.80}Cu_{0.10}Zn_{0.04}Ca_{0.03}Mn_{0.03})_{\Sigma 2.00}S_{3.00}O_{12}$ ;

(Д)  $(K_{1.71}Na_{0.22}Rb_{0.04}Ca_{0.02})_{\Sigma 1.99}(Mg_{1.45}Zn_{0.45}Cu_{0.08}Mn_{0.03})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$  (фумарольные эксгаляции вулкана Толбачик).

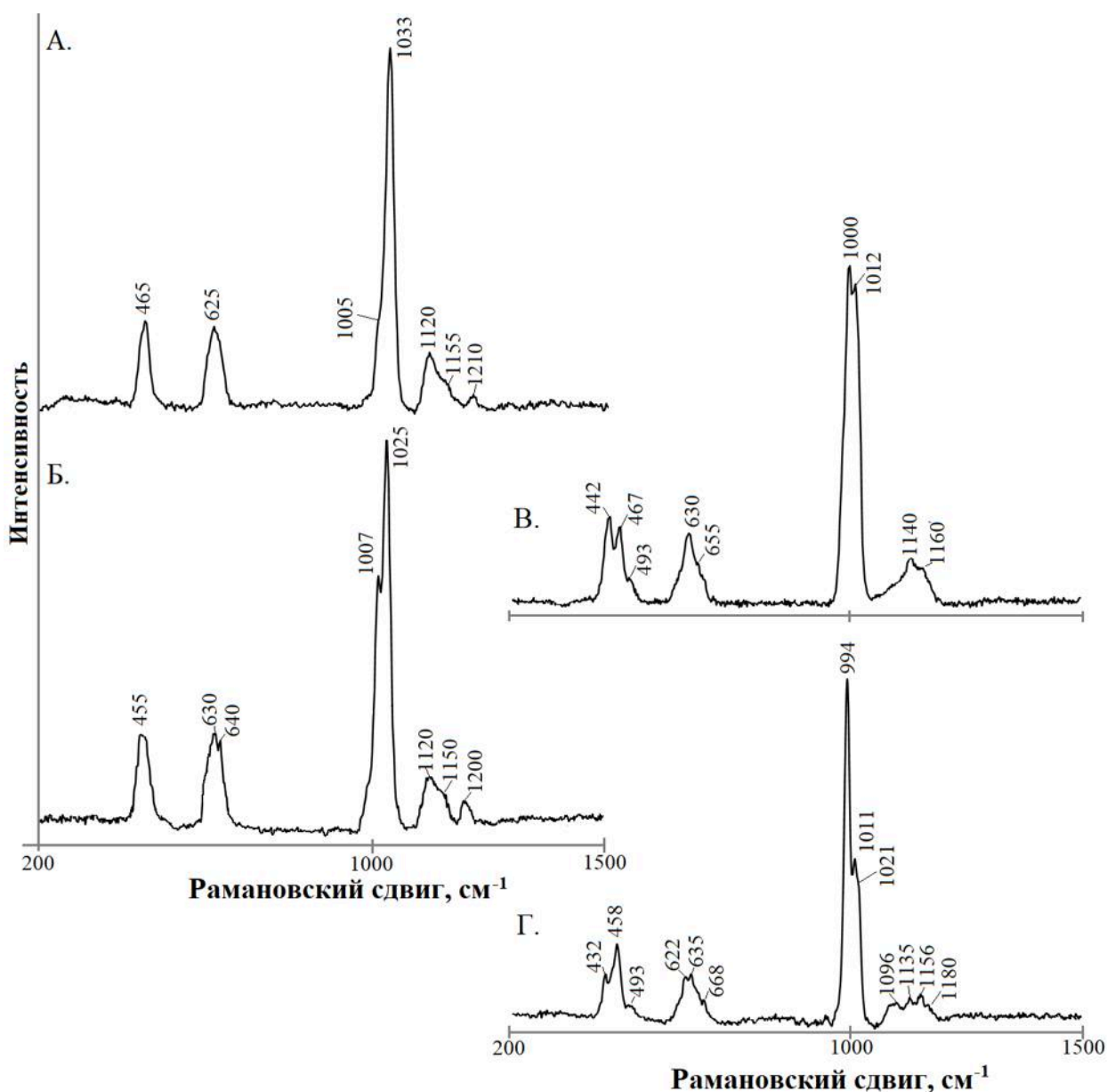


Рис. 3.15. КР-спектры кубической и ромбической модификаций кальциолангбейнита с эмпирическими формулами: (А)  $(K_{1.98}Rb_{0.02})\Sigma_{2.00}(Ca_{1.44}Mg_{0.45}Na_{0.06}Mn_{0.02})\Sigma_{1.97}S_{3.02}O_{12}$ ; (Б)  $(K_{1.92}Na_{0.06}Rb_{0.02})\Sigma_{2.00}(Ca_{1.70}Mg_{0.18}Na_{0.08}Cu_{0.03}Mn_{0.01})\Sigma_{2.00}S_{3.01}O_{12}$ ; (В)  $(K_{1.80}Na_{0.05}Ca_{0.04}Rb_{0.02})\Sigma_{1.91}(Ca_{1.90}Mg_{0.10})\Sigma_{2.00}S_{3.01}O_{12}$ ; (Г)  $(K_{1.97}Rb_{0.02}Na_{0.01})\Sigma_{2.00}(Ca_{1.96}Na_{0.04})\Sigma_{2.00}S_{3.00}O_{12}$ .

В области деформационных колебаний также проявлены некоторые различия. Так, полоса  $\nu_4$ , расположенная при  $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , у лангбейнита проявлена в виде отчетливого триплета, конфигурация которого меняется в зависимости от наличия тех или иных примесей. У кубического кальциолангбейнита эта полоса имеет единственный максимум и, в целом, более узкая. При количестве в образце около 10 мол. % минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  она, как и полоса  $\nu_1$ , расщепляется на две составляющие, а у еще менее магниальных экземпляров расщепление характерно и для полосы  $\nu_2$ .

Сдвиг частот полосы валентных симметричных колебаний ( $\nu_1$ ) в меньшую сторону с увеличением количества Ca, Zn и Cu вполне закономерен и обусловлен большей атомной



массой указанных элементов по сравнению с Mg. Асимметрия этой полосы, наблюдающаяся в кубических модификациях с различными комбинациями двухвалентных катионов, связана с вовлечением в S–O колебания M-катионов, разнотипность которых вызывает понижение локальной симметрии среды вокруг  $\text{SO}_4^{2-}$ -аниона по сравнению с таковой в чисто магниальном лангбейните (о спектре Na-содержащего лангбейнита см. раздел 3.1.3).

Явно выраженное расщепление полос в низкомагниальном кальциолангбейните обусловлено понижением симметрии структуры при переходе кубической модификации в ромбическую. По-видимому, граница между этими модификациями (по количеству Mg) лежит между 0.2 и 0.1 а.ф. Mg. Появление дублета в области полностью симметричного колебания  $\nu_1$  у ромбических модификаций вместо нерасщепленной полосы у кубических фаз наблюдалось и при КР-спектроскопическом изучении фазовых переходов в синтетических лангбейниноподобных сульфатах с  $M = \text{Cd}^{2+}$  (Latush et al., 1983).

#### ***Распад в магниальном кальциолангбейните***

Отдельный интерес представляет появление структур распада в образцах кальциолангбейнита. Субиндивиды продуктов распада очень тонкие и мелкие, размером в несколько микрон (рис. 3.16), и при электронно-микроскопических исследованиях их оказалось трудно отличать от фазово однородного, но кавернозного кальциолангбейнита даже в полированных препаратах, поэтому для их идентификации применялась в первую очередь спектроскопия КРС.

Состав исходной фазы, полученный с помощью расфокусированного до площади  $5 \times 5$  мкм зонда, соответствует кальциолангбейниту с содержанием от 20 до 50 мол. % минала  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  (рис. 3.11). В КР-спектрах этих участков (при диаметре фокального пятна около 10 мкм) одновременно присутствуют полосы  $1052$  и  $1026 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.17), из чего можно заключить, что продукты распада представлены кубическим низкомагниальным кальциолангбейнитом и лангбейнитом.

Надо отметить, что в ряде других образцов кальциолангбейнита с таким же количеством (более 20 мол. %) минала  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  признаков распада не обнаружено, как показано на рис. 3.11.

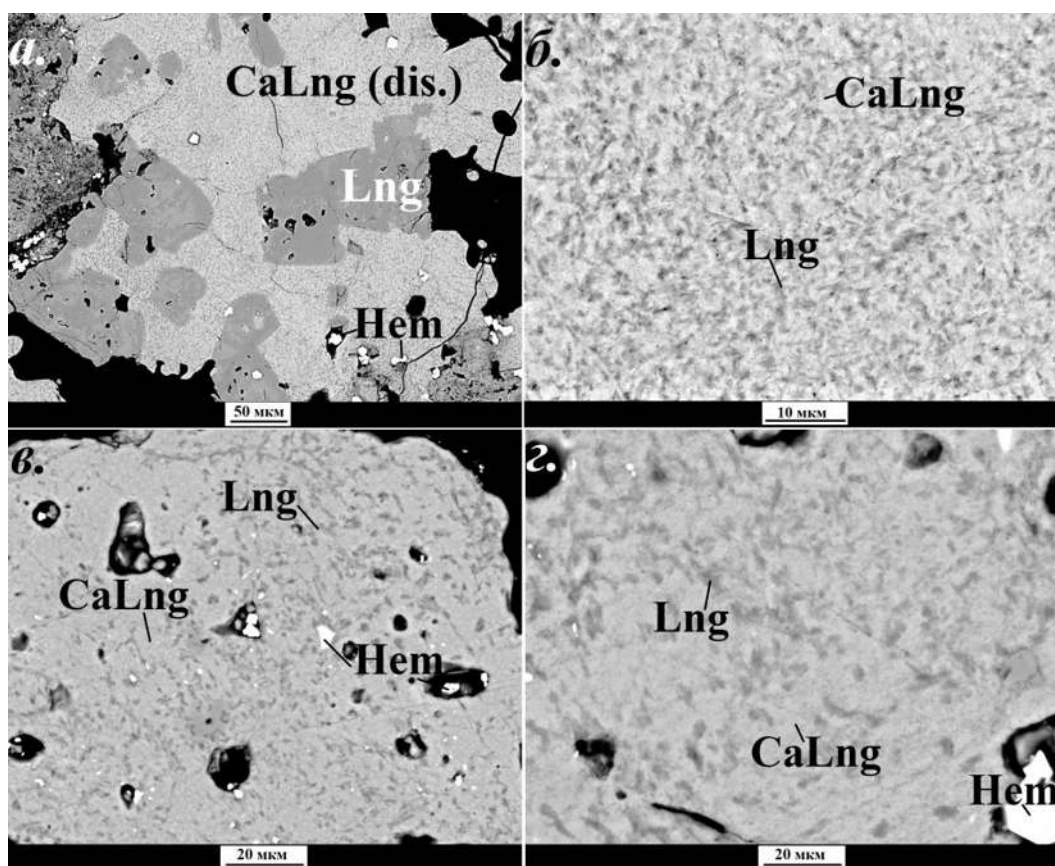


Рис. 3.16. а) зональные (по величине соотношения Mg : Ca) кристаллы лангбейнита, обрастающие кальциолангбейнитом со структурами распада; б-г) структуры распада в разных образцах кальциолангбейнита. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

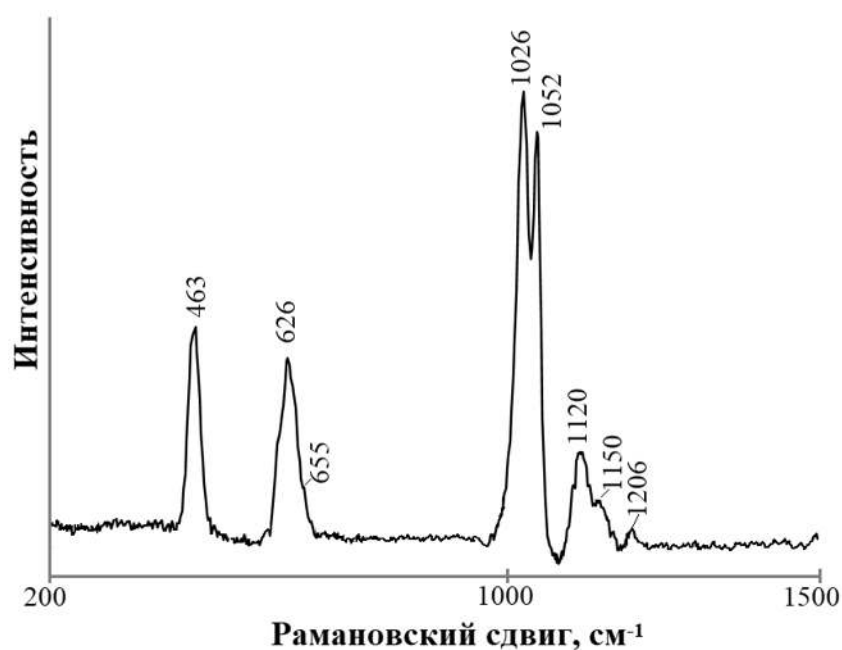


Рис. 3.17. КР-спектр образца со структурами распада: полоса  $1026 \text{ см}^{-1}$  относится к кальциолангбейниту-С,  $1052 \text{ см}^{-1}$  – к лангбейниту.

### *Распределение лангбейнита и кальциолангбейнита различного состава в фумарольных камерах*

В распределении в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной различных по составу лангбейнита и кальциолангбейнита прослеживается некоторая закономерность. Кальциолангбейнит из ассоциации с минералами группы аллюодита, F-содержащими Ca-Mg арсенатами и фторфлогопитом представлен низкомагнезиальной (не выше 15 мол. % минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ) разновидностью, в т.ч. ромбической модификацией, и лангбейнит совместно с ним почти не встречается. В инкрустациях с медными арсенатами кальциолангбейнит содержит больше магния, и в нем нередко наблюдаются структуры распада, а сопутствующий ему лангбейнит обогащен кальцием и содержит умеренное количество Zn и Cu (в сумме <10 мол. %  $K_2Zn_2(SO_4)_3$  и  $K_2Cu_2(SO_4)_3$ ). В безарсенатных ассоциациях полиминеральной и сульфатной («зелёной») зон распространен лангбейнит, практически не содержащий Ca, в т.ч. его богатая халькофильными элементами разновидность. Кальциолангбейнит здесь, напротив, достаточно редок. Количество минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  в нём составляет < 20 мол. %; в одном из образцов с эвхлорином отмечена в том числе корочка чисто кальциевого кальциолангбейнита.

Для фумаролы Ядовитой типичен обогащенный магнием кальциолангбейнит с 15–49 мол. %  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ , часто со структурами распада; ромбическая модификация здесь не встречена. Лангбейнит в инкрустациях этой фумаролы характеризуется широкими вариациями состава. В Главной Теноритовой фумароле, как уже было сказано, кальциолангбейнит не выявлен, а лангбейнит высокомагнезиальный и содержит 1–2 мас. % ZnO.

Обогащенные Na разновидности лангбейнита и кальциолангбейнита развиты повсеместно.

#### **3.1.3 Особенности эксгальционных сульфатов группы лангбейнита: обсуждение О природной серии твердых растворов лангбейнит–кальциолангбейнит**

Как уже было сказано выше, примесный кальций в природном лангбейните из других объектов в значимых количествах ранее не отмечался: для образцов из эвапоритовых месторождений его присутствие не характерно, а для лангбейнита эксгальционного происхождения опубликованных химических анализов (кроме данных для образцов с Толбачика) нет вовсе. Кальциолангбейнит же известен только в фумаролах Толбачика и в пирометаморфических породах комплекса Хатрурим, где он относится к ромбической модификации и не содержит магния (Pekov et al., 2022b).

Для минералов группы лангбейнита из фумарол Толбачика вариации соотношений между Ca и Mg весьма широки. Большая часть образцов по составу соответствует диапазонам ( $Mg_{2.0-1.6}Ca_{0.0-0.4}$ ) для лангбейнита и ( $Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0}$ ) для кальциолангбейнита.

Предположению о том, что такие широкие поля составов могут быть обусловлены тесным срастанием Ca- и Mg-доминантных членов ряда, противоречат несколько фактов. Во-первых, это данные рентгенографии. Как видно на рис. 3.13, параметр  $a$  и объем элементарной ячейки практически линейно возрастают по мере увеличения содержания минерала  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  в лангбейните и кальциолангбейните, что при малом содержании прочих примесей можно объяснить только изоморфизмом между  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ : радиус иона  $Ca^{2+}$  в октаэдрической координации (1.00 Å) существенно больше, чем радиус  $Mg^{2+}$  (0.72 Å) (Shannon, 1976). Во-вторых, оба минерала хорошо различимы по положению полосы валентных симметричных колебаний в КР-спектре, и совместное их присутствие в анализируемых участках должно было бы проявиться в спектрах, тем более что фокальное пятно лазера при их съемке (около 10 мкм) имело больший размер по сравнению с диаметром пучка при электронно-зондовом анализе. Удвоение полос, однако, наблюдается только в образцах кальциолангбейнита со структурами распада. Таким образом, полученные экспериментальные данные независимо друг от друга свидетельствуют о том, что широкие вариации величины отношений Mg : Ca в фумарольных минералах группы лангбейнита обусловлены именно изоморфизмом между этими элементами в октаэдрической позиции.

Впервые вывод о существовании серии твердых растворов между  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  и  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  со структурой лангбейнита был сделан ещё в 30-х гг XX века (Ramsdell, 1935), когда удалось синтезировать промежуточные по составу члены этой серии. Впоследствии это заключение было подтверждено в других работах (Morey et al., 1964; Rowe et al., 1967). Для получения фаз с различными соотношениями Mg : Ca использовались предварительно прокаленные порошки  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  и  $CaSO_4$ , которые смешивали в разных пропорциях соответственно с заданным составом синтезируемого сульфата и расплавляли в платиновой фольге при температурах выше 870°C. Через 15–30 минут расплав с новообразованными кристаллами резко охлаждали, получая таким образом закаленные фазы (Morey et al., 1964).

Согласно экспериментальным данным и результатам термодинамического моделирования, непрерывный твердый раствор  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ – $K_2Ca_2(SO_4)_3$  может существовать в широком температурном диапазоне – вплоть до температуры плавления, которая меняется в зависимости от соотношений компонентов в системе, но лежит выше 870°C, понижаясь до 737°C только у чистого  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  при избытке  $K_2SO_4$  (Tesfaye et

al., 2020; Yazhenskikh et al., 2021a, Yazhenskikh et al., 2021b). Возможность распада этого твердого раствора при охлаждении в литературе не обсуждалась.

Как показывают данные геотермометрии для фумаролы Арсенатной (Rekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2021), в полостях с арсенатами основная часть лангбейнит-кальциолангбейнитовых инкрустаций формировалась, скорее всего, при температурах не ниже 400°C (но и не выше 550°C: см. Главу 7). Именно здесь (как и в фумароле Ядовитой) широко развиты кальциевая разновидность лангбейнита и магниальная – кальциолангбейнита. По-видимому, именно высокие температуры кристаллизации способствовали образованию твердого раствора между  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  и  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ . Однако эмпирические данные заставляют предположить, что изоморфизм между Ca и Mg в данном случае не является полным: для наших эксгалиционных сульфатов отчетливо выявляется «пустой» диапазон –  $(Mg_{1.6-1.0}Ca_{0.4-1.0})$ . Изучение синтетических соединений (Morey et al., 1964; Rowe et al., 1967; Yazhenskikh et al., 2021a) не выявило разрывов смесимости в пределах ряда  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ – $K_2Ca_2(SO_4)_3$ , но и синтез этих фаз осуществлялся при больших температурах по сравнению с предполагаемыми для фумарольных камер с лангбейнит-кальциолангбейнитовыми инкрустациями. Возможно, в том температурном диапазоне, в котором кристаллизуются эти сульфаты в фумаролах Тоблачика изоморфизм между Ca и Mg ограничен в связи со значительной разницей в ионных радиусах  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (0.72 и 1.00 Å в VI координации: Shannon, 1976).

В высокотемпературной зоне минералов группы аллюодита Mg концентрировался в других минералах – йохиллерите, бадаловите, арсеновагнерите, тилазите, фторфлогопите, что привело к появлению низкомагнезиального кальциолангбейнита.

Температурный диапазон, в котором образовывались минералы группы лангбейнита в «зелёной» зоне Арсенатной и Главной Теноритовой, определенно лежит в области меньших значений, но его нижнюю возможную границу можно определить в 180°C – такова была минимальная температура во вскрытых полостях с безводными сульфатами (Rekov et al., 2018a). В этой обстановке изоморфизм между Mg и Ca в минералах группы лангбейнита проявлен в существенно меньшей степени, чем ниже по разрезу, и распространенным становится практически бескальциевый лангбейнит.

Разница в размерах ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  вызывает и распад высокомагнезиального кальциолангбейнита на лангбейнит и менее магниальный кубический кальциолангбейнит. Обращает на себя внимание тот факт, что кальциолангбейнит с одним и тем же отношением Ca : Mg может как распадаться, так и сохраняться. Скорее всего, это связано со скоростью охлаждения образцов: при их быстром извлечении из горячих фумарольных полостей срабатывает эффект закаливания, тогда как при медленном

остывании инкрустаций во вскрытых камерах в твердом растворе успевают произойти распад.

### ***О ромбической модификации кальциолангбейнита***

Почти не содержащий Mg кальциолангбейнит представлен ромбической структурной модификацией с пространственной группой  $P2_12_12_1$ . Структура ромбического кальциолангбейнита по топологии аналогична структуре кубического: фазовый переход происходит путём искажения последней, без разрыва связей. По этой причине ромбический и кубический кальциолангбейнит не отнесены к разным минеральным видам, а считаются полиморфными модификациями с одинаковой топологией структуры, в соответствии с правилами, принятыми Международной минералогической ассоциацией (Nickel, Grice, 1998). Для кубической структурной разновидности, в соответствии с этими правилами, введено название *кальциолангбейнит-С*, а для ромбической – *кальциолангбейнит-О* (Pekov et al., 2022b).

Результаты КР-спектроскопического изучения показывают, что к кальциолангбейниту-О однозначно можно отнести все образцы с содержанием более 95 мол. %  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ . Как уже упоминалось, о существовании ромбической модификации  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  среди синтетических соединений известно давно. Ещё Л. Рамсделл, впервые изучивший ряд  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ – $K_2Ca_2(SO_4)_3$ , обратил внимание на то, что конечный кальциевый член этого ряда отличался двойным лучепреломлением и имел нечеткую рентгенодифракционную картину. Рамсделл объяснял это существованием напряжений в кристалле (Ramsdell, 1935). Исследования Г.У. Морея с соавторами (1964) показали, что кубическую сингонию вся серия сохраняет только при температуре не ниже 200°C, а при меньших температурах кристаллы с содержанием свыше 73.5 мас. % компонента  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  приобретают более низкую симметрию (Morey et al., 1964). Кристаллическая структура этой низкотемпературной модификации была впервые определена в работе (Speer, Salje, 1986). Температура фазового перехода между ромбической и кубическими модификациями  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  оценивается либо в 184°C (Speer, Salje, 1986), либо в 200°C (Morey et al., 1964; Tesfaye et al., 2020; Yazhenskikh et al., 2021a). В любом случае, её значение ниже предполагаемой температуры образования кальциолангбейнитовых инкрустаций в фумароле Арсенатной, поэтому можно утверждать, что низкомагнезиальный кальциолангбейнит изначально кристаллизовался как кубическая модификация, а затем, возможно уже при извлечении образцов из фумаролы, претерпел фазовый переход.

### *О примеси Na в минералах группы лангбейнита*

Достаточно типичной для изученных сульфатов является примесь  $\text{Na}_2\text{O}$ , достигающая в отдельных образцах 2.6 мас. %. В образцах лангбейнита из соляных месторождений натрий нередко фиксируется при химических анализах, однако при этом ему всегда сопутствует хлор в сопоставимых количествах, что позволяет объяснить присутствие обоих элементов наличием включений галита (Коробцова, 1955). В ефремовите и ферроэфремовите отмеченная концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет <0.2 мас. % (Щербакова, Баженова, 1989; Kasatkin et al., 2021). Таким образом, в столь значимых количествах, как в толбачинских образцах, этот компонент в минералах группы лангбейнита достоверно не отмечался. В связи с этим возникает вопрос – является ли Na изоморфной примесью (и в какую позицию он входит в этом случае) либо его присутствие связано с микроворостками других минералов – например, вантгоффита или сульфатов группы афтиталита.

Известно, что искусственным путем удавалось получить изоморфную серию кубических лангбейнитоподобных соединений от  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  до  $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ , где, как видно из эмпирической формулы, Na изоморфно замещает K в позиции A (Trussov et al., 2019). При количестве Na > 1.8 а.ф. эти соединения при комнатной температуре приобретают ромбическую симметрию с пространственной группой  $P2_12_12_1$ . Рентгенографические исследования показали, что с увеличением степени замещения K на Na в кубических фазах, в соответствии с правилом Вегарда, происходит линейное уменьшение параметра  $a$  и объема элементарной ячейки. В спектрах КРС при этом отмечается постепенный сдвиг полосы  $\nu_1$  в сторону более низких частот (от  $1052 \text{ см}^{-1}$  у фазы  $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  до  $1041 \text{ см}^{-1}$  у  $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ ), а также ее постепенное уширение и увеличение степени асимметрии.

Порошковая рентгенография обогащенного Na фумарольного лангбейнита с эмпирической формулой  $(\text{K}_{1.79}\text{Na}_{0.22})_{\Sigma 2.01}(\text{Mg}_{1.83}\text{Na}_{0.09}\text{Zn}_{0.07}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{3.02}\text{O}_{12}$  показала отсутствие в пробе собственных минералов Na, а параметр  $a$  и объем  $V$  элементарной ячейки действительно оказались меньше, чем у «чистого» лангбейнита. КР-спектр этого образца (рис. 3.14-в) весьма близок к спектру, приведенному для фазы состава  $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  в работе (Trussov et al., 2019). Полоса  $\nu_1$  в нем менее симметричная и более широкая по сравнению с таковой у лангбейнита без значительных примесей. Всё это свидетельствует в пользу того, что натрий действительно входит в структуру этого фумарольного сульфата, проявляя изоморфизм с калием. Вхождение Na в октаэдрическую позицию при его малых количествах напрямую подтвердить не удастся, однако и такая возможность не исключена.

### *О примесях Zn и Cu в минералах группы лангбейнита*

Важной особенностью фумарольных минералов группы лангбейнита является присутствие в них примесных халькофильных элементов – Zn и Cu. В природных сульфатах данной группы подобные примеси ранее не отмечались. В толбачинских же образцах лангбейнита наибольшее зафиксированное содержание минералов  $K_2Zn_2(SO_4)_3$  и  $K_2Cu_2(SO_4)_3$  в сумме составило 30 мол. %.

Как видно на диаграммах (рис. 3.11 и 3.12), эти элементы, особенно Zn, предпочтительнее входят в структуру лангбейнита, нежели кальциолангбейнита, причем наибольшие их концентрации характерны для разновидности лангбейнита, практически не содержащий Ca. В кальциолангбейните они отмечаются реже и в меньших количествах. Это объясняется тем, что ионные радиусы  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в октаэдрической координации (0.74 и 0.73 Å: Shannon, 1976) ближе к радиусу  $Mg^{2+}$  (0.72 Å) нежели  $Ca^{2+}$  (1.00 Å).

Максимальная отмеченная в лангбейните концентрация Zn (0.53 а.ф.) значительно превышает максимальную концентрацию Cu (0.18 а.ф.). Кубический  $K_2Zn_2(SO_4)_3$ , изоструктурный лангбейниту, хорошо известен среди синтетических соединений (Speer, Salje, 1986), тогда как попытки синтезировать медный аналог лангбейнита успеха не имели. Ромбическое соединение  $K_2Cu_2(SO_4)_3$ , по стехиометрии соответствующее лангбейниту, в структурном отношении значительно отличается от лангбейнитоподобных фаз: Cu в его структуре находится не в октаэдрах, а в пятивершинных пирамидальных и плоских четырехугольных группах. Эта фаза устойчива до 400°C, при более же высоких температурах она переходит в федотовит  $K_2Cu_3(SO_4)_3O$  (Lander et al., 2017). Вхождению в структуру лангбейнита больших количеств Cu препятствует, вероятно, геометрическое искажение  $Cu^{2+}$ -центрированных полиэдров, обусловленное хорошо известным эффектом Яна-Теллера (Rekov et al., 2018c).

Надо отметить, что параметр  $a$  элементарной ячейки (9.90 Å), полученный для образца с эмпирической формулой  $(K_{1.71}Na_{0.22}Rb_{0.04}Ca_{0.02})_{\Sigma 1.99}(Mg_{1.45}Zn_{0.45}Cu_{0.08}Mn_{0.03})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$ , оказался чуть меньшим по сравнению с таковым у беспримесного лангбейнита (9.92 Å: Mereiter, 1979), несмотря на больший размер замещающих Mg катионов. По-видимому, уменьшение элементарной ячейки в данном случае обусловлено замещением части K на Na.



## 3.2 Вантгоффит

### 3.2.1 Общие сведения о вантгоффите (литературные данные)

Вантгоффит  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$  был открыт в соляном руднике Вильгелмсхалль (Гарц, Саксония-Анхальт) в Германии в 1902 г (Kubierschky, 1902). Название минерал получил в честь голландского ученого, профессора Я.Х. Вант-Гоффа (1852 – 1911), занимавшегося исследованиями в области физической химии и термодинамики.

Кристаллическая структура вантгоффита впервые была определена в 1964 году на его искусственном аналоге (Fischer, Hellner, 1964). Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/c$ ). Параметры его элементарной ячейки:  $a = 9.78$ ,  $b = 9.20$ ,  $c = 8.20$  (Å),  $\beta = 113.52^\circ$ ,  $V = 576.56$  Å<sup>3</sup> ( $Z = 2$ ) (Balić-Žunić et al., 2020).

В кристаллической структуре вантгоффита атомы Mg находятся в слабо искаженных кислородных октаэдрах, а Na занимает три неэквивалентные позиции, центрирующие искаженные октаэдры и два типа семивершинников, близких по конфигурации к пятиугольной дипирамиде. Катионные полиэдры и сульфатные тетраэдры составляют два типа слоев. Слои первого типа состоят из цепочек, в которых октаэдры  $[\text{MgO}_6]$  чередуются с сульфатными тетраэдрами. Пространство между этими цепочками внутри слоя заполняют полиэдры  $[\text{Na}(1)\text{O}_7]$ , соединенные попарно общими ребрами. Слои второго типа образованы цепочками из полиэдров  $[\text{Na}(2)\text{O}_7]$  второго типа, связанных общими ребрами с октаэдрами  $[\text{Na}(3)\text{O}_6]$ , а также с другой частью сульфатных групп (Balić-Žunić et al., 2020).

Вантгоффит встречается в калийных соляных месторождениях морского типа совместно с галитом, сильвином, лангбейнитом, лёвеитом, блёдитом. Там он наблюдается в виде бесцветных, серых или желтоватых зёрен неправильной формы, сплошных масс или слоистых агрегатов с перламутровым или стеклянным блеском (Дэна, 1953; Anthony et al., 2003; Babel, Schreiber, 2014).

Известны находки вантгоффита в фумарольных эксгаляциях вулканов Фиммвёрдюхаулс и Элдфелль в Исландии, где этот минерал описан в виде белых и сероватых корочек в ассоциации с тенардитом, лёвеитом и глауберитом (Mitolo et al., 2008; Balić-Žunić et al., 2016).

Искусственный аналог вантгоффита получают путем нагревания под давлением сухой смеси  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до 80 °С. Кристаллизуется он и из водных растворов этих сульфатов при температуре выше 57 °С (Дэна и др., 1953).

Все опубликованные химические анализы вантгоффита из эвапоритов (Kubierschky, 1902; Нгуен и др., 1973; Anthony et al., 2003) соответствуют образцам, не содержащим

изоморфных примесей в сколь-нибудь значимых количествах, а данных по химическому составу этого минерала из фумарол вулканов Исландии в литературе нет.

В эксгалициях Второго конуса СП БТТИ вантгоффит обнаружен относительно недавно (Rekov et al., 2015). Единственный его химический анализ приведен в работе (Shchipalkina et al., 2021), но детально вантгоффитовая минерализация в фумаролах Толбачика не изучалась.

### **3.2.2 Вантгоффит в фумарольных эксгалициях вулкана Толбачик**

#### *Условия нахождения и морфология*

Вантгоффит наблюдается в тех же фумаролах, что и минералы группы лангбейнита, но распространен существенно меньше, чем они. В фумароле Арсенатной этот сульфат развит в верхних частях средней зоны в ассоциациях с бескальциевым лангбейнитом, крашенинниковитом, ангидритом, пийпитом, федотовитом, англезитом, гематитом, теноритом, селлаитом, фазами кремнезёма, иногда с фторфлогопитом и сильвином. В Ядовитой он встречен в тесных сростаниях с лангбейнитом, хлоротионитом, эвхлорином и вульфитом, а в Главной Теноритовой – с лангбейнитом, саранчинаитом, кононовитом, англезитом, теноритом.

Вантгоффит образует мелкие (величиной не более 0.2 мм) пластинчатые, таблитчатые или псевдоромбоздрические кристаллы, обычно расщепленные или слабо искаженные (седловидно изогнутые). Они собраны в почки величиной 0.5–1 мм или в прерывистые корочки, покрывающие измененный шлак (рис. 3.18, 3.19, 3.20). Агрегаты вантгоффита имеют стеклянный либо матовый блеск и могут быть бесцветными, белыми, светло-серыми, коричневато-жёлтыми или нежно-коричневыми.

Вантгоффит обычно образует совместные агрегаты с высокомагнезиальным (почти бескальциевым) лангбейнитом, в т.ч. с его обогащенной Zn разновидностью. Вантгоффит может как нарастать на лангбейнит (рис. 3.20-б), так и обрастать и замещаться им (рис. 3.19-а, б, г, рис. 3.20г).

Иногда наблюдается нарастание вантгоффита на агрегаты селлаита, сильвина, ангидрита, крашенинниковита и саранчинаита.

В образцах из фумаролы Арсенатной вантгоффит отмечался также в виде ламеллей распада в метатенардите (Shchipalkina et al., 2021).

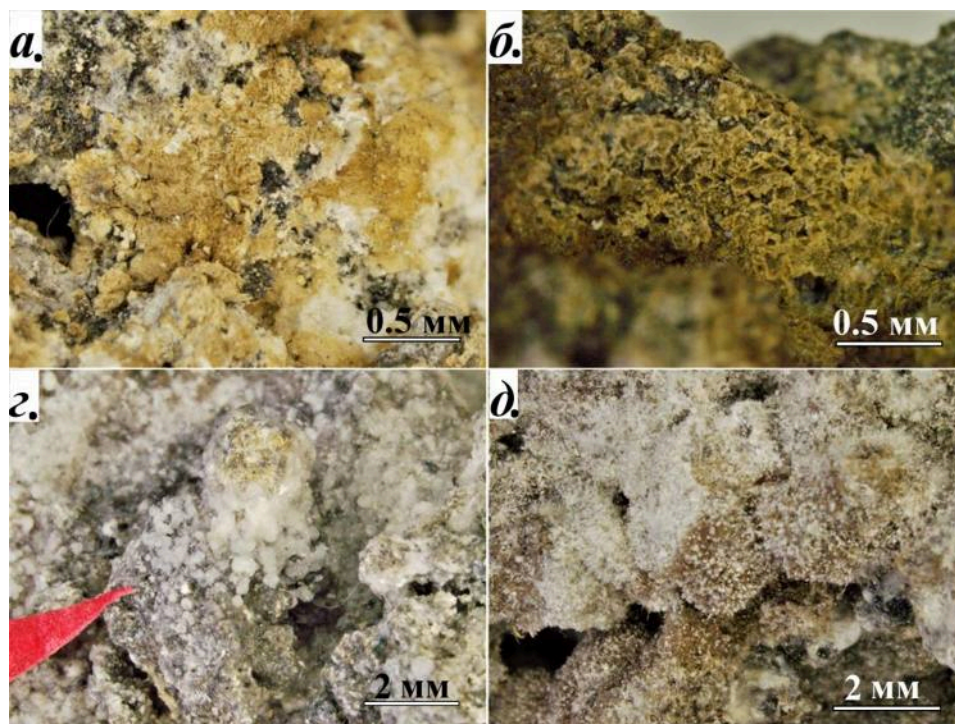


Рис. 3.18. Морфология вантгоффита из фумарол Толбачика: а) агрегаты нежно-коричневых расщепленных таблитчатых кристаллов на корочке белого лангбейнита; б) скопления псевдоромбоэдрических кристаллов; в) бесцветные почки на измененном шлаке; г) светло-коричневый агрегат вантгоффита и лангбейнита с вростками белого крашенинниковита..

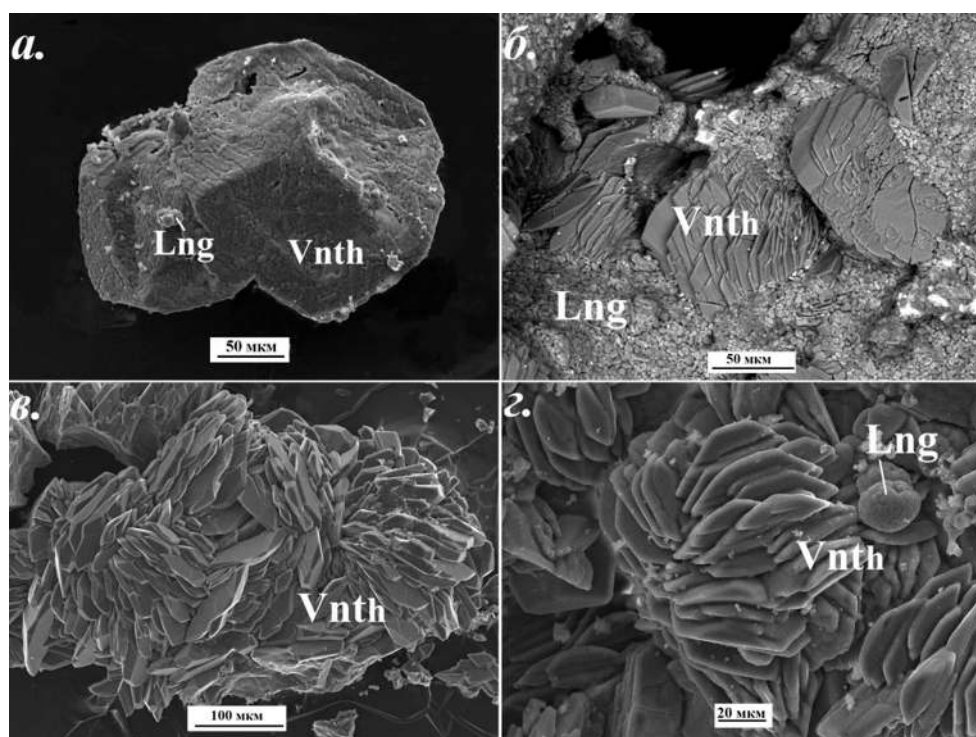


Рис. 3.19. Морфология вантгоффита из фумарол Толбачика: а) сросток псевдоромбоэдрических кристаллов с наростами мелких сферолитов лангбейнита; б) расщепленные таблитчатые кристаллы в тонкокристаллическом агрегате лангбейнита; в) сросток таблитчатых кристаллов; г) то же, с мелкими сферолитами лангбейнита. РЭМ изображения в отраженных (а, б) и вторичных (в, г) электронах.

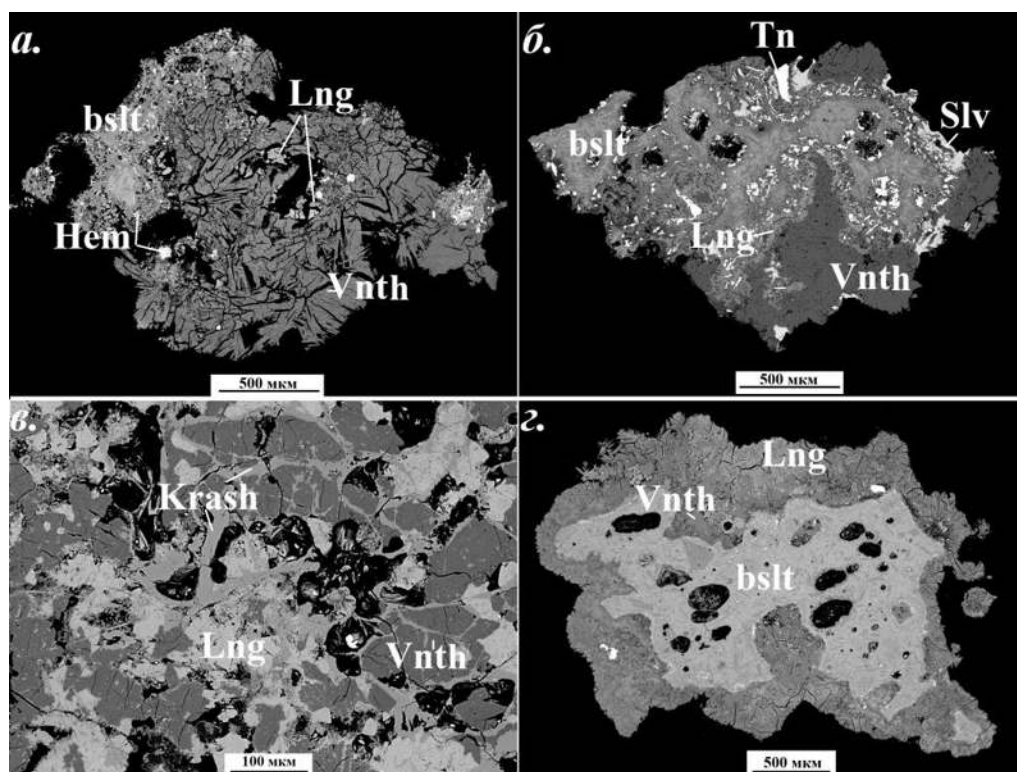


Рис. 3.20. Вантгоффит из фумарол Толбачика (в полированных срезах): а) агрегат вантгоффита на базальтовом шлаке с нарастающим на него лангбейнитом; б) корка вантгоффита, нарастающая на агрегат лангбейнита и сильвина на измененном базальте; в) вантгоффит в сростании с лангбейнитом и крашенинниковитом; г) корка, состоящая из частично замещенного лангбейнитом вантгоффита, покрывающая почти не измененный базальт. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

### Химический состав

Представительные анализы вантгоффита из фумарольных эксгалций Толбачика приведены в таблице 3.6.

В изученных образцах отмечаются примеси цинка (до 0.14 а.ф.  $Zn = 2.0 \text{ мас. \% ZnO}$ ), меди (до 0.12 а.ф.  $Cu = 1.7 \text{ мас. \% CuO}$ ), марганца (до 0.09 а.ф.  $Mn = 1.2 \text{ мас. \% MnO}$ ), калия (до 0.06 а.ф.  $K = 0.6 \text{ мас. \% K}_2\text{O}$ ) кальция (до 0.04 а.ф.  $Ca = 0.4 \text{ мас. \% CaO}$ ); изредка присутствует железо (до 0.02 а.ф. = 0.5 мас. %  $Fe_2O_3$ ). Состав образца с наименьшим содержанием примесей соответствует эмпирической формуле  $Na_{5.72}K_{0.01}Ca_{0.02}Mg_{0.98}S_{4.05}O_{16}$ .

Количество натрия во всех анализах получается несколько заниженным, что связано, вероятно, с потерями этого элемента в процессе накопления спектра при электронно-зондовом анализе, поэтому в рассчитанных эмпирических формулах сумма металлических катионов не достигает идеального значения 7.0 а.ф.

Таблица 3.6. Химический состав вантгоффита из фумарол Толбачика

	Главная Теноритовая					Арсенатная				Ядо- витая
	ТОЛЬ 3697_ 02	ТОЛЬ 3697_ 04	ТОЛЬ 7189_ 04	ТОЛЬ 7189_ 12	ТОЛЬ 7189_ 15	ТОЛЬ 4312_ 03	ТОЛЬ 4312_ 05	ТОЛЬ 4312_ 11	ТОЛЬ 4313_ 09	ТОЛЬ 3581_ 04
	мас. %									
Na <sub>2</sub> O	31.76	30.24	33.38	31.44	33.01	31.02	31.79	31.13	33.19	30.72
K <sub>2</sub> O	0.14	0.28	0.09	0.15	0.28	0.08	0.13		0.08	0.20
MgO	6.26	6.03	6.90	6.58	6.50	6.54	6.19	6.58	7.40	6.57
CaO				0.14	0.22	0.08	0.05		0.16	
MnO	0.43	0.33		0.73	0.53	0.69	0.88	0.28		0.41
CuO	0.38	0.65					0.21	0.27		1.71
ZnO	1.51	2.01	0.99	0.64	0.77	1.55	1.23	1.57		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								0.51		
SO <sub>3</sub>	59.02	59.32	60.54	60.23	60.17	59.85	59.39	59.47	60.62	58.67
Сумма	99.50	98.86	101.90	99.91	101.48	99.81	99.87	99.81	101.45	98.28
	Формульные коэффициенты в расчете на 16 атомов O									
K	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02		0.01	0.02
Na	5.63	5.38	5.76	5.50	5.73	5.45	5.61	5.50	5.72	5.49
Ca				0.01	0.02	0.01	0.00		0.02	
Mg	0.85	0.83	0.92	0.89	0.87	0.88	0.84	0.89	0.98	0.90
Mn	0.03	0.03		0.06	0.04	0.05	0.07	0.02		
Cu	0.03	0.05					0.01	0.02		0.12
Zn	0.10	0.14	0.07	0.04	0.05	0.10	0.08	0.11		
Fe <sup>3+</sup>								0.02		
$\Sigma M$	<b>1.01</b>	<b>1.05</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.96</b>	<b>1.03</b>	<b>1.00</b>	<b>1.06</b>	<b>0.98</b>	<b>1.02</b>
$\Sigma Me$	<b>6.66</b>	<b>6.46</b>	<b>6.76</b>	<b>6.52</b>	<b>6.74</b>	<b>6.50</b>	<b>6.63</b>	<b>6.56</b>	<b>6.73</b>	<b>6.53</b>
S <sup>6+</sup>	4.05	4.09	4.04	4.08	4.05	4.07	4.06	4.06	4.05	4.06

$\Sigma M = Mg+Mn+Cu+Zn+Fe$ .  $\Sigma Me = \Sigma M+Na+K+Ca$ . Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения

### Рентгенографические данные

Порошковая рентгенограмма образца с эмпирической формулой Na<sub>5.63</sub>K<sub>0.02</sub>Mg<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.03</sub>Cu<sub>0.03</sub>S<sub>4.05</sub>O<sub>16</sub> хорошо соответствует вантгоффиту (см. Приложение 4). Рассчитанные по ней параметры ромбической элементарной ячейки следующие:  $a = 9.83(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.22(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.19(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.2(2)^\circ$ ,  $V = 682(4) \text{ \AA}^3$ .

### Рамановская (КРС) спектроскопия

Спектры КРС вантгоффита ранее в литературе не приводились. По аналогии с КР-спектрами минералов группы лангбейнита, полосы с частотами выше 400 см<sup>-1</sup> в спектре вантгоффита (рис. 3.21) можно отнести к валентным и деформационным колебаниям связей S–O в сульфатных тетраэдрах.

Полоса полностью симметричных валентных колебаний  $\nu_1$  в районе 1000 см<sup>-1</sup> расщеплена на две компоненты – 1005 и 1016 см<sup>-1</sup>, что связано с наличием в структуре минерала двух типов SO<sub>4</sub>-тетраэдров, находящихся в разнотипных слоях. Расщепление и асимметрия полос проявлены также в областях деформационных симметричных ( $\nu_2$ ) (440–500 см<sup>-1</sup>) и

асимметричных ( $\nu_4$ ) ( $600\text{--}660\text{ см}^{-1}$ ) колебаний. Валентным асимметричным колебаниям связей S–O ( $\nu_3$ ) соответствует серия малоинтенсивных полос в диапазоне  $1070\text{--}1210\text{ см}^{-1}$ . Слабо проявленная полоса в районе  $215\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связей  $Me\cdots O$  или решеточным акустическим модам.

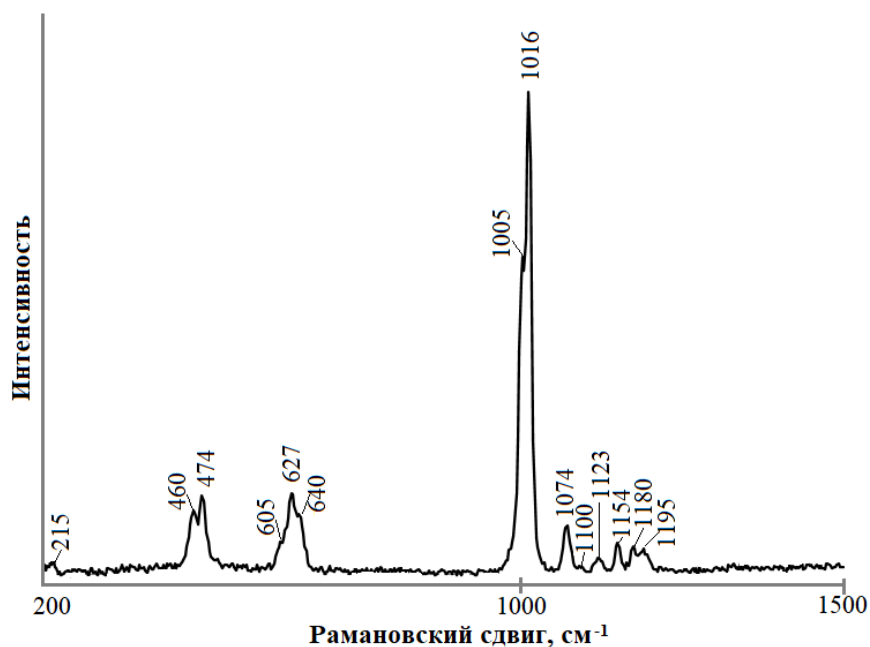


Рис. 5.21. КР-спектр вантгоффита из фумаролы Главной Теноритовой.

### 3.2.3 Особенности эксгальционного вантгоффита: обсуждение результатов

Особенностью фумарольного вантгоффита является присутствие в его составе значимых количеств примесных халькофильных элементов и марганца. Двухвалентные Zn и Mn, близкие по размеру к Mg, замещают этот элемент в октаэдрах  $[MgO_6]$ , тогда как  $Cu^{2+}$  может, вероятно, входить и в другие позиции, проявляя гетеровалентный изоморфизм с Na (вероятно, по вакансионному механизму:  $Cu^{2+} + \square^0 \rightarrow 2Na^+$ ). Достаточно небольшие концентрации меди и заниженное количество натрия в данном случае не позволяют выявить каких-либо отчетливых корреляций. Среди других кислородных солей из эксгальций Толбачика изоморфизм между  $Cu^{2+}$  и Mg в октаэдрической координации хорошо известен, например, в дравертите (Pekov et al., 2017), йохиллерите (Koshlyakova et al., 2018), пироксенах (Shchipalkina et al., 2020b) и описанных выше минералах группы лангбейнита. Но иногда Cu проявляет изоморфизм с крупными катионами – K, Na, Pb, что наблюдается в пийпите, аверьевите, алеутите, романорловите (Pekov et al., 2018c); встречается и метатенардит, обогащенный этим элементом до 4.4 мас. % CuO (Shchipalkina et al., 2021).

В малом количестве в фумарольном вантгоффите фиксируются калий и кальций. Калий, имеющий большой ионный радиус, в структуре вантгоффита может изоморфно

замещать только натрий в семивершинных полиэдрах. Для кальция возможно вхождение и в октаэдры  $[\text{Na}(3)\text{O}_6]$ .

В фумаролах Толбачика вантгоффит образуется как непосредственно при взаимодействии вулканического газа с базальтом, так и в результате распада в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$  (Shchipalkina et al., 2021). Согласно данным работы (Yazhenskikh et al., 2021a), в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$  вантгоффит устойчив до  $490^\circ\text{C}$ , при большей же температуре его сменяют соединения с другой стехиометрией –  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Na}_2\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_4$ . Исходя из этого, можно считать, что и в фумарольных инкрустациях он образовывался при температурах до  $490^\circ\text{C}$ . При близких к этому значениях вантгоффит мог кристаллизоваться в ассоциации с фторфлогопитом и сильвином, для ассоциаций же с медными сульфатами температура, скорее всего, не превышала  $400^\circ\text{C}$ .

Как и в случае минералов группы лангбейнита, именно обстановка, в которой происходила кристаллизация вантгоффита в фумаролах, определила своеобразие его химического состава.

Магнезиальные сульфаты эксгальционного происхождения – вантгоффит и лангбейнит – существенно отличаются от своих аналогов из морских эвапоритов. Проявление широкого катионного изоморфизма в изученных сульфатах, очевидно, связано с условиями образования этих минералов в фумаролах – высокими температурами (до  $490\text{--}550^\circ\text{C}$ ) и своеобразной геохимией минералообразующей среды, а также быстрой кристаллизацией из газовой фазы. Изоморфные замещения отражаются и на морфологии этих сульфатов: для них оказались весьма характерны расщепленные индивиды – от кристаллов с мозаичными гранями до сферолитов.

## **ГЛАВА 4. Магнезиальная боратная минерализация в fumarолах вулкана Толбачик**

В эксгалациях fumarолы Арсенатной на Втором конусе СП БТТИ выявлена достаточно богатая боратная минерализация, представленная флюоборитом  $Mg_3[BO_3]F_3$  (Булах и др., 2021a), людвигитом  $Mg_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$ , юаньфулитом  $MgFe^{3+}[BO_3]O$  (Булах и др., 2021b), чубаровитом (Rekov et al., 2015), а также минералами группы рабдоборита (Rekov et al., 2020a). В настоящей работе мы рассмотрим особенности тех Mg-содержащих боратов, которые известны и в других генетических обстановках, но в вулканических fumarолах ранее не были известны.

### **4.1 Флюоборит**

#### **4.1.1 Общие сведения о минералах ряда флюоборит-гидроксилборит (литературные данные)**

Члены ряда флюоборит  $Mg_3[BO_3]F_3$  – гидроксилборит  $Mg_3[BO_3](OH)_3$  являются гексагональными моноборатами с треугольными  $BO_3$ -группами. Основу структуры этих минералов составляют вытянутые вдоль оси *c* колонки из октаэдров, центрированных катионами Mg и соединенных попарно общими ребрами. Эти колонки образуют трехмерный каркас с двумя типами сквозных каналов. В каналах первого типа, имеющих шестиугольное сечение, находятся ионы фтора и/или гидроксильные группы, а в каналах второго типа – с треугольным сечением – размещаются борокислородные группы (Takeuchi, 1950; Бровкин и др., 1967; Moore, Araki, 1976; Руднев и др., 2007).

Собственно флюоборитом изначально был назван фторгидроксилортоборат магния с содержанием минерала  $Mg_3[BO_3]F_3$  около 30 мол. %, описанный на скарном железорудном месторождении Норберг (Швеция) в 1926 году (Geijer, 1926). Его более фтористый аналог был обнаружен тремя годами позже в кальцит-франклинит-виллемитовых рудах месторождения Стерлинг Хилл в Нью-Джерси (США) (Bauer, Bergan, 1929). Фтор- и гидроксил-доминантные разновидности объединяли под названием *флюоборит* вплоть до 2005 года, когда В.В. Рудневым с соавторами было предложено выделить представителей ряда с  $OH > F$  в отдельный минеральный вид – гидроксилборит (Руднев и др., 2007).

Высокофтористый флюоборит, близкий к конечному члену ряда, был найден в карбонатных ксенолитах среди вулканических туфов местности Ноцера (Италия) почти на полвека раньше, чем были сделаны указанные выше находки. Однако из-за тесного сростания с флюоритом и трудностей в определении содержания бора он долгое время



рассматривался как *ноцерит* – «минерал» состава  $Mg_3Ca_3O_2F_6$  (Scacchi, 1881; Zambonini, 1919). Позднее усилиями Ч. Бриси и В. Эйтеля (Brisi, Eitel, 1957) было установлено, что *ноцерит* (или *ночерит*) является минеральной смесью, однако данное название закрепилось в литературе за существенно фтористым флюоборитом.

Флюоборит и гидроксилборит распространены на многих железорудных, оловянных и полиметаллических месторождениях и рудопроявлениях магнезиально-скарновой формации, расположенных в экзоконтактах бороносных гранитных интрузивов. Так, эти бораты известны на скарновых объектах Забайкальского края, Якутии, Чукотки, Карелии, а также в Казахстане, США (Аляска, Нью-Джерси, Калифорния), Швеции (Geijer, 1926), Испании (Cámara, Ottolini, 2000), Румынии (Marincea, 2000), Китае (Александров, 1990), Австралии (Kwak, Nicholson, 1988). В данной формации гидроксилборит-флюоборитовая минерализация появляется в конце ранней щелочной стадии минералообразования и на этапе грейзенизации в начале кислотной стадии (Граменицкий, 1966; Бровкин и др., 1967; Перцев, 1971; Александров, 1990).

Проявления флюоборита, связанные с вулканическими объектами, известны в Италии и приурочены к измененным кальцит-доломитовым ксенолитам, заключенным в пирокластических породах. Метасоматиты, которые развиваются при взаимодействии магнезиальных карбонатных пород с раскаленными вулканитами, некоторыми исследователями тоже рассматриваются как своеобразные скарны (Александров, 1990). Новообразованные минералы таких ксенолитов представлены диопсидом, минералами группы гумита, гроссуляром, фторфлогопитом, фтористыми амфиболами, кальцитом, флюоритом, шпинелью, гематитом, магнетитом. Флюоборит, образующий тонкоигольчатые кристаллы, здесь встречен внутри минерализованных пустоток в тесной ассоциации с флюоритом, селлаитом и кальцитом (Brisi, Eitel, 1957; Александров, 1974; Caronera et al., 2003, Lacalamita et al., 2017). Этот тип флюоборитовой минерализации, как упоминалось выше, впервые был описан в конце XIX века в туфовых покровах местечка Ноцера к югу от Везувия. Позднее в провинции Лацио и на юге Кампании было обнаружено еще несколько подобных проявлений флюоборита (Caronera et al., 2003, Lacalamita et al., 2017).

Весьма редко флюоборит встречается в осадочных толщах. Так, в Непском месторождении калийных солей в Иркутской области он описан в виде сферолитов и войлокоподобных агрегатов, ассоциирующих с галитом, кальцитом и ангидритом (Аполлонов и др., 1988). Есть данные о находках флюоборита в антигоритизированных гипербазитах Новоакхемского массива в Туве (Ойдуп, Кудрявцева, 1999).

Между F и OH в боратах флюоборитовой серии предполагается полный изоморфизм, однако в природе пока не обнаружен гидроксилборит с содержанием минала  $Mg_3[BO_3]F_3$  менее 25 мас. % (Александров, 2007). В целом же, фтористость природных представителей данного ряда варьирует в широких пределах. Флюоборит из осадочных отложений Непского месторождения содержит 50–60 мас. % фтористого минала. В боратах магнезиально-скарновой формации, по данным С.М. Александрова (1990) соотношение F : (F+OH) возрастает с увеличением фтористости минералообразующих флюидов от щелочной стадии к кислотной. В конце формирования скарновой боратной (суанит-котоитовой) минерализации на щелочном этапе образуется преимущественно гидроксилборит (25–50 мол. %  $Mg_3[BO_3]F_3$ ). Он развивается в кальцифирах и околоскарновых мраморах непосредственно за счет доломита в парагенезисе с маложелезистым людвицитом и клиногумитом. В начале грейзенового этапа появляется флюоборит с содержанием 50–75 мол. %  $Mg_3[BO_3]F_3$ , замещающий ранние магнезиально-железистые бораты и котоит. Высокофтористые (75–94 мол. %  $Mg_3[BO_3]F_3$ ) разновидности флюоборита встречаются в аподоломитовых грейзенах в ассоциации с флюоритом и селлаитом, а также с касситеритом, турмалином, хризобериллом, флогопитом и циннвальдитом (Гуляев, 1971; Александров, 1990; Александров, 2007).

Флюоборит из ксенолитов Ноцеры изначально считался чисто фтористой разновидностью (Brisi, Eitel, 1957), но позднее А. Фламини (Flamini, 1966) оценил количество минала  $Mg_3[BO_3]F_3$  в этих образцах в 91 мол. %, а С.М. Александров (Александров, 1990) – в 96 мол. %. В работе (Lacalamita et al., 2017) приведены анализы флюоборита из проявления подобного рода, где этот борат содержит около 18 мол. % гидроксилборитового минала  $Mg_3[BO_3](OH)_3$ .

Фторборат, максимально близкий к конечному фтористому члену ряда флюоборит–гидроксилборит, был обнаружен в техногенном объекте – в горелых породах Челябинского угольного бассейна на Урале. Минерал встречен в виде игольчатых и волокнистых кристаллов, ассоциирующих с флюоритом, селлаитом и хондродитом, на поверхности горелого обломка окаменелого дерева (Чесноков, Бушмакин, 1995). Химический анализ техногенного флюоборита не проводился, но результаты рентгенографических и оптических исследований свидетельствуют о том, что он не содержит гидроксильные группы в значимых количествах.

Таким образом, почти безгидроксильный флюоборит ранее был достоверно известен только среди продуктов техногенеза и как синтетическое соединение.

#### 4.1.2 Флюоборит из эксгальций fumarолы Арсенатной

##### Условия нахождения и морфология

Флюоборит встречается в средних частях разреза fumarолы Арсенатной: в полиминеральной зоне и верхней части зоны арсенатов группы аллюодита (см. раздел 1.4.4). Он находится в ассоциациях с гематитом, теноритом, санидином, фторфлогопитом, «сильвинитом» (высокотемпературный твердый раствор (K,Na)Cl), сульфатами группы афтиталита, арсенатами группы аллюодита (рис. 4.1), реже с медными арсенатами и еще одним галогеноборатом – чубаровитом  $KZn_2[BO_3]Cl_2$  (Pekov et al., 2015).

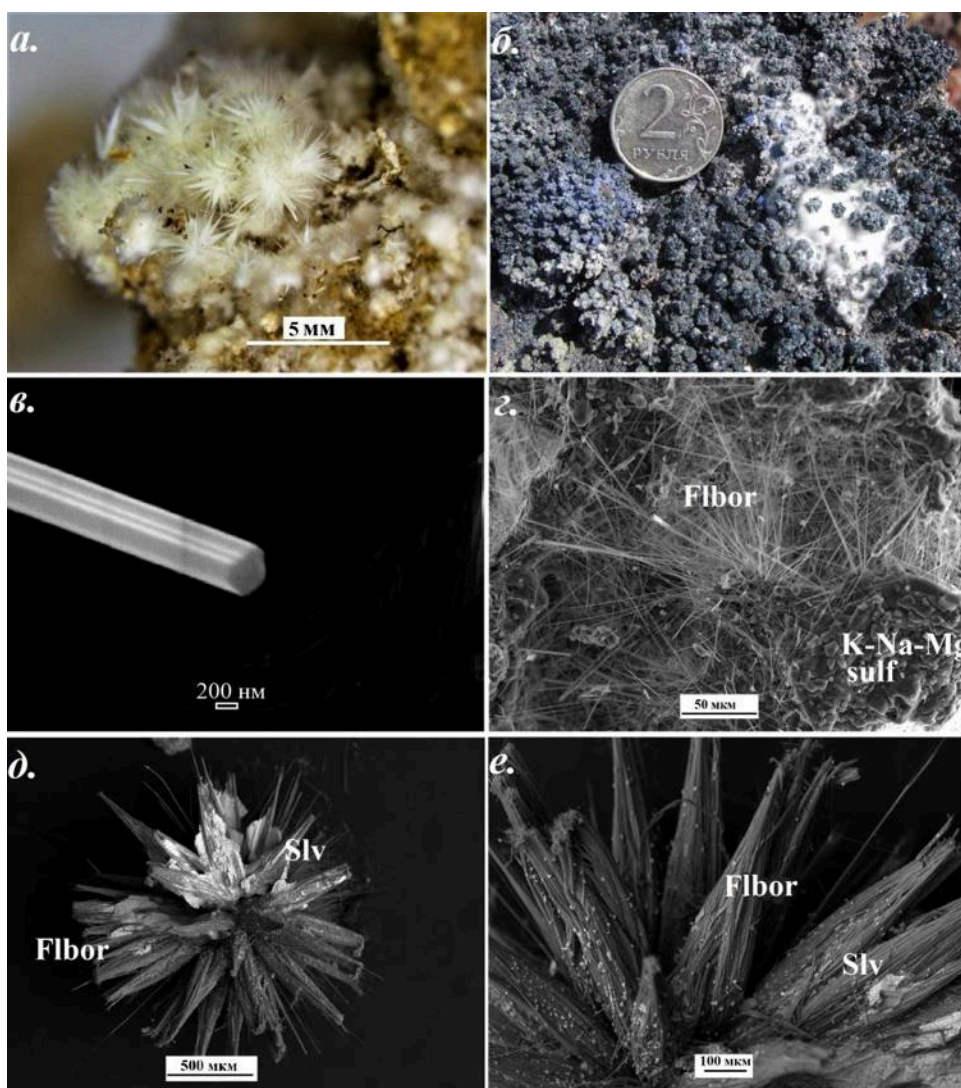


Рис. 4.1. Флюоборит из эксгальций fumarолы Арсенатной: а) скопление звездчатых агрегатов на измененном шлаке; б) «пушистые» белые агрегаты в инкрустациях с гематитом и синим йохиллеритом; в) игольчатый кристалл с пинакоидальной головкой; г) хаотический агрегат на подложке из неидентифицированных сульфатов; д) звездчатый агрегат с «лучиками» из пучков нитевидных кристаллов, покрытый корочкой «сильвинита» (с рис. 4.1-а); е) увеличенный фрагмент звездчатого агрегата, показанного на рис. 4.1-д. в-е – РЭМ изображения: в, г – во вторичных, д, е – в отраженных электронах.

Флюоборит наблюдается в виде весьма тонких (как правило, около 1 мкм), но достаточно длинных (до 0.5 см) волосовидных или игольчатых кристаллов гексагонального или полигонального сечения с плохо оформленными плоскими или пирамидальными головками (рис. 4.1-в). Индивиды нередко собраны в радиальные (звездчатые или сноповидные) сростки диаметром до 1 см (рис. 4.1-а,д,е), а также в субпараллельные (щеточки) или разнориентированные ажурные агрегаты. Характерны для эксгалиационного флюоборита также "пушистые" волокнистые агрегаты, напоминающие вату и образующие в инкрустациях гроздьевидные скопления до 10 см в поперечнике (рис. 4.1-б). Индивиды флюоборита бесцветные, а в скоплениях этот минерал белый, иногда с чуть желтоватым оттенком.

### ***Химический состав***

Химический состав флюоборита из фумаролы Арсенатной, полученный с помощью волнового спектрометра на плотном агрегате тонковолокнистого строения, таков: Mg 38.71, B 5.90, O 25.52, F 30.83, сумма 100.96 мас. %. Эмпирическая формула этого фторбората в расчете на сумму всех атомов, равную 10, имеет вид  $Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$ . Как видно, она близка к идеализированной формуле конечного фтористого члена ряда флюоборит-гидроксилборит  $Mg_3BO_3F_3$ . Элементов, которые могли бы замещать Mg, при анализах не выявлено.

### ***Рентгенографические данные***

Изучить фумарольный флюоборит с помощью монокристалльной рентгенографии не удалось из-за очень малой толщины его волосовидных индивидов. Порошковые же рентгенограммы однозначно свидетельствуют о принадлежности данного бората к структурному типу флюоборита (см. Приложение 4). Параметры гексагональной элементарной ячейки, рассчитанные из данных порошкограмм, следующие:  $a = 8.808(4)$ ,  $c = 3.098(2)$  Å,  $V = 208.1(3)$  Å<sup>3</sup>.

### ***Рамановская (КРС) спектроскопия***

В литературных источниках не удалось найти КР-спектры боратов ряда флюоборит-гидроксилборит; приведенный же в электронной базе данных RRUFF спектр флюоборита из Онтарио (Канада) (RRUFF project. Fluoborite R061042. <https://rruff.info/fluoborite/>) ограничен диапазоном 165–1315 см<sup>-1</sup>. В связи с этим для сравнения, помимо спектра толбачинского эксгалиационного флюоборита, были получены еще и спектры образцов ОН-содержащего флюоборита (~65 мол. %  $Mg_3[BO_3]F_3$ ) из кальцифиров цинкового

месторождения Франклин (Нью-Джерси, США), а также гидроксилборита (~ 42 мол. %  $Mg_3[VO_3]F_3$ ) из магнезиальных скарнов проявления Кэбиринья (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия). Полученные спектры (рис. 4.2) близки между собой по общему облику; в низкочастотном диапазоне соответствуют они и спектру из базы данных RRUFF.

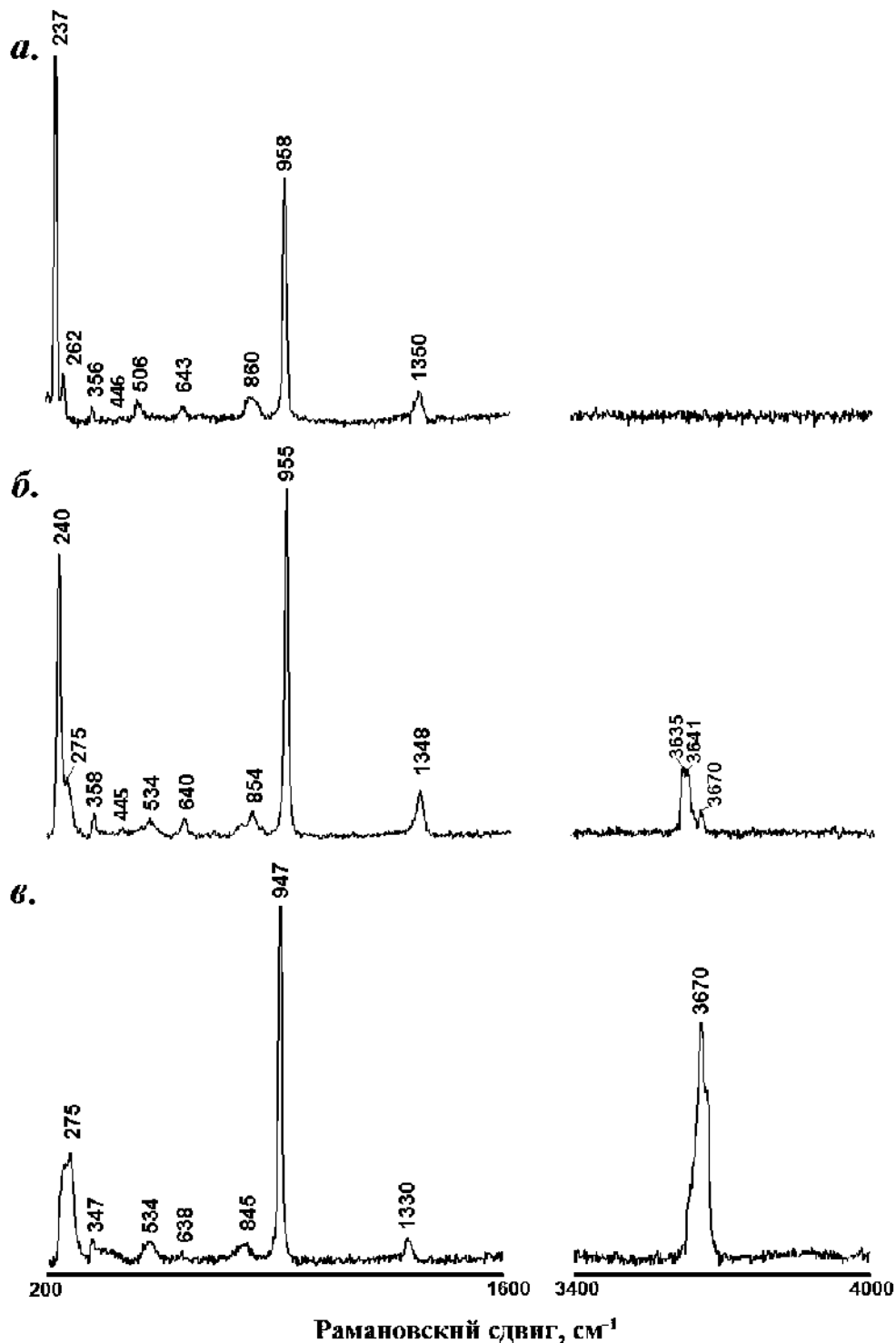


Рис. 4.2. Спектры КРС а) флюоборита из фумаролы Арсенатной, б) ОН-содержащего флюоборита из месторождения Франклин (Нью-Джерси, США), в) гидроксилборита из проявления Кэбиринья (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия).

Согласно данным из работы (Nakamoto, 2009), в спектрах КРС треугольных боратов полосы в диапазоне 550–1500 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным и деформационным колебаниям связей В-О в изолированных треугольных боратных группах. Понижение симметрии [ВО<sub>3</sub>]-групп, находящихся в кристаллической структуре минералов, по сравнению с  $D_{3h}$  для изолированного [ВО<sub>3</sub>]-радикала приводит к тому, что в рамановском спектре становятся активны все колебания связей В-О –  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . Полосы с частотами 300–550 см<sup>-1</sup> принадлежат валентным колебаниям связей Me–О, а в низкочастотном диапазоне 200–300 см<sup>-1</sup> проявлены решеточные акустические моды.

Как видно на рис. 4.2, полосы валентных и деформационных колебаний в спектрах изученных образцов закономерно смещаются в область более высоких частот с ростом содержания флюоборитового минала Mg<sub>3</sub>[ВО<sub>3</sub>]F<sub>3</sub>.

Спектр флюоборита из фумаролы Арсенатной отличается от двух других отсутствием полос в области 3000–4000 см<sup>-1</sup>, где лежат частоты колебаний гидроксильных групп. В спектре флюоборита из месторождения Франклин полоса О–Н-валентных колебаний расщеплена, а аналогичная полоса у гидроксилборита имеет высокочастотное плечо. Таковая картина указывает на локальную разнотипность ОН-групп в этих образцах: в промежуточных членах ряда происходит образование водородных связей ОН $\cdots$ F, ОН $\cdots$ ОН и ОН $\cdots$ Овоз, тогда как в крайне низкогидроксильном эксгалационном флюоборите вероятность реализации связей ОН $\cdots$ ОН близка к нулю. О том же свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии, опубликованные в нашей работе (Булах и др., 2021a).

#### 4.1.3 Особенности эксгалационного флюоборита: обсуждение результатов

Согласно литературным данным (Бровкин и др., 1967; Dal Negro, Tadini, 1974; Cámara, Ottolini, 2000; Руднев и др., 2007), в связи с разницей ионных радиусов F<sup>-</sup> и ОН<sup>-</sup>, в боратах серии флюоборит-гидроксилборит параметр элементарной ячейки  $a$  имеет минимальное значение у конечного фтористого члена ряда и линейно возрастает с увеличением содержания минала Mg<sub>3</sub>[ВО<sub>3</sub>](ОН)<sub>3</sub>. Параметр  $c$  почти не зависит от величины отношения F : ОН и, в целом, меняется в существенно меньшей степени. Полученные для эксгалационного флюоборита параметры элементарной ячейки ( $a = 8.808$ ,  $c = 3.098$  Å,  $V = 208.1$  Å<sup>3</sup>) очень близки к тем, что приведены для синтетического аналога флюоборита в работах (Бровкин и др., 1967) ( $a = 8.805$ ,  $c = 3.097$  Å,  $V = 208.08$  Å<sup>3</sup>) и (Okazaki et al., 1965) ( $a = 8.805$ ,  $c = 3.100$  Å,  $V = 208.14$  Å<sup>3</sup>), а также для флюоборита из горелых пород Челябинского угольного бассейна ( $a = 8.802$ ,  $c = 3.097$  Å) (Чесноков,

Бушмакин, 1995). Незначительное увеличение параметра  $a$  толбачинского бората по сравнению с таковым у чистого  $Mg_3[BO_3]F_3$  указывает на возможное присутствие в нашем минерале гидроксилборитового компонента. Согласно предложенной в работе (Бровкин и др., 1967) формуле  $a = 8.806 + 0.0024h$ , где  $h = OH / (OH + F) \cdot 100 \%$ , содержание минала  $Mg_3[BO_3](OH)_3$  в толбачинском флюоборите составляет около 1 мол. %. Таким образом, рентгенографические данные подтверждают, что флюоборит из эксгальций Толбачика очень близок к конечному фтористому члену ряда.

Кристаллизация практически безгидроксильного флюоборита в эксгальционной системе стала возможной благодаря сочетанию высокой температуры с низким давлением, что в окислительной обстановке препятствует фиксации водорода в минералах. В эксгальционных фазах Второго конуса СП БТТИ, происходящих из фумарольных зон с температурой  $>200^\circ C$ , водородсодержащие группы почти отсутствуют; это характерно в том числе для слюд и амфиболов: в данной обстановке они представлены фтористыми минеральными видами (Пеков и др., 2020; Shchipalkina et al., 2020).

Коротко рассмотрим возможные температурные условия образования флюоборита в полостях фумаролы Арсенатной. Согласно нашим наблюдениям, агрегаты эксгальционного флюоборита нередко обрастают корочками претерпевшего распад «сильвинита» (твёрдый раствор  $(K,Na)Cl$ ), который может возникать лишь при температурах  $\geq 450^\circ C$  (Филатов, Вергасова, 2002), так что температура, при которой кристаллизовался наш борат, вероятно, находилась выше этого значения. В магнезиально-скарновой формации, в т.ч. в скарнированных карбонатных ксенолитах среди вулканических пород, высокофтористый флюоборит образуется как продукт взаимодействия богатых фтором и бором водных флюидов с магнезиальными карбонатными породами в диапазоне  $380-450^\circ C$  при различных значениях литостатического давления (Lacalamita et al., 2017; Tell, 1972). Синтез чисто фтористого аналога флюоборита в водной среде был осуществлен А. Фламини в условиях давления 250 атм при  $400^\circ C$ , однако при атмосферном давлении это соединение удалось получить только в «сухой» системе Mg-B-O-F при температуре выше  $750^\circ C$  (Flamini et al., 1979). В тех фумарольных зонах, где встречен флюоборит, температура едва ли достигала таких значений (этот вопрос будет подробно рассмотрен в Главе 7), так что, скорее всего, в нашей эксгальционной системе кристаллизация крайне фтористого флюоборита оказалась возможна и в менее «горячей» обстановке по сравнению с экспериментальной.

## 4.2 Людвигит и юаньфулиит

### 4.2.1 Общие сведения о минералах групп людвигита и варвикита (литературные данные)

К группе людвигита относятся оксобораты с изолированными треугольными  $[\text{BO}_3]$ -группами и общей формулой  $M^{2+}_2M^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ , где  $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ;  $M^{3+} = \text{Fe}^{3+}, (\text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+})$ : ромбические людвигит  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  (Tschermak, 1874), вонсенит  $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  (Eakle, 1920), азопроит  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg})(\text{BO}_3)\text{O}_2$  (Конев и др., 1970), бонаккордит  $\text{Ni}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  (De Waal et al., 1974), фредрикссонит  $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  (Dann et al., 1983), савельеваит  $\text{Mg}_2\text{Cr}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  (Pekov et al., 2021), а также моноклинный (как исключение) маринаит  $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  (Chaplygin et al., 2016).

Наиболее распространенными в природе членами этой группы являются собственно людвигит  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ , описанный впервые в железорудном месторождении Окна-де-Фер на территории Румынии в XIX веке (Tschermak, 1874), и его железистый аналог вонсенит  $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ . Они образуют между собой непрерывный изоморфный ряд. В основе структуры этих минералов находятся цепочки из связанных общими ребрами октаэдрических полиэдров четырех типов ( $M_1, M_2, M_3, M_4$ ). Цепочки, в свою очередь, объединены в зигзагообразные листы, изгибы которых замыкаются в каналы с треугольным сечением, где находятся  $[\text{BO}_3]$ -радикалы (Hawthorne et al., 1996). Октаэдры  $M_1, M_2, M_3$  заселены в основном Mg и  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $M_4 - \text{Fe}^{3+}$  (Norrestam et al., 1989; Bonazzi, Menchetti, 1989; Irwin, Peterson, 1999). В позиции двухвалентных катионов могут входить  $\text{Mn}^{2+}$  и Ni;  $\text{Fe}^{3+}$  нередко существенно замещается на  $\text{Mn}^{3+}, \text{Al}, \text{Cr}^{3+}$ . По гетеровалентным схемам изоморфизма (с увеличением количества двухвалентных катионов) в людвигит входят  $\text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{5+}$  (Александров, 1976; Norrestam et al., 1989; Александров, Тронева, 2008).

Бораты серии людвигит–вонсенит – типичные минералы магнезиально-скарновых месторождений бора, связанных с гранитными интрузивами. Становление людвигит-вонсенитовой минерализации в скарнах и кальцифирах принято относить к раннему щелочному этапу скарнообразования (Александров, 1990). Людвигит, содержащий менее 25 мол. %  $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ , развивается преимущественно в околоскарновых кальцифирах и мраморах, где ассоциирует с кальцитом, форстеритом, минералами группы гумита, шпинелидами и гидроксилборитом. В форстеритовых и пироксеновых зонах скарнов железистость  $fe = \text{Fe}^{2+} : (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$  боратов людвигит-вонсенитовой серии варьирует от ~ 25 до 75 %, в целом возрастая по направлению к контакту с магматическими породами. Вонсенит с  $fe > 75$  % характерен для апомагнезиальных известковых скарнов и



встречается в ассоциации с везувианом, железистым диопсидом (салитом) и гранатами ряда андрадит-гроссуляр (Александров, 1990).

Иногда людвигитовая минерализация развивается в метасоматитах, связанных с базитовыми и гипербазитовыми интрузивами. Так, например, в Николае-Максимилиановской копи на Урале людвигит встречается в клиногумитовых кальцифирах близ контакта доломитов с габброидами (Александров, Тронева, 2008). Проявления этого бората в хромитовых рудах Уфалейского, Татищевского (Южный Урал) и Войкаро-Сыньинского (Полярный Урал) массивов также генетически связаны с дайками габбро. В этих объектах людвигит находится в ассоциации с хлоритом и хромшпинелидами, а содержание вонсенитового минала в нем составляет 10–15 мол. % (Толканов и др., 2000). Железистый людвигит, близкий к вонсениту (около 47 мол. %  $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ ), отмечен в виде включений в форстерите из аподунитовых гидротермалитов месторождения ювелирного хризолита Сапат (Пакистан) (Jan, Khan, 1996). В статье (Шевко и др., 2019) сообщается о находках людвигита в зонах перекристаллизации габбро-долеритов интрузии Норильск-1 на северо-западе Сибирской платформы.

Проявления людвигита и вонсенита, связанные с вулканическими комплексами, находятся в Италии. Так, людвигит описан в жеодах с кальцитом, магнезиоферритом и флюоритом в скарнированных доломитовых ксенолитах среди пирокластических пород вулкана Колли Альбани (проявление Корколле) на окраине Рима (Vachechi et al., 1966). Вонсенитовая минерализация отмечается в пустотах трахитовых пород целого ряда вулканов, к которым относятся Везувий, Флегрейские поля, Вулкано, Чимино, Оза. Там вонсенит ассоциирует с санидином, кристобалитом, апатитом, а также более поздними цеолитами и тридимитом (Burrigato, 1963; Federico, 1969; Александров, 1974; Russo, Punzo, 2004; Russo, 2008). Как полагал С.М. Александров (1974), вонсенит в данном случае образовался в процессе остывания эффузивной породы, и она же служила источником бора. Отметим, что вонсенитовая минерализация подобного рода известна и в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна на Урале, где этот борат совместно с магнетитом, флюоритом и фторапатитом наблюдался на стенках полостей в т. н. парабазальтах, состоящих из пироксена, анортита и куспидина (Чесноков и др., 1988).

Минералы группы варвикита – варвикит  $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})[\text{BO}_3]\text{O}$  и его  $\text{Fe}^{3+}$ -доминантный структурный аналог юаньфулиит  $\text{MgFe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}$  – встречаются в природе сравнительно редко (Huang, Wang, 1994; Appel et al., 1999). Структура этих минералов представлена связанными в ленты колонками октаэдрических полиэдров. Две

центральные колонки ленты образованы  $M1$ -октаэдрами, которые в юаньфулите заселены в основном трехвалентными катионами, а в варвиките – титаном и магнием в статистическом беспорядке. Две крайние колонки сложены октаэдрами  $M2$ , в которых располагаются преимущественно катионы  $Mg^{2+}$ . Каждая лента повернута относительно соседней на  $60^\circ$ , а в возникающих между ними пустотах находятся треугольные борокислородные группы (Hawthorne et al., 1996; Ямнова и др., 1988).

Искусственный аналог юаньфулита был впервые получен более семидесяти лет назад из расплава при попытке синтезировать людвигит и получил название «людвигит II» (Bertaut et al., 1950), под которым он в дальнейшем и фигурировал в научных публикациях. Позднее он наблюдался в качестве продукта опытов по кристаллизации магниально-железистых боратов из раствора борной кислоты (Кравчук и др., 1966; Некрасов и др., 1970). В природе этот борат был обнаружен в 1980-х гг в скарнах и кальцифирах бор-железородного месторождения Таёжное (Южная Якутия) (Малинко и др., 1986), а чуть позже – в лампроитах и карбонатитоподобных жилах района Хумилья (Мурсия, Испания) (Bigi et al., 1991), но в обоих случаях рассматривался как разновидность варвикита. В качестве нового минерала, названного *юаньфулитом*, эта фаза была описана в начале 1990-х гг в магниальных мраморах борного месторождения Чжуаньмяо (Ляонин, Китай) (Huang, Wang, 1994). Кроме указанных объектов находки юаньфулита известны в докембрийских метаморфизованных ультрамафитах местности Инглфилд-Лэнд на северо-западе Гренландии (Appel, 1997; Appel et al., 1999) и в лампроитах района Альхорра (Мурсия, Испания) (Rebollar, 2012). Еще одно проявление этого бората приурочено к измененным бенморейтовым лавам Монте-Кальварио вулканического комплекса Этна (Сицилия, Италия); там юаньфулит встречается в ассоциации с гематитом, санидином, фторфлогопитом и фтористыми амфиболами (Ciriotti et al., 2016).

Варвикит сравнительно шире распространен в природе, но литературных данных о его возможных находках на активных и потухших вулканах отыскать не удалось. Тем не менее, как и вонсенит, этот борат описан в пустотах парабазальтов в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна на Урале (Чесноков и др., 1988).

#### **4.2.2 Людвигит и юаньфулит в эксгаляциях фумаролы Арсенатной**

Людвигит и юаньфулит встречаются только в т.н. «белой» зоне, т.е. в наиболее высокотемпературных частях фумаролы на глубине 3–4 м от дневной поверхности.

Людвицит в наибольшем количестве развит в ангидритовых корках в тесной ассоциации с берцелиитом, шеферитом, тилазитом, свабитом, кальцийохиллеритом, повеллитом, минералами группы рабдоборита (см. подробнее раздел 5.3.4). Для него характерны длиннопризматические или игольчатые кристаллы с пинакоидальными головками ромбовидного сечения (рис. 4.3, 4.4-а,б). Толщина индивидов составляет от нескольких микрон до 0.03 мм; в длину они могут достигать 8 мм. В зависимости от толщины кристалла цвет минерала варьирует от желто-коричневого и светло-каштанового до густо-коричневого, почти черного. Веерообразные сростки кристаллов или их хаотические скопления нарастают непосредственно на ангидрит либо на агрегаты берцелиита и шеферита.



*Рис. 4.3. Темно-каштановые игольчатые кристаллы людвигита на агрегате белого пластинчатого ангидрита с мелкими «почками» лимонно-желтого берцелиита и соломенно-желтыми игольчатыми кристаллами минерала группы рабдоборита.*

Юаньфулит отмечен в иной минеральной ассоциации – в магнезиоферрит-гематитовых корках с красным форстеритом, минералами серии свабит-фторпатит, шпинелью и фторфлогопитом. Сразу отметим, что в этой же ассоциации в малом количестве обнаружен и людвицит, длиннопризматические кристаллы которого здесь обрастают и с поверхности частично замещаются юаньфулитом (рис. 4.4-г).

Юаньфулит образует ажурные щеточки до 5 мм в поперечнике, нарастающие на агрегаты гематита, магнезиоферрита и красного форстерита. Индивиды этого бората представлены грубообразованными, нередко скелетными (в т.ч. футляровидными), длиннопризматическими или игольчатыми кристаллами (рис. 4.4-в). Их длина обычно не превышает 1 мм при толщине до 0.2 мм. Встречаются крестообразные, в т.ч. решетчатые,

сростки, где кристаллы юаньфулиита прорастают друг друга почти под прямым углом; скорее всего, это простые и полисинтетические двойники, ранее не отмечавшиеся для этого бората. В тонких иглах юаньфулиит имеет коричневато-золотистый цвет, а наиболее крупные его кристаллы красно-коричневые. Визуально выделения этого бората иногда напоминают агрегаты астрофиллита или лампрофиллита из щелочных пегматитов.

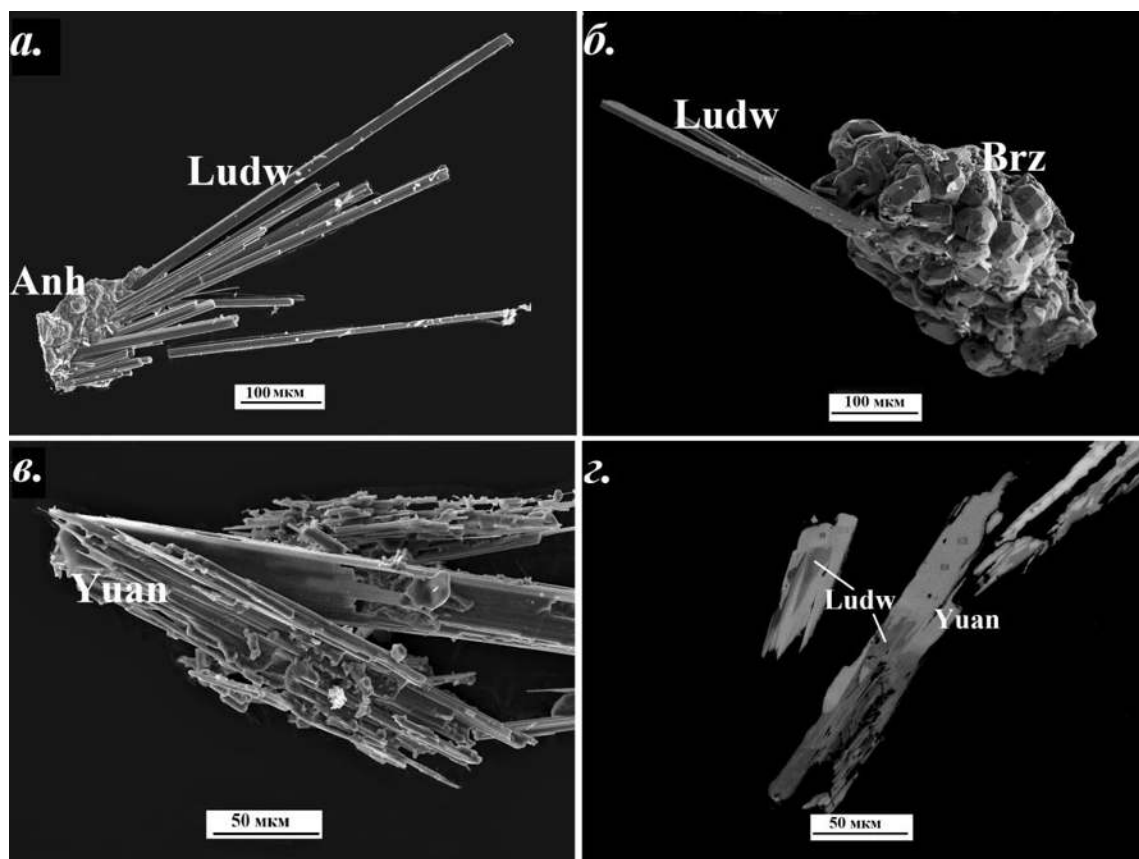


Рис. 4.4. Людвигит и юаньфулиит из fumarолы Арсенатной: а) сросток длиннопризматических кристаллов людвигита на подложке из ангидрита; б) сросток кристаллов людвигита, обрастающий берцелиитом; в) сросток футляровидных кристаллов юаньфулиита; г) людвигит, обросший и частично замещенный юаньфулиитом. РЭМ-изображения: а-в – во вторичных электронах, г – в отраженных электронах (полированный срез).

#### **Химический состав**

Представительные анализы людвигита и юаньфулиита из fumarолы Арсенатной даны в таблице 4.1. Эмпирические формулы людвигита приведены в расчете на 5 атомов О, юаньфулиита – на 4 атома О. Всё железо принято как  $Fe^{3+}$  в связи с высокоокислительными условиями минералообразования в fumarоле Арсенатной (Пеков и др., 2020). Стехиометричность полученных формул (табл. 4.1) подтверждает, что  $Fe^{2+}$  в сколь-нибудь значимых количествах в структуру обоих изученных боратов не входит.

Таблица 4.1. Представительные химические анализы людвигита и юаньфулиита из фумаролы Арсенатной

	Людвигит			Юаньфулиит		
	1	2	3	4	5	6
	мас. %					
MgO	41.01	42.30	41.60	27.47	28.48	28.44
CuO	0.57	0.32	0.29			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.16	0.10	0.14	0.08	0.08
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.15	0.14			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.14	0.18			
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.25	2.98	4.85	0.06	0.13	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.02	30.92	31.31	50.77	46.77	45.51
SnO <sub>2</sub>		2.23	0.77	0.23	2.72	5.22
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.70	0.85			
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1.81	0.82			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.58	17.05	17.30	20.27	21.78	19.63
<b>Сумма</b>	<b>97.78</b>	<b>98.76</b>	<b>98.21</b>	<b>98.94</b>	<b>99.96</b>	<b>98.93</b>
Формульные коэффициенты в расчете на						
	5 атомов O			4 атома O		
Mg	2.05	2.09	2.05	1.08	1.10	1.14
Cu	0.01	0.01	0.01			
Al		0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
V		0.00	0.00			
Cr	0.01	0.00	0.01			
Mn	0.29	0.07	0.12	0.00	0.00	0.00
Fe	0.71	0.77	0.78	1.01	0.91	0.92
Sn		0.03	0.01	0.00	0.03	0.05
As		0.01	0.01			
Sb		0.02	0.01			
$\Sigma M$	<b>3.07</b>	<b>3.01</b>	<b>3.00</b>	<b>2.09</b>	<b>2.04</b>	<b>2.11</b>
B	0.96	0.98	0.99	0.93	0.98	0.91

Пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения.

$\Sigma M = \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Cu} + \text{Al} + \text{V} + \text{Cr} + \text{Mn} + \text{Sn} + \text{Sb} + \text{As}$ .

В людвигите в качестве главного примесного катиона зафиксирован марганец, концентрация которого составляет 0.07–0.29 а.ф. В минералах из отложений толбачинских фумарол окислительного типа этот элемент, в отличие от железа, проявляет разные степени окисления (Turchkova et al., 2017); но мы предполагаем, что в эксгальационный людвигит он входит в форме  $\text{Mn}^{3+}$ , поскольку при расчете формульных коэффициентов по катионному методу баланс зарядов достигается только в случае, если весь марганец принять трехвалентным. Кроме того, допущение, что марганец в составе нашего бората двухвалентен, при расчете по кислородному методу привело бы к искажению стехиометрии – существенному превышению суммы двухвалентных катионов над значением 2.0 а.ф. В юаньфулиите количество Mn весьма мало (не более 0.15 мас. %, что менее 0.01 а.ф.); здесь он также принят трехвалентным по аналогии с людвигитом.

В количествах до 0.03 а.ф. в фумарольном людвигите зафиксированы Sn и Sb. Концентрации Cu, Al, V, Cr не поднимаются выше 0.01 а.ф. (для каждого элемента). В некоторых анализах людвигита зафиксирован мышьяк (до 1.4 мас.% As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), однако механизм его вхождения в структуру бората неясен; вполне возможно, что присутствие данного элемента обусловлено случайным захватом его из арсенатов при микронзондовом анализе. Заметим, что примесный As ранее фиксировался в юаньфулиите (Ciriotti et al., 2016).

В толбачинском юаньфулиите, по сути, отсутствует варвикитовый компонент – содержание Ti в образцах ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом. Четырехвалентные катионы представлены Sn (до 0.05 а.ф.). Количество примесных Al и Mn составляет в сумме <0.01 а.ф.

Таким образом, изученный эксгалиционный людвигит представлен практически безжелезистой разновидностью, но для него характерна примесь Mn – почти 30 мол. % минала фредрикссонита Mg<sub>2</sub>Mn<sup>3+</sup>[BO<sub>3</sub>]O<sub>2</sub>. Юаньфулиит весьма близок к конечному железному члену ряда варвикит-юаньфулиит.

#### ***Рентгенографические данные***

Параметры ромбической элементарной ячейки людвигита с небольшим содержанием примесей, полученные, как и для юаньфулиита, на монокристаллах (Булах и др., 2021b):  $a = 9.297$  (6),  $b = 12.349$  (7),  $c = 3.021$  (2) Å,  $V = 346.5$  (4) Å<sup>3</sup>. Параметры ромбической ячейки юаньфулиита:  $a = 9.30$  (4),  $b = 9.43$  (3),  $c = 3.051$  (13) Å,  $V = 268$  (2) Å<sup>3</sup>.

#### ***Рамановская (КРС) спектроскопия***

Кроме спектров людвигита и юаньфулиита из фумаролы Арсенатной были получены также спектры обогащенного Al высокомагнезиального людвигита состава (Mg<sub>1.86</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>)<sub>Σ2.01</sub>(Fe<sup>3+</sup><sub>0.71</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>Σ0.96</sub>[B<sub>1.03</sub>O<sub>3</sub>]O<sub>2</sub> из месторождения Гавасай (Кураминский хребет, Узбекистан) (рис. 4.5-б), умеренно-железистого людвигита состава (Mg<sub>1.57</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.44</sub>)<sub>Σ2.01</sub>(Fe<sup>3+</sup><sub>1.01</sub>Al<sub>0.01</sub>)<sub>Σ1.02</sub>[B<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub>]O<sub>2</sub> из Ахматовской копи (Южный Урал) (рис. 4.5-в) и промежуточного между людвигитом и вонсенитом представителя этого ряда с составом (Mg<sub>1.03</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.97</sub>Mn<sup>2+</sup><sub>0.01</sub>)<sub>Σ2.01</sub>(Fe<sup>3+</sup><sub>0.84</sub>Al<sub>0.12</sub>Sn<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.97</sub>[B<sub>1.02</sub>O<sub>3</sub>]O<sub>2</sub> из месторождения Наледное (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия) (рис. 4.5-г), а также варвикита состава Mg<sub>1.00</sub>(Ti<sub>0.33</sub>Mg<sub>0.28</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.19</sub>Al<sub>0.12</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.05</sub>Cr<sub>0.01</sub>)<sub>Σ1.98</sub>[B<sub>1.02</sub>O<sub>3</sub>]O из месторождения Таёжное

(Алдан, Южная Якутия) (рис. 4.6-б). Химические анализы этих образцов опубликованы в нашей работе (Булах и др., 2021b).

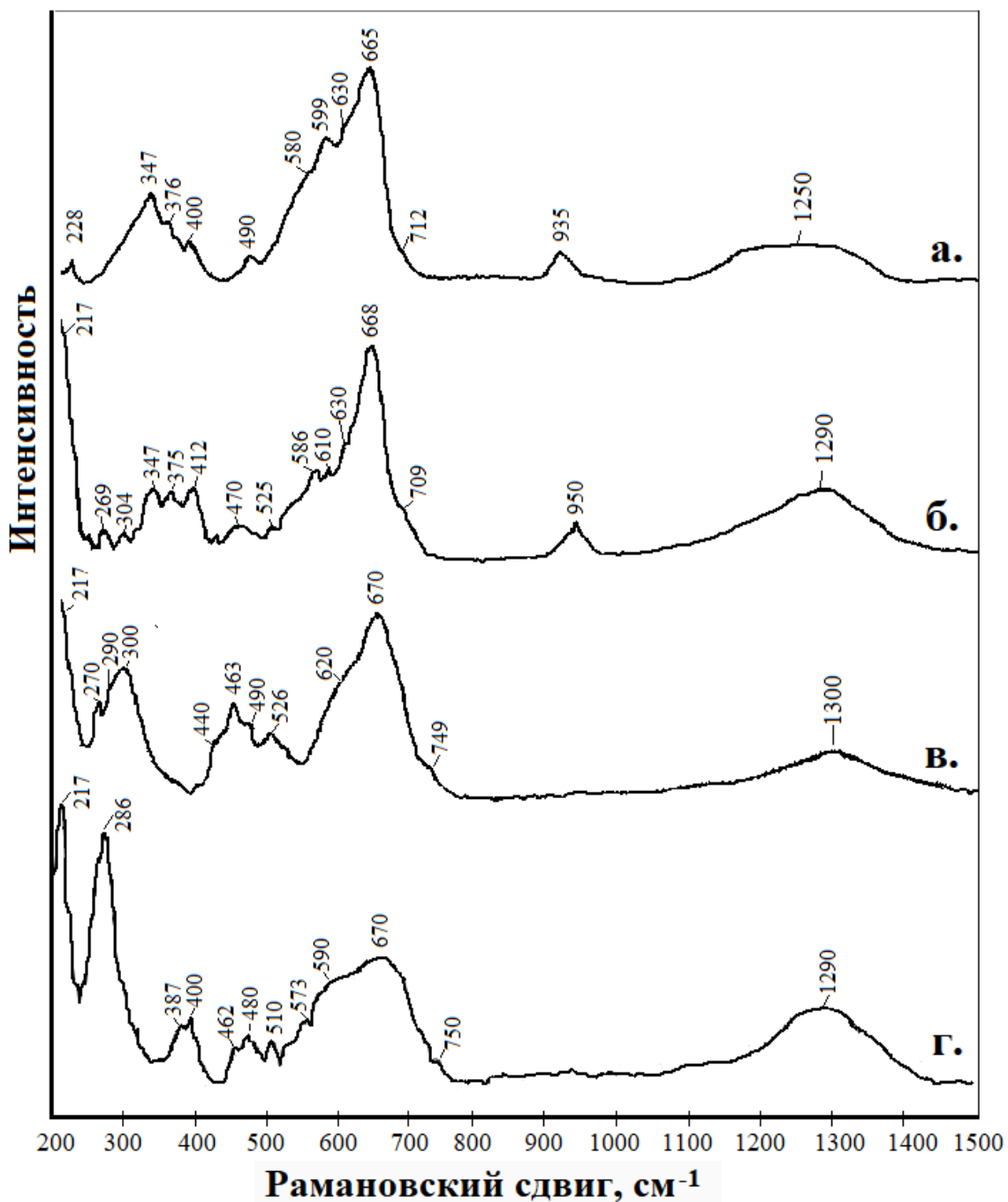


Рис. 4.5. КР-спектры людвигита: а)  $Mn^{3+}$ -содержащего безжелезистого  $(Mg_{2.05}Si_{0.01})\Sigma_{2.06}(Fe^{3+}_{0.71}Mn^{3+}_{0.29}Cr_{0.01})\Sigma_{1.01}[B_{0.96}O_3]O_2$  из fumarолы Арсенатной; б) глиноземистого маложелезистого  $(Mg_{1.86}Fe^{2+}_{0.15})\Sigma_{2.01}(Fe^{3+}_{0.71}Al_{0.25})\Sigma_{0.96}[B_{1.03}O_3]O_2$  из месторождения Гавасай (Кураминский хребет, Узбекистан); в) умеренно-железистого  $(Mg_{1.57}Fe^{2+}_{0.44})\Sigma_{2.01}(Fe^{3+}_{1.01}Al_{0.01})\Sigma_{1.02}[B_{0.98}O_3]O_2$  из Ахматовской копи (Южный Урал); г) высокожелезистого  $(Mg_{1.03}Fe^{2+}_{0.97}Mn^{2+}_{0.01})\Sigma_{2.01}(Fe^{3+}_{0.84}Al_{0.12}Sn_{0.01})\Sigma_{0.97}[B_{1.02}O_3]O_2$  из месторождения Наледное (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия).

Соотнесение наблюдающихся в КР-спектрах полос с частотами разных типов колебаний приведено выше, в разделе, посвященном спектроскопии флюоборита.

Полученные рамановские спектры различных химических разновидностей людвигита (рис. 4.5) по общему облику близки между собой и к спектрам, приведенным в литературе (Leite et al., 2002; Enholm, 2016; Bilohušćin et al., 2017), а также в электронной базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; <https://rruff.info/>). Тем не менее, спектры образцов с различными содержаниями  $\text{Fe}^{2+}$  и элементов-примесей спектры имеют некоторые собственные черты.

Полоса, соответствующая вырожденным асимметричным валентным колебаниям ( $\nu_3$ ) связей В–О в  $[\text{BO}_3]$ -группах, расположенная в диапазоне 1100–1400  $\text{cm}^{-1}$  во всех спектрах широкая, без отчетливых пиков.

Полоса невырожденных симметричных валентных колебаний ( $\nu_1$ ) в районе 930–960  $\text{cm}^{-1}$  отчетливо проявлена только у образцов из фумаролы Арсенатной и из месторождения Гавасай, тогда как в спектрах людвигита из Ахматовской копи и из месторождения Наледное она имеет очень низкую интенсивность, лишь незначительно превышающую уровень фона. Едва ли это различие объясняется кристаллографической ориентировкой: полоса  $\nu_1$  одинаково слабо выражена в спектрах как ориентированных агрегатов, так и порошковых проб.

Широкая интенсивная полоса в диапазоне 550–700  $\text{cm}^{-1}$  отвечает асимметричным деформационным внутривалентным колебаниям ( $\nu_4$ ); плечо около 700–760  $\text{cm}^{-1}$  относится, по-видимому, к симметричным деформационным вневалентным колебаниям ( $\nu_2$ ). В спектрах людвигита из фумаролы Арсенатной и из месторождения Гавасай полоса колебаний  $\nu_4$  расщеплена, что в данном случае связано, вероятно, с понижением симметрии части треугольных боратных групп в результате замещения  $\text{Fe}^{3+}$  ионами другого сорта:  $\text{Mn}^{3+}$  в образце с Толбачика и Al в образце из месторождения Гавасай. Положения максимумов компонент расщепленной полосы очень близки к тем, что отмечены в работах по КР-спектроскопии оксоборатов для глиноземистого (Bilohušćin et al., 2017) и обогащенного  $\text{Mn}^{3+}$  (Enholm, 2016) людвигита.

В зависимости от состава людвигита меняется положение полос в низкочастотной области, отвечающей колебаниям связей Me–O и решеточным модам. Как можно заметить (рис. 4.5), с ростом содержания в борате  $\text{Fe}^{2+}$  отчетливо проявляются полосы в диапазонах 460–525, 270–300 и 215–220  $\text{cm}^{-1}$ .

Рамановские спектры юаньфулиита и варвикита (рис. 4.6) во многом схожи со спектрами боратов ряда людвигит–вонсенит. Широкая полоса близ 1100–1350  $\text{cm}^{-1}$



соответствует асимметричным валентным колебаниям ( $\nu_3$ ); полоса при  $955 \text{ см}^{-1}$  – к симметричным валентным колебаниям ( $\nu_1$ ). В диапазонах  $700\text{--}800$  и  $600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$  проявлены полосы деформационных симметричных ( $\nu_2$ ) и асимметричных колебаний ( $\nu_4$ ) соответственно. В спектре варвикита наибольшую интенсивность по сравнению с другими компонентами имеет полоса при  $750 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ ), а в спектре юаньфулиита –  $640 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ).

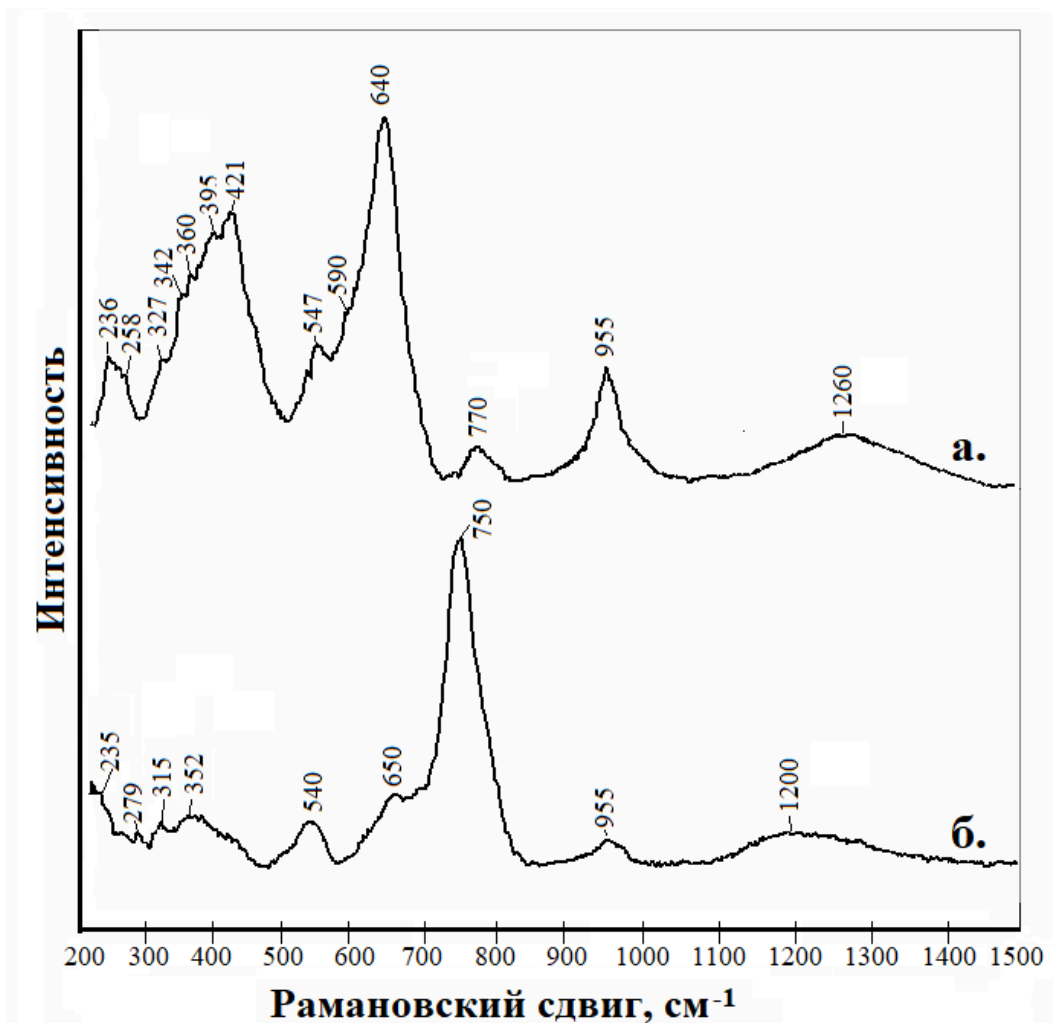


Рис. 4.6. КР-спектры а) юаньфулиита  $Mg_{1.08}Fe^{3+}_{1.01}[B_{0.93}O_3]O$  из fumarолы Арсенатной и б) варвикита  $Mg_{1.00}(Ti_{0.33}Mg_{0.28}Fe^{3+}_{0.19}Al_{0.12}Fe^{2+}_{0.05}Cr_{0.01})_{\Sigma 1.98}[B_{1.02}O_3]O$  из месторождения Таёжное (Южная Якутия).

#### 4.2.3 Особенности эксгаляционных людовигита и юаньфулиита: обсуждение результатов

Одной из главных особенностей людовигита из fumarолы Арсенатной является почти полное отсутствие в его составе двухвалентного железа. Высокомагнезиальный людовигит, как уже было сказано, типичен для мраморов и кальцифиров магнезиально-скарновой формации. В ходе метасоматического процесса он образуется как продукт реакции между котоитом  $Mg_3[BO_3]_2$  или суанитом  $Mg_2B_2O_5$  и оксидами ряда магнетит–магнезиоферрит,

иногда с участием шпинели (Перцев, 1971; Александров, 1990). Известны в т.ч. находки людвигита с долей минала  $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$  не более 5 мол. %. Впервые такая разновидность была обнаружена более века назад в местечке Маунтин Лейк (штат Юта, США). Химический состав этого бората соответствовал формуле  $\text{Mg}_{1.96}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ , т. е. содержание минала вонсенита в нем составляло 2 мол. % (Schaller, Butler, 1917; Александров, 1976). Экземпляры людвигита, близкого к идеализированной формуле  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ , описаны также в кальцифирах рудного района Бергслаген в Швеции (Appel, Brigatti, 1999), железорудного месторождения Окнаде-Фер в Румынии (Anthony et al., 2003) и округа Солт-Лейк в Юте, США (Woodford et al., 2001). Высокомагнезиальный людвигит известен в скарнах Чукотки, Якутии, Прибайкалья в России, Аляски и Калифорнии в США, таков он и в измененных ксенолитах среди вулканитов в Корколле (Италия). Однако приведенные в литературе химические анализы маложелезистого людвигита из этих объектов (Александров, 2007; Александров, Тронева, 2008) отвечают разновидностям с большими (в сумме более 20 мол. %) долями миналов  $\text{Mg}_2\text{Al}[\text{VO}_3]\text{O}_2$  и/или  $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})[\text{VO}_3]\text{O}_2$ , тогда как в эксгальционном людвигите с Толбачика количество Al не превышает 0.01 а.ф., а концентрация Ti и вовсе находится ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

Вторая важная черта людвигита из фумаролы Арсенатной – вхождение в его состав фредрикссонитового минала  $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$  в количестве до 29 мол. %. Людвигит с концентрацией  $\text{Mn}^{3+}$  до 0.27 а.ф. был описан ранее лишь в кальцифирах Fe-Mn месторождения Якобсберг в Швеции. Там он находится в ассоциации с кальцитом, шпинелью, хондродитом и бруситом. Обогащенный марганцем людвигит из этого объекта отличается от нашего присутствием Ti, а также существенно большей концентрацией алюминия – около 0.11 а.ф (Holstam, 2001; Enholm, 2016).

Примесь олова характерна для людвигита из оловорудных скарновых месторождений, в числе которых Питкьярнтское рудное поле в Северном Приладожье, (Александров, Тронева, 2009), гора Брукс на Аляска в США (Александров, 2007), Златно в Словакии (Bilohušćin et al., 2017). Вхождение  $\text{Sb}^{5+}$  в людвигит отмечается реже; в количестве <0.01 а.ф. этот элемент зафиксирован в образцах из рудника Поттер Лейк (Калифорния, США) (Александров, Тронева, 2008) и из рудного района Бергслаген (Швеция) (Holstam, 2001; Enholm, 2016).

Еще одна особенность эксгальционного людвигита – присутствие примеси меди в ряде проанализированных образцов. В литературных источниках не удалось найти анализы людвигита, где была бы зафиксирована медь. Однако аналог людвигита с  $\text{Cu}^{2+}$

вместо Mg в природе существует: это моноклинный маринаит с идеализированной формулой  $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ , открытый в эксгальциях одной из fumarol ГТИ 2012–2013 гг (Charpygin et al., 2016). В «белой» зоне fumarолы Арсенатной, где развита людвигитовая минерализация, концентрация меди в эксгальционных фазах, как правило, весьма мала, а собственных фаз этот элемент там не образует; поэтому не удивительно, что содержание Cu в людвигите в данном случае невелико.

Юаньфулиит, как показывает анализ литературных данных, практически всегда содержит то или иное количество миналов  $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})[\text{BO}_3]\text{O}$ ,  $\text{MgAl}[\text{BO}_3]\text{O}$  и/или  $\text{MgCr}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}$  (рис. 4.7), тогда как эмпирическая формула этого бората из толбачинских эксгальций весьма близка к идеализированной  $\text{MgFe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}$ . Такая же незначительная концентрация примесей отмечена лишь в юаньфулиите из карбонатитоподобных жил района Хумилья в Испании – его эмпирическая формула имеет вид  $\text{Mg}_{1.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.95}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{Cr}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 1.00}[\text{BO}_3]\text{O}$  (Bigi et al., 1991) – и из вулканогенных пневматолитовых отложений Монте-Кальварио (Италия), где состав юаньфулиита отвечает формуле  $\text{Mg}_{1.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.76}\text{Mg}_{0.19}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.01}\text{As}_{0.01})_{\Sigma 0.99}[\text{B}_{1.06}\text{O}_3]\text{O}$  (Ciriotti et al., 2016).

Известно, что в водных системах синтез боратов ряда людвигит–вонсенит возможен в температурном диапазоне 200–700°C (Кравчук и др., 1966; Некрасов и др., 1970; Bloise, Barrese, 2009). Экспериментальные данные показывают, что безжелезистый людвигит с составом  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$  является самой высокотемпературной фазой данной серии: его удалось получить только при 700°C (синтез проводился из смеси буры с пастой из  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , взятых в соотношении 2 : 1). Нижняя температурная граница кристаллизации искусственного аналога людвигита с содержанием не более 25 мол. %  $\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$  находится близ 500°C (Кравчук и др., 1966).

Аналог юаньфулиита получен при 750°C из смеси гидроксидов Mg и  $\text{Fe}^{3+}$  с борной кислотой (Кравчук и др., 1966; Некрасов и др., 1970). Возможно его образование и путем прокаливанию людвигита при температурах выше 800°C (Кононова и др., 1987). Следовательно, юаньфулиит в целом является фазой более высокотемпературной по сравнению с людвигитом. Как было сказано, в инкрустациях fumarолы Арсенатной юаньфулиит мог как кристаллизоваться самостоятельно, так и замещать людвигит (рис. 3). Возможно, что в нестационарных условиях эксгальционной системы происходили колебания температуры, и в те периоды, когда она увеличивалась, людвигит становился неустойчивым и замещался юаньфулиитом. Стоит добавить, что такие же возрастные соотношения между этими оксоборатами наблюдаются и в кальцифирах месторождения Таёжное на Алдане: там юаньфулиит образует каймы вокруг кристаллов людвигита

(Руднев и др., 2000). Не исключено, что смена людвигита юаньфулиитом могла быть обусловлена и изменением соотношения  $Mg : Fe^{3+}$  в минералообразующей среде.

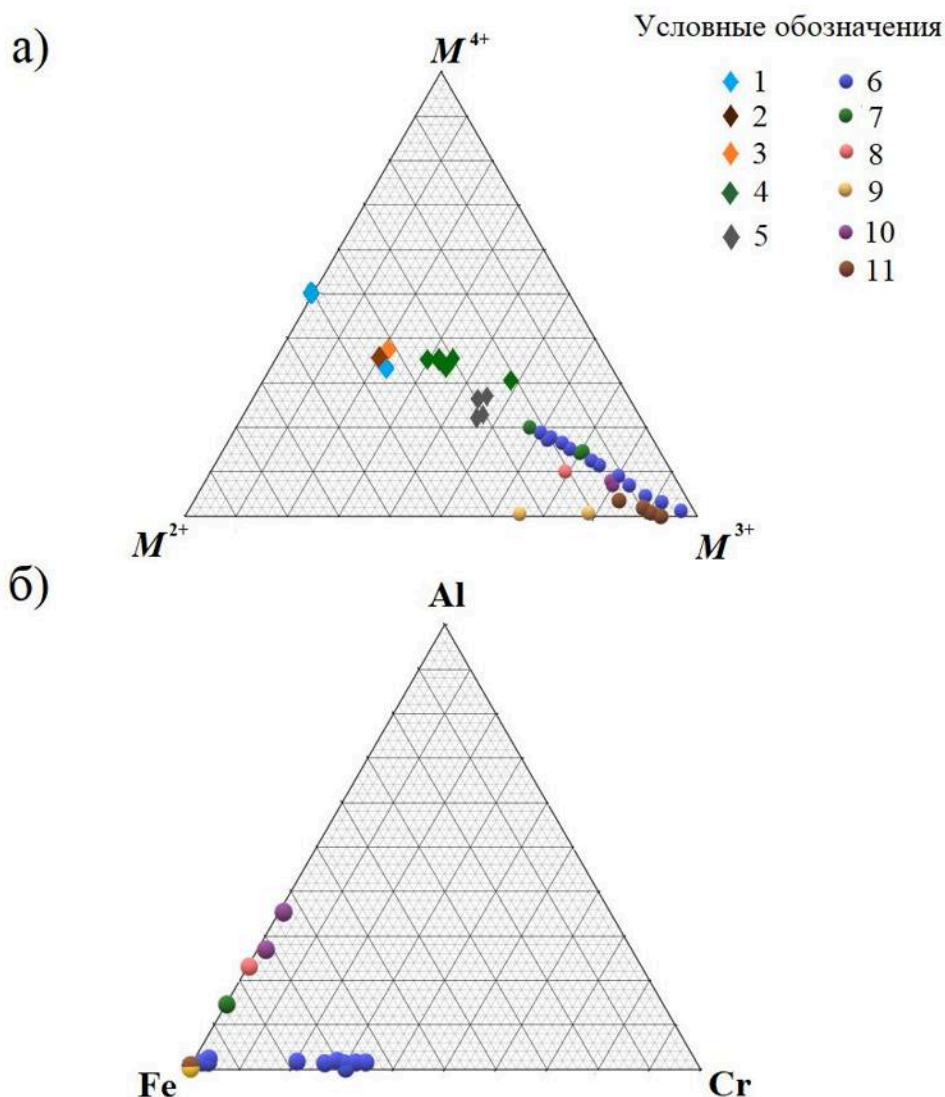


Рис. 4.7. а) Соотношения главных двух-, трех- и четырехвалентных катионов в боратах серии варвикит–юаньфулиит из разных объектов.  $M^{2+} = (Mg-1)+Fe^{2+}+Mn^{2+}$ ;  $M^{3+} = Fe^{3+}+Al+Cr$ ;  $M^{4+} = Ti+Zr+Sn$ ; б) соотношения главных трехвалентных катионов в юаньфулиите из разных объектов.

Условные обозначения: 1–5 – варвикит: 1 – Варвик, шт. Нью-Йорк, США (Takeuchi et al., 1950; Moore, Araki, 1974); 2 – Сент-Лоуренс, шт. Нью-Йорк, США (Lirulescu et al., 2020); 3 – Холгол, КНДР (Watanabe, 1954); 4 – Таёжное, Южная Якутия (Малинко и др., 1986; Булах и др., 2021b); 5 – Норильск (Шевко и др., 2019); 6–11 – юаньфулиит: 6 – Хумилья, Испания (Bigi et al., 1991); 7 – Таёжное (Руднев и др., 2000); 8 – Чжуаньмяо, Китай (Huang et al., 1996); 9 – Монте-Кальварио, Сицилия, Италия (Ciriotti et al., 2016); 10 – Инглфилд Лэнд, Гренландия (Appel, 1997); 11 – фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка (наши данные).

### 4.3 Специфика борной минерализации в высокотемпературных фумаролах окислительного типа

Благодаря высокой летучести соединений бора вулканические газы и гидротермальные воды в районах вулканической деятельности значительно обогащены этим элементом. Основная часть бора попадает в экзосферу именно через их посредство, в связи с чем крупнейшие экзогенные месторождения боратов (Крамер в Калифорнии в США, Кырка в Турции) имеют вулканогенно-осадочное происхождение. Однако непосредственно в фумаролах борная минерализация обычно проявлена весьма слабо как в количественном отношении, так и по числу видов. В фумаролах восстановительного типа минералы бора представлены фторборатами щелочных металлов и аммония: барбериитом  $\text{NH}_4[\text{BF}_4]$ , авогадритом  $(\text{K,Cs})[\text{BF}_4]$ , ферручитом  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  и кнасибфитом  $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ . Эти фторбораты установлены, например, в эксгаляциях кратера Ла-Фосса (Вулкано, Италия) (Garavelli et al., 1997), вулкана Мутновский (Zelenski, Bortnikova, 2005). В их структуре бор координирован четырьмя ионами фтора. В присутствии кислорода анион  $(\text{BF}_4^-)$  неустойчив, поэтому в окислительных условиях в низкотемпературных фумаролах появляются борные кислоты – сассолин  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , метаборит и клинометаборит  $\text{H}_2\text{BO}$ . Они известны, например, на Флегрейских полях (Russo et al., 2017), Везувии, Вулкано (Balić-Žunić et al., 2016) в Италии. Кроме того, в эксгаляциях Этны установлен редкий борат амегинит  $\text{NaB}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$  (Balić-Žunić et al., 2016). В вулканогенно-пневматолитовых образованиях, близких по условиям к высокотемпературным фумаролам (Везувий и Лацио в Италии, Айфель в Германии), встречаются бораты ряда людвигит-вонсенит, флюоборит, еремеевит, а также некоторые боросиликаты – данбурит, члены группы гелландита (Bachechi et al., 1966; Александров, 1974; Caponera et al., 2003; Blaß, Kruijen, 2013; Schüller, 2014).

В окислительных высокотемпературных фумаролах вулкана Толбачик все минералы бора (изученные в настоящей работе флюоборит, людвигит и юаньфулиит, а также упоминавшиеся маринаит, члены группы рабдоборита и чубаровит) – исключительно бораты с изолированными треугольными  $[\text{BO}_3]$ -группами и дополнительными анионами ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Такие бораты характерны для эндогенных обстановок и являются индикаторами высоких температур минералообразующей среды и некоторого дефицита бора в системе.

## **ГЛАВА 5. Апобазальтовые газовые метасоматиты и сопряженные с ними эксгальационные инкрустации фумарол Второго конуса СП БТТИ**

### **5.1 Минералогические и петрографические особенности базальтов**

Петрология продуктов извержения БТТИ подробно описана в монографии (Большое..., 1984); в настоящем разделе будут приведены только данные, полученные нами для образцов вулканической породы с Главного фумарольного поля.

Вулканические бомбы и обломки шлака, между которыми находятся фумарольные камеры Второго конуса, представлены афировыми базальтами различной степени пористости. Основная масса породы состоит, главным образом, из стекла, микролитов основного плагиоклаза, клинопироксена (диопсид-авгита) и оливина (рис. 5.1), а её структура варьирует от интерсертальной до гиалопилитовой, реже гиалиновой. Среди микролитов преобладает обычно плагиоклаз, его содержание в объеме основной массы меняется от 30 до 60 об. %. Количество диопсид-авгита варьирует в пределах 15–40 об. %; среди участков с гиалиновой структурой (т.е. с резким преобладанием стекла – рис. 5.1-в) он практически отсутствует. Микролиты оливина наблюдаются не везде, а их объемное содержание не превышает 10 %. Субфенокристаллы (вкрапленники размером 0.2–1.0 мм) представлены преимущественно оливином; их количество в разных образцах составляет от 3 до 10 %. Реже встречаются субфенокристаллы диопсид-авгита.

Сравнение с данными, приведенными в монографии (Большое..., 1984), показывает, что изученная порода соответствует субщелочному глиноземистому, а также промежуточным глиноземистому и магнезиальному типам. Пирокластический материал, образованный глиноземистыми разновидностями базальта, характерен для заключительной стадии извержения Второго конуса, тогда как в течение основного этапа эруптивного процесса продукты извержения были представлены магнезиальными базальтами умеренной щелочности, так что именно ими должны быть представлены породы в глубине конуса (Большое..., 1984). Отметим, что в нижних горизонтах фумаролы Арсенатной базальт достаточно богат диопсид-авгитом, который нередко встречается здесь и в виде субфенокристаллов, тогда как верхние горизонты (до глубины примерно 1.5 м от дневной поверхности) сложены в основном существенно оливин-плагиоклазовыми базальтами с весьма малой долей клинопироксена. По-видимому, эта смена отражает переход от магнезиальных базальтов к глиноземистым к концу извержения.

В глубоко расположенных камерах фумаролы Арсенатной (глубже 2–2.5 м от дневной поверхности) стекловатая масса базальта почти вся раскристаллизована в тонкое

срастание пироксена и плагиоклаза (рис. 5.1-2). Ближе к дневной поверхности она либо слабо девитрифицирована, либо сохраняется «свежей» – изотропной при оптических наблюдениях.

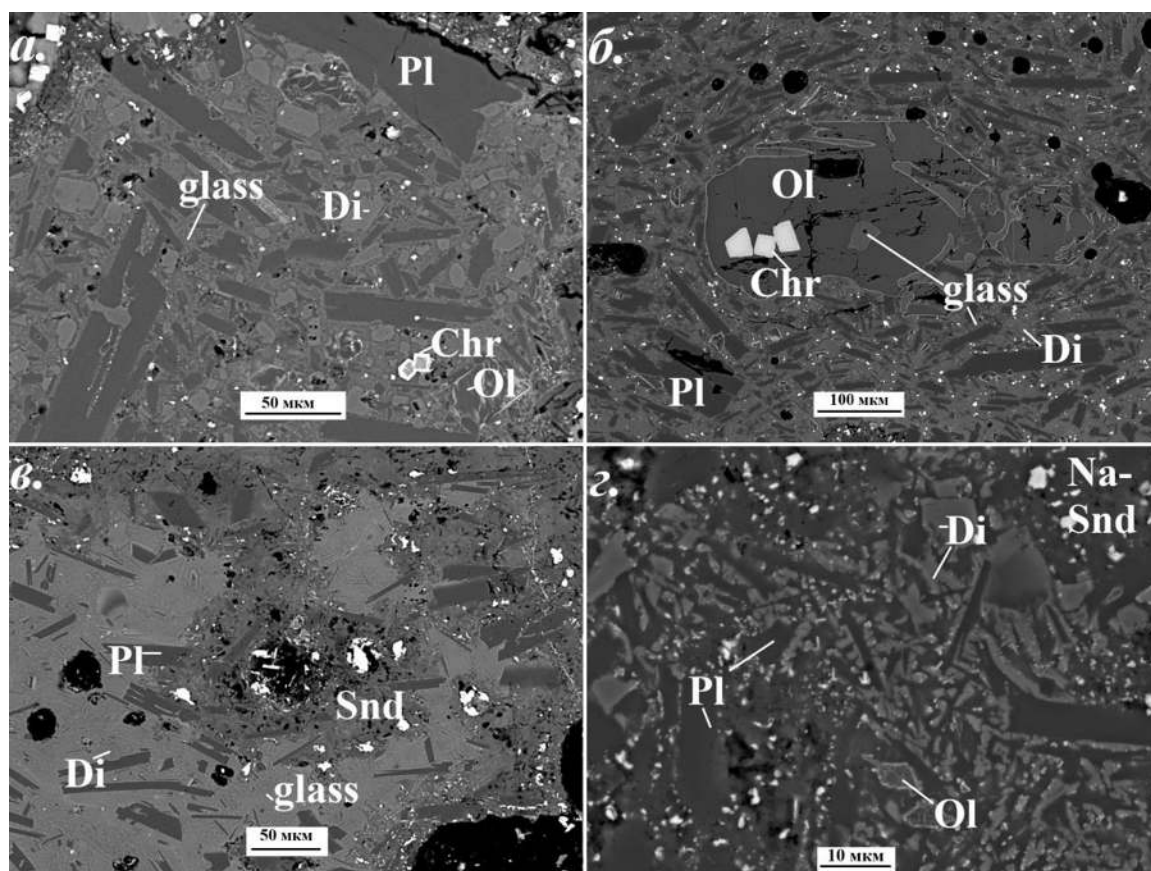


Рис. 5.1. Микростроение базальта из образцов с Главного fumarольного поля Второго конуса: а) основная масса с микролитовой структурой, состоящая из слабо девитрифицированного стекла, микролитов плагиоклаза, диопсид-авгита и оливина, находящегося в срастании с хромипинелидом; б) субфенокристалл оливина с включениями хромипинелидов среди основной массы базальта с микролитовой структурой; в) основная масса базальта с гиалиновой структурой, состоящая из девитрифицированного стекла, микролитов плагиоклаза и единичных зерен диопсид-авгита (по краям пор развит метасоматический агрегат санидина – см. далее); г) полностью раскристаллизованная основная масса из нижней части разреза fumarолы Арсенатной (по краям развит метасоматический агрегат Na-санидина). «Яркие» фазы представлены оксидами железа. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Вариации химического состава стекла показаны в таблице 5.1 (см. также Приложение 3, табл. ПЗ.1). Для стекловатой матрицы большинства изученных образцов характерно повышенное содержание щелочей: соотношение  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3$  может достигать 0.67, что обусловлено нетипично высокой для стекол базальтов концентрацией  $\text{K}_2\text{O}$  – до 8 мас. %. Почти повсеместно электронно-зондовым анализом фиксируется  $\text{CuO}$  в количестве почти до 4 мас. %. Согласно данным из работы (Миронов, Портнягин, 2018),

вулканические стекла из базальтов БТТИ существенно обогащены медью (иногда до 300 г/т Cu), но отмеченные в наших образцах значения все же слишком велики. Скорее всего, высокие концентрации меди и калия связаны с некими начальными изменениями стекловатой матрицы, вызванными воздействием на породу фумарольного газа.

Таблица 5.1. Химический состав вулканического стекла из базальтов Второго конуса СП БТТИ

	AP44- 4_04	AP72- 2_19	AP72- 12_04	AP72- 14_03	AP69-4 14_15	NN_02	ТОЛБ 7189_07	F1-09	AP69-4 14_09	ТОЛБ 5798_18
	мас. %									
Na <sub>2</sub> O	1.23	0.67	0.50	1.08	0.45	2.85	2.20	2.46		0.37
K <sub>2</sub> O	7.84	7.28	7.00	7.93	5.75	3.04	3.05	0.92	1.85	1.00
CaO	4.56	2.65	5.14	1.3	5.17	7.41	7.48	5.29	11.13	8.79
MgO	3.45	3.93	3.41	5.37	3.34	3.66	4.80	3.83	4.84	5.23
FeO	8.99	12.67	10.47	10.64	11.14	11.18	11.72	13.19	9.30	11.42
MnO	0.15	0.16	0.16	0.24		0.27	0.25	0.21	0.14	0.23
CuO	0.27	0.45	1.33	3.77	0.71			0.93		1.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.21	15.16	14.86	16.00	15.36	15.74	14.74	15.48	19.94	16.54
SiO <sub>2</sub>	54.40	53.46	54.03	50.54	54.6	52.50	52.49	54.14	52.11	52.62
TiO <sub>2</sub>	2.20	2.18	2.03	1.63	2.29	2.31	1.96	2.24	1.56	1.75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.96	0.70	0.94	0.46	0.87	0.82		0.83	0.55	0.52
<b>Сумма</b>	<b>99.26</b>	<b>99.53</b>	<b>99.87</b>	<b>98.96</b>	<b>99.68</b>	<b>99.78</b>	<b>98.69</b>	<b>99.52</b>	<b>101.42</b>	<b>99.51</b>
(Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.52	0.50	0.56	0.40	0.37	0.36	0.22	0.09	0.08

Примечание. Здесь и далее в таблицах пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения.

### Краткая характеристика минералов базальта

Плагиоклаз в полированных срезах породы наблюдается в виде сильно удлинённых в сечении кристаллов длиной <0.1 мм, редко до 0.2 мм. Содержание анортитового компонента Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] варьирует от 60 до 72 % (табл. 5.2; Приложение 3, табл. ПЗ.2); но преобладающая часть микролитов относится к лабрадору An<sub>65-69</sub>. Химические примеси, выявленные электронно-зондовым методом, представлены калием (0.2–0.9 мас. % K<sub>2</sub>O), железом (до 2.1 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), иногда титаном (до 0.3 мас. % TiO<sub>2</sub>).

Микролиты *диопсид-авгита* имеют величину до 0.03 мм; субфенокристаллы – 0.2–1.0 мм; те и другие представлены субидiomорфными или идиоморфными зёрнами (рис. 5.1-а). Содержание железа (рассчитанное по балансу зарядов – см. Главу 2) в диопсид-авгите составляет 4.0–8.2 мас. % FeO (до 0.26 а.ф. Fe<sup>2+</sup>) и 0.0–5.0 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.14 а.ф. Fe<sup>3+</sup>) (табл. 5.3; Приложение 3, табл. ПЗ.3). Примесь Na<sub>2</sub>O составляет не более 0.4 мас. % (до 0.03 а.ф. Na). Присутствуют примеси марганца, хрома (для каждого не более 0.01 а.ф.) и титана (до 0.05 а.ф.). Судя по данным расчета формул, в тетраэдрическую позицию



входит Al в количестве до 0.24 а.ф.; в октаэдрической позиции его содержание не превышает 0.04 а.ф.

Таблица 5.2. Химический состав плагиоклаза из базальтов Второго конуса СП БТТИ

	API- 29_04	ТОЛБ 5381_04	API- 3_07	AP 4650- 1_60	ТОЛБ 6615- 31_03	ТОЛБ 5836_01	J1_02	F1_06	API- 27- 1_02	ТОЛБ 5426_03
	мас. %									
Na <sub>2</sub> O	4.62	3.78	3.82	3.49	3.48	3.36	3.37	3.36	3.21	3.15
K <sub>2</sub> O	0.24	0.42	0.15	0.30	0.18	0.26	0.30	0.26	0.24	0.26
CaO	13.04	12.66	13.05	13.05	13.21	13.46	13.31	13.29	14.01	14.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.26	29.17	29.95	29.30	31.14	29.80	31.54	29.44	30.97	32.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.03	1.21	1.17	1.05	1.28	1.19	1.16	1.02	1.01	1.07
SiO <sub>2</sub>	50.85	51.22	50.12	51.17	49.77	50.60	50.82	49.88	51.50	49.59
TiO <sub>2</sub>			0.16		0.09					
<b>Сумма</b>	<b>99.04</b>	<b>98.46</b>	<b>98.42</b>	<b>98.36</b>	<b>99.15</b>	<b>98.67</b>	<b>100.50</b>	<b>97.25</b>	<b>100.94</b>	<b>100.80</b>
	Формула в расчете на 8 атомов O									
Na	0.41	0.34	0.34	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.28	0.28
K	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Ca	0.65	0.63	0.65	0.65	0.65	0.67	0.65	0.67	0.68	0.69
$\sum A$	<b>1.07</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>
Al	1.59	1.59	1.64	1.60	1.69	1.62	1.69	1.63	1.65	1.74
Fe <sup>3+</sup>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04
Si	2.35	2.37	2.32	2.37	2.29	2.34	2.30	2.34	2.33	2.25
Ti			0.01		0.00					
$\sum T$	<b>3.98</b>	<b>4.00</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>3.99</b>	<b>4.00</b>	<b>4.01</b>	<b>4.03</b>
An	60	65	66	67	68	69	69	69	70	71

$\sum A = Na+K+Ca$ ,  $\sum T = Si+Al+Fe+Ti$ , An – содержание минала анортита Ca[Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>].

Оливин встречается в виде угловатых микролитов размером 0.01–0.03 мм (изредка крупнее), по составу соответствующих Fo<sub>76-82</sub>, а также субфенокристаллов до 0.7 мм состава Fo<sub>80-87</sub> от ксеноморфной до идиоморфной формы, иногда скелетных (рис. 5.1). Представительные химические анализы оливина приведены в таблице 5.4. Для него характерны небольшие (чаще всего 0.2–0.3 мас. %) примеси CaO, MnO, иногда NiO.

Акцессорные минералы в основной массе базальта представлены магнетитом, в том числе титаномагнетитом (он идентифицирован по полуколичественным анализам). К вкрапленникам оливина бывают приурочены кристаллы хромшпинелидов ряда хромит-магнезиохромит размером 0.01–0.06 мм (рис. 5.1-а,б). Некоторые их анализы приведены в таблице 5.5.

В объеме фумарольных камер (и иногда на поверхности фумарольного поля) в различной мере – в зависимости от степени пористости породы и температурного режима в конкретных участках – в базальте проявлены начальные изменения, связанные с нахождением породы в высокоокислительной обстановке: развитие гематита по магнетиту и явления окислительного распада в железистом оливине.

Таблица 5.3. Химический состав диопсид-авгита из базальтов Второго конуса СП БТТИ

	AP72- 1_02	AP72- 1_05	AP44- 7_18	AP69- 4_02	ТОЛБ 5426- 04	AP72- 9_01	AP72- 12_02	J3-03	F1-07	ТОЛБ 5798- 17	AP72- 9_01
	мас. %										
Na <sub>2</sub> O	0.25	0.38	0.37	0.34	0.39		0.21	0.30	0.30	0.33	
MgO	15.51	14.84	13.70	14.64	14.52	17.23	18.65	16.16	15.11	14.20	17.23
CaO	17.94	18.82	18.22	18.14	18.41	20.86	16.55	18.56	18.06	18.78	20.86
MnO	0.22	0.29	0.27	0.29	0.26		0.25	0.29	0.26	0.21	
FeO	6.85	6.45	7.14	8.21	7.35	5.53	7.18	7.93	6.94	7.32	5.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.62	4.09	6.23	4.70	4.75	2.09	2.33	3.12	4.86	5.61	2.09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.08	0.17			0.43	0.47				0.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97	4.48	4.10	3.72	4.50	0.65	1.70		3.10	4.40	0.65
SiO <sub>2</sub>	48.22	48.38	46.15	48.45	48.13	52.36	52.15	51.22	47.95	47.69	52.36
TiO <sub>2</sub>	1.35	1.36	1.89	1.72	1.50	0.39	0.53	1.16	1.36	1.68	0.39
<b>Сумма</b>	<b>99.15</b>	<b>99.17</b>	<b>98.24</b>	<b>102.23</b>	<b>99.81</b>	<b>99.54</b>	<b>100.02</b>	<b>98.75</b>	<b>97.94</b>	<b>100.22</b>	<b>99.54</b>
	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4										
Na	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03		0.02	0.02	0.02	0.02	
Ca	0.72	0.76	0.74	0.73	0.74	0.82	0.65	0.74	0.73	0.75	0.82
Mg	0.87	0.83	0.78	0.82	0.81	0.95	1.02	0.90	0.85	0.79	0.95
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	
Fe <sup>2+</sup>	0.22	0.20	0.23	0.26	0.23	0.17	0.22	0.25	0.22	0.23	0.17
Al	0.01		0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	0.05	0.04	0.03	0.02
Cr <sup>3+</sup>	0.01	0.00	0.01			0.01	0.01				0.01
Fe <sup>3+</sup>	0.11	0.13	0.12	0.11	0.13	0.02	0.05		0.09	0.12	0.02
Ti	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.01
<b>∑ M2, M1</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
Si	1.81	1.82	1.76	1.81	1.80	1.93	1.91	1.91	1.82	1.78	1.93
Al	0.19	0.18	0.24	0.19	0.20	0.07	0.09	0.09	0.18	0.22	0.07
<b>∑ T</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>

$\sum(M2, M1) = Na + Ca + Mg + Mn + Fe + Al + Cr + Ti$ ,  $\sum T = Si + Al$ .

Таблица 5.4. Химический состав оливина из базальтов Второго конуса СП БТТИ

	AP72- 2_14	AP44- 3_17	ТОЛБ 4650- 1_17	ТОЛБ 5426-01	J1-01	J1-05	F1-08	ТОЛБ 5836-17
	мас. %							
CaO	0.21	0.24	0.29	0.19	0.20	0.19	0.31	0.25
MgO	47.20	42.75	38.51	45.49	43.45	42.57	45.48	42.30
MnO	0.22	0.25	0.31	0.22	0.31	0.25	0.44	0.29
FeO*	12.66	16.54	21.39	15.36	16.76	18.73	13.37	17.37
NiO		0.23		0.23				
SiO <sub>2</sub>	40.68	39.32	39.02	39.31	38.40	38.55	39.30	40.24
<b>Сумма</b>	<b>100.97</b>	<b>99.33</b>	<b>99.52</b>	<b>100.80</b>	<b>99.12</b>	<b>100.29</b>	<b>98.90</b>	<b>100.45</b>
	Формула в расчете на 4 атома O							
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	1.73	1.63	1.49	1.70	1.66	1.62	1.71	1.59
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.26	0.35	0.46	0.32	0.36	0.40	0.28	0.37
Ni		0.00		0.00				
<b>∑ M</b>	<b>2.01</b>	<b>2.00</b>	<b>1.97</b>	<b>2.03</b>	<b>2.03</b>	<b>2.03</b>	<b>2.01</b>	<b>1.97</b>
Si	1.00	1.00	1.01	0.98	0.98	0.98	0.99	1.01
<b>Mg#</b>	<b>0.87</b>	<b>0.82</b>	<b>0.76</b>	<b>0.84</b>	<b>0.82</b>	<b>0.80</b>	<b>0.85</b>	<b>0.81</b>

$\sum M = Ca + Mg + Mn + Fe + Ni$ ,  $Mg\# = Mg : (Mg + Fe^{2+})$ . \*Все железо при расчетах формально принято как двухвалентное.

Таблица 5.5. Химический состав хромшпинелидов из базальтов Второго конуса

	AP69-4_11	AP44-3_20	AP72/2_16	AP72/2_18	AP72/10_06
	мас. %				
MgO	9.02	1.23	15.94	0.53	18.01
FeO	22.16	31.26	4.06	31.90	6.50
ZnO			6.67		0.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.18	4.63	13.53	5.65	12.43
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.38	0.23		0.25
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.59	47.14	49.38	43.90	51.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.20	14.20	8.70	14.94	9.97
TiO <sub>2</sub>	1.21	0.76	0.85	0.80	0.80
<b>Сумма</b>	<b>100.61</b>	<b>99.60</b>	<b>99.36</b>	<b>97.72</b>	<b>99.58</b>
	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 3				
Mg	0.43	0.07	0.75	0.03	0.84
Fe <sup>2+</sup>	0.60	0.95	0.11	0.99	0.17
Zn			0.16		0.01
Al	0.69	0.20	0.51	0.25	0.46
V <sup>3+</sup>	0.01	0.01	0.01		0.01
Cr <sup>3+</sup>	0.90	1.36	1.24	1.29	1.26
Fe <sup>3+</sup>	0.34	0.39	0.21	0.42	0.23
Ti	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
$\Sigma A^{2+}$	<b>1.03</b>	<b>1.02</b>	<b>1.02</b>	<b>1.02</b>	<b>1.02</b>
$\Sigma B^{3+,4+}$	<b>1.97</b>	<b>1.98</b>	<b>1.98</b>	<b>1.98</b>	<b>1.98</b>
$\Sigma A,B$	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>

$\Sigma A = \text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Zn}$ ,  $\Sigma B = \text{Al} + \text{V} + \text{Cr} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}$ .

## 5.2 Продукты окислительного распада магматического оливина

В высокопористых разностях базальта во всем объеме вулканических бомб и шлака в пределах фумарольных площадок первичный магматический оливин сохраняется полностью сравнительно редко: в большинстве его кристаллов в той или иной степени проявлены изменения, которые можно расценивать как окислительный распад [данный термин употребляется, например, в работах (Хисина и др., 1993; Клещев, 1998)]. Это явление, хотя и сравнительно мало распространено в природе, изучено весьма хорошо, в основном экспериментальными методами (Haggerty, Baker, 1967; Kohlstedt et al., 1976; Хисина и др., 1993; Клещев, 1998; Gualteri et al., 2003); его природу подробно рассмотрим в разделе 7.1. Как будет показано далее, данные изменения протекают почти изохимически (меняется только количество кислорода), в чем заключается их существенное отличие от собственно газовой метасоматических, поэтому видится целесообразным поместить данные о продуктах окислительного распада оливина в отдельный раздел.

Подвергшиеся окислительному изменению кристаллы магматического оливина в образцах базальта из фумарол визуально отличаются от неизмененных насыщенным вишнево- или кирпично-красным цветом. Изучение таких экземпляров с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что преобразование первичного оливина Fo<sub>76-87</sub> выражено появлением в пределах отдельных участков или во всем объеме

кристалла достаточно равномерно распределенных тончайших ламелл, которые в отраженных электронах выглядят существенно ярче по сравнению с вмещающим их минералом (рис. 5.2). Электронно-зондовый анализ участков с ламеллярной структурой, выполненный с помощью расфокусированного пучка, показывает те же самые соотношения между железом и магнием, а также прочими компонентами, что и в неизменном оливине (табл. 5.6, ан. 1–4), из чего можно сделать вывод, что эти ламеллы являются результатом распада. Отметим сразу, что в участках базальта с интенсивно выраженными метасоматическими изменениями, в химическом составе подобных неоднородных участков появляется медь; обычно её количество составляет <0.5 мас. % CuO, но иногда достигает 2.5 мас. %. Обогащенные железом участки нередко концентрируются вдоль трещин или других дефектов в кристаллах, образуя в срезе вытянутые «пятна» до 25 мкм при ширине обычно <5 мкм. В отраженных электронах они выглядят весьма однородными и заметно отличаются по контрасту от гематита, который часто находится рядом, заполняя тонкие трещины (рис. 5.2). Переходы от этих обособлений к матрице форстерита на РЭМ-изображениях достаточно плавные и проявлены постепенным понижением контраста в пределах зоны шириной 1–2 мкм.

Химический состав «железной фазы» достаточно постоянен (табл. 5.7, ан. 1–6). Её эмпирическая формула, рассчитанная на 4 атома кислорода (как для оливина), соответствует по стехиометрии «магнезиальному лайхуниту»  $Mg_{0.5}Fe^{3+}_{1.0}[Si_{1.0}O_4]$ . Рядом с обособлениями лайхунитоподобной фазы в кристаллах оливина возникают фазово однородные участки, состоящие из форстерита состава  $Fe_{90-94}$  (табл. 5.6, ан. 5–7), т.е. более магнезиального по сравнению с первичным магматическим.

Изменения, соответствующие крайней стадии окислительного процесса, наблюдаются только в наиболее глубоких горизонтах фумаролы Арсенатной – в ангидритовой зоне и отчасти в нижней части зоны арсенатов группы аллюодита (т.е. на глубине около 1.5–2 м от дневной поверхности и глубже). Оливиновая матрица в кристаллах здесь почти всегда представлена практически безжелезистым форстеритом с магнезиальностью 97–99 %, иногда содержащим до 0.01 а.ф. Cu (табл. 5.6, ан. 8–11). Обогащенные железом участки формируют отчетливые «хлопья», «перья» площадью до 30–40 мкм<sup>2</sup> (рис. 5.3-а-г), ориентированные нередко по определенным кристаллографическим направлениям. Иногда в сечении они имеют округлую форму и напоминают срезы сферолитов (рис. 5.3-д-е). В отраженных электронах при большом увеличении отчетливо просматривается неоднородная структура таких «хлопьев» – яркие «точки» величиной менее 1 мкм или тонкие расходящиеся «лучики» длиной до 3 мкм на

менее контрастном фоне. Границы с форстеритом могут быть резкими или плавными, как в вышеописанном случае. Химический состав «железной фазы» в этих случаях иной и отличается стабильным преобладанием магния над железом. В рассчитанных на 4 атома кислорода эмпирических формулах количество  $Fe^{3+}$  варьирует от 0.45 до 0.78 а.ф., а Mg – от 0.90 до 1.33 а.ф. (табл. 5.7, ан. 7–12).

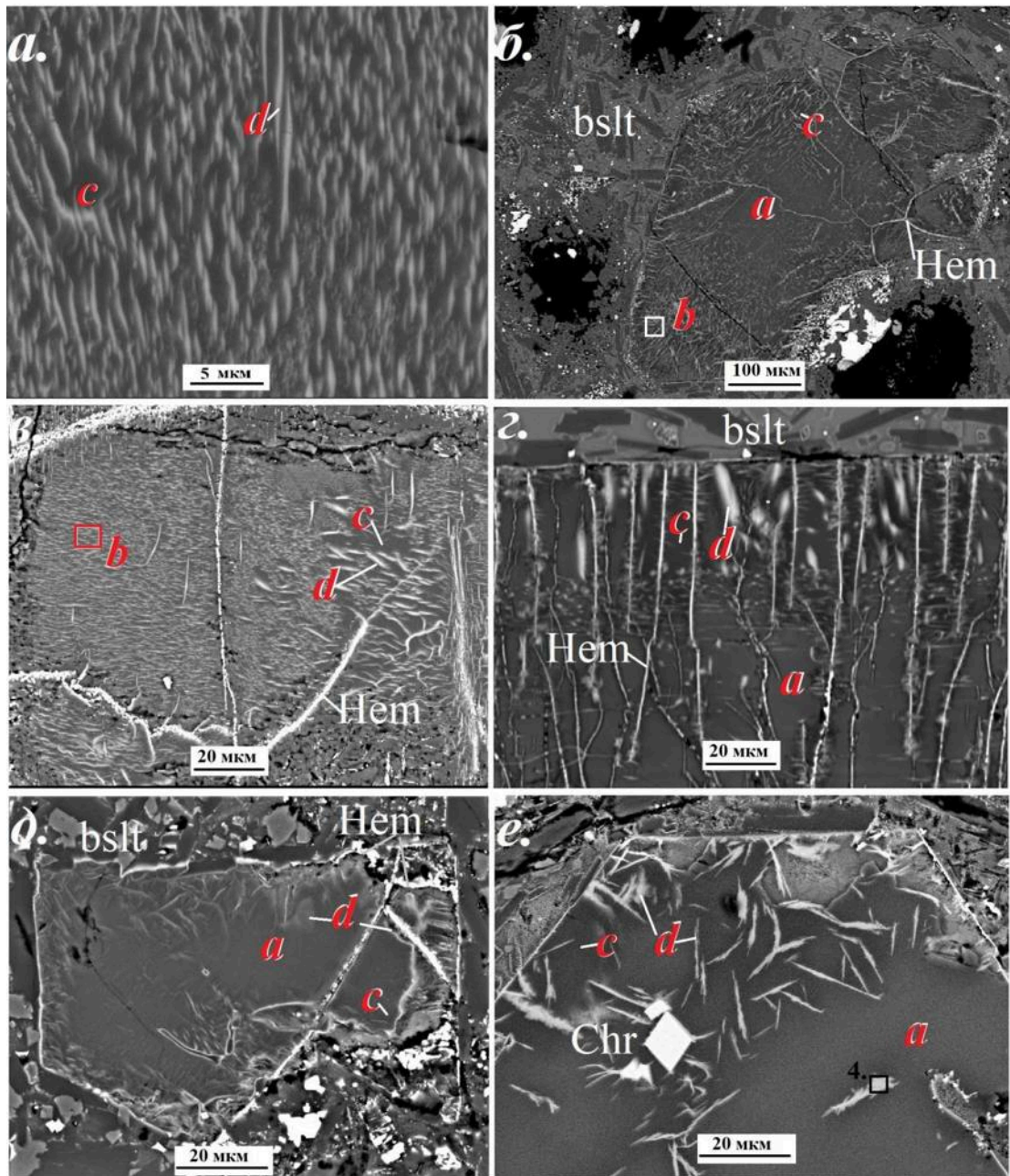


Рис. 5.2. Начальная стадия окислительного распада в магматическом оливине: а – первичный оливин  $Fo_{80-87}$  без видимых признаков изменения; б – участки с тонкой ламеллярной структурой, с – высокомагнезиальный форстерит  $Fo_{90-94}$ , d – ламелли лайхунитоподобной фазы. РЭМ-изображения в отраженных электронах. Выделенная область на рис. (e) соответствует участку, с которых получен КР-спектр 5.4-4.

Таблица 5.6. Представительные анализы измененных участков в кристаллах магматического оливина

	Анализы «площадкой» по участкам с вторичной неоднородностью				Форстерит с повышенной магнезиальностью						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	ТОЛБ 5426 07	AP46- 1_06	AP44- 4_01	AP 4650- 4_06	ТОЛБ 4650- 4_12	ТОЛБ 4650- 4_07	ТОЛБ 4650- 3_08	AP2-1 13	AP2- 1 10	AP1- 8_23	AP1- 13_04
	мас. %										
CaO		0.21	0.22	0.22	0.22	0.21	0.21	0.06	0.19	0.13	0.12
MgO	41.61	41.98	43.39	45.62	49.49	51.43	52.35	54.52	55.54	55.67	55.23
MnO		0.33	0.20	0.27	0.30	0.28	0.32	0.21	0.45	0.33	0.94
FeO	17.66	18.04	12.75	12.06	9.00	6.98	5.60	3.08	0.69	0.62	0.94
NiO				0.21	0.28	0.32	0.28		0.22	0.31	0.27
CuO		0.35	2.42	0.11				0.57	0.39		0.33
SiO <sub>2</sub>	39.57	40.67	39.83	40.29	39.77	40.69	41.54	41.78	41.12	41.48	42.03
<b>Сумма</b>	<b>98.84</b>	<b>101.58</b>	<b>98.80</b>	<b>98.78</b>	<b>99.06</b>	<b>99.91</b>	<b>100.29</b>	<b>100.22</b>	<b>98.60</b>	<b>98.54</b>	<b>99.86</b>
	Формула в расчете на 4 атома O										
Ca		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg	1.59	1.57	1.65	1.71	1.83	1.86	1.87	1.93	1.99	1.99	1.95
Mn <sup>2+</sup>		0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02
Fe <sup>2+</sup>	0.38	0.38	0.27	0.25	0.19	0.14	0.11	0.06	0.01	0.01	0.02
Ni <sup>2+</sup>				0.00	0.01	0.01	0.01			0.01	0.01
Cu <sup>2+</sup>		0.01	0.05	0.00				0.01	0.01		0.01
<b>ΣM</b>	<b>1.97</b>	<b>1.98</b>	<b>1.98</b>	<b>1.98</b>	<b>2.05</b>	<b>2.03</b>	<b>2.01</b>	<b>2.00</b>	<b>2.03</b>	<b>2.02</b>	<b>2.01</b>
Si	1.01	1.02	1.01	1.01	0.98	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00
Mg#	0.81	0.81	0.86	0.87	0.91	0.93	0.94	0.97	0.99	0.99	0.99

$$\Sigma M = Ca + Mg + Mn + Fe + Ni + Cu; Mg\# = Mg : (Mg + Fe^{2+}).$$

Таблица 5.7. Химический состав ламеллей и хлопьевидных обособлений в оливине

	Магнезиальный лайхунит (?) в кристаллах с Fo <sub>90-94</sub>						Неоднородные агрегаты в кристаллах с Fo <sub>97-99</sub>					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	ТОЛБ 5426 02	ТОЛБ 4650- 4_11	ТОЛБ 4650- 4_08	ТОЛБ 5836_ 02	AP69- 9_02	L21_ 04	AP2- 1-11	AP2- 1-18	ТОЛБ 5487 07	AP1- 6_06	AP1- 6_08	AP1- 9_06
	мас. %											
CaO	0.47	0.40	0.30	0.43	0.35	0.27	0.27	0.43	0.32	0.29	0.54	0.55
MgO	11.62	10.52	12.05	12.45	12.33	15.17	35.65	27.51	23.86	29.16	23.42	24.66
MnO							0.35	0.32		0.66	0.36	0.31
CuO			0.79		0.95		0.45	0.39				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										0.14	0.13	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.17	49.78	47.06	49.05	46.91	44.98	23.93	34.63	39.43	30.88	38.09	36.37
SiO <sub>2</sub>	37.02	39.27	37.84	36.48	37.19	37.74	39.07	38.30	36.26	38.77	38.13	37.48
TiO <sub>2</sub>							0.28	0.14				
<b>Сумма</b>	<b>98.28</b>	<b>99.96</b>	<b>98.04</b>	<b>98.41</b>	<b>97.73</b>	<b>98.16</b>	<b>100.00</b>	<b>101.75</b>	<b>99.88</b>	<b>99.89</b>	<b>100.67</b>	<b>99.52</b>
	Формула в расчете на 4 атома O											
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Mg	0.47	0.42	0.49	0.50	0.50	0.61	1.33	1.04	0.93	1.11	0.90	0.96
Mn <sup>2+</sup>							0.01	0.01		0.01	0.01	0.01
Cu <sup>2+</sup>			0.02		0.02		0.01	0.01				
Al										0.00	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	1.00	0.99	0.96	1.00	0.96	0.91	0.45	0.66	0.78	0.59	0.74	0.71
Ti							0.01	0.00				
<b>ΣM</b>	<b>1.48</b>	<b>1.42</b>	<b>1.48</b>	<b>1.50</b>	<b>1.49</b>	<b>1.53</b>	<b>1.82</b>	<b>1.73</b>	<b>1.72</b>	<b>1.72</b>	<b>1.66</b>	<b>1.69</b>
Si	1.00	1.04	1.02	0.99	1.01	1.01	0.98	0.97	0.95	0.99	0.98	0.97

$$\Sigma M = Ca + Mg + Mn + Fe + Cu + Ti.$$

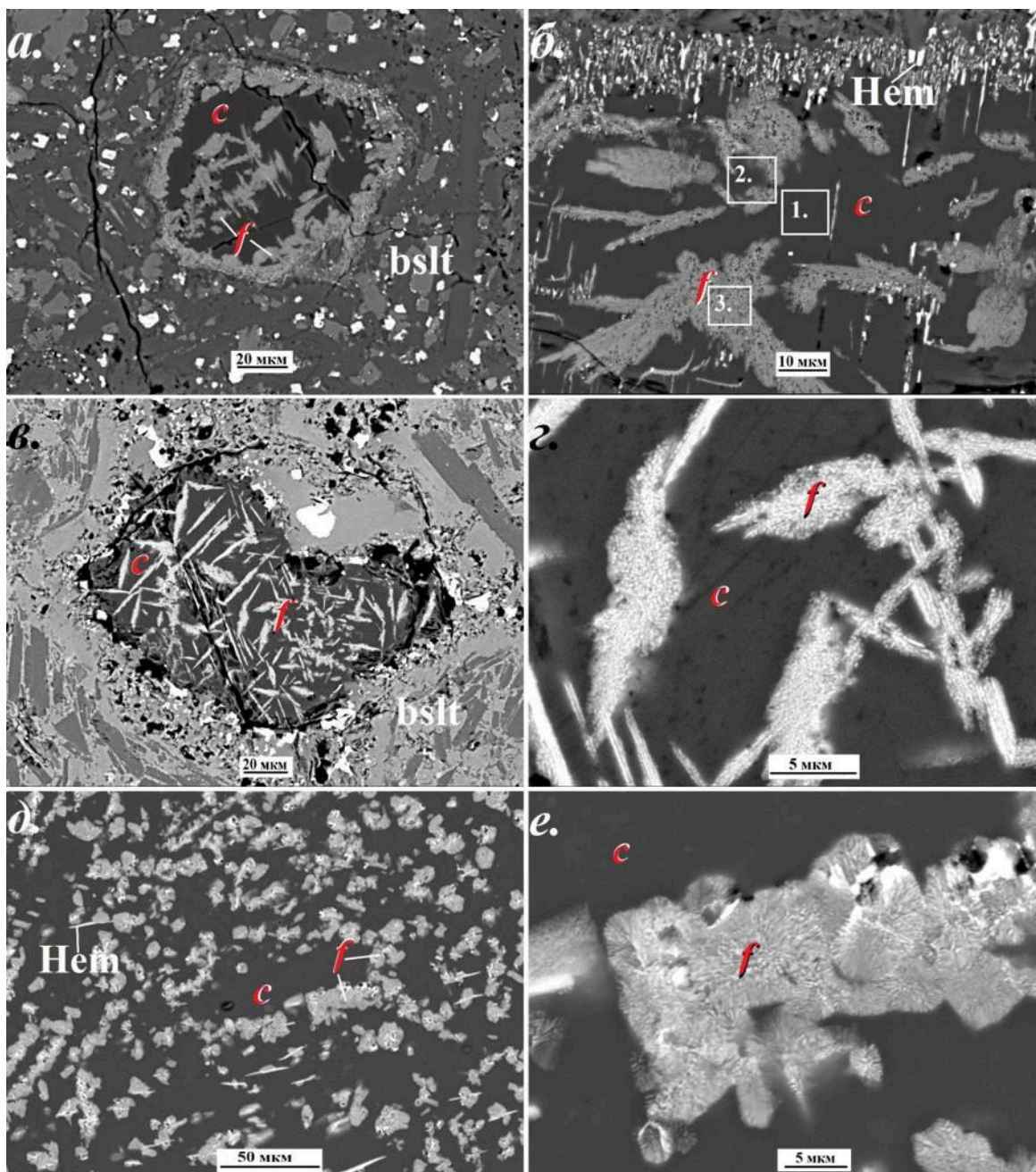


Рис. 5.3. Конечная стадия окислительного распада в магматическом оливине: *c* – высокомагнезиальный форстерит  $Fo_{97-99}$ , *f* – «железная фаза». РЭМ-изображения в отраженных электронах (фотографии сделаны в разном контрасте). Квадраты на фото (б) соответствуют участкам, с которых получены КР-спектры 1–3, показанные на рис. 5.4.

Для идентификации продуктов окислительного распада оливина была использована рамановская (КРС) спектроскопия. Стоит сразу отметить, что в качестве продуктов распада оливина, согласно данным многочисленных исследований, могут в разных случаях выступать безжелезистый форстерит, лайхунит, энстатит/клиноэнстатит, фазы кремнезёма, гематит, магнетит и магнезиоферрит; исходя из этого при анализе спектров

мы прежде всего обращали внимание на наличие или отсутствие в них полос, характерных для указанных фаз.

На образцах из нижней части разреза фумаролы Арсенатной получены КР-спектры тех участков, которые электронно-зондовым анализом были диагностированы как форстерит  $Fo_{97-99}$  (рис. 5.3). Все они получились близкими друг ко другу (один из них показан на рис. 5.4-1) и хорошо соответствующими КР-спектрам конечного магниального члена ряда фаялит-форстерит, приведенным в работах (Kolesov, Geiger, 2004; McKeown et al., 2010), а также в базе данных RRUFF (Forsterite R040052, X050080). Кроме того, в них постоянно проявлены малоинтенсивные полосы, относящиеся к гематиту – 244, 290, 410, 506 и 1320  $cm^{-1}$  (см. работы De Faria et al. (1997); Hanesch (2009); а также RRUFF Database: Hematite R040024). Включения этого оксида могли быть захвачены при съёмке случайно.

В спектре участка, содержащего как этот почти безжелезистый форстерит, так и неоднородные хлопьевидные выделения (рис. 5.4-2), компоненты спектра гематита при тех же условиях съёмки приобретают большую интенсивность, кроме того, появляются новые малоинтенсивные полосы близ 630–730 и 1033  $cm^{-1}$ ; а в спектрах «хлопьев» с минимальным захватом форстеритовой матрицы (рис. 5.4-3) полосы гематита становятся доминирующими и отчетливо проявляется пик при 661  $cm^{-1}$ . Полоса 1033  $cm^{-1}$  вполне может отвечать клиноэнстатиту: для него характерен интенсивный дублет 1013–1033  $cm^{-1}$  (Tribaudino et al., 2012), но если первая линия имеет меньшую интенсивность, то в нашем случае она может оказаться на уровне фона. Другой характерный для этого пироксена дублет – 665–688  $cm^{-1}$  – попадает в область наблюдаемой у нас широкой полосы 630–720  $cm^{-1}$ , а еще одна интенсивная его компонента – 342  $cm^{-1}$  – перекрывается с полосой спектра форстерита. В диапазоне 630–730  $cm^{-1}$ , согласно данным из работ (Shebanova, Lazor, 2003; Hanesch, 2009) и КР-спектрам, приведенным в базе данных RRUFF, находятся наиболее интенсивные и широкие полосы спектров магнетита (максимум в районе 660–680  $cm^{-1}$ ) и еще одного оксида железа – маггемита (664 и 726  $cm^{-1}$ ); для магнезиоферрита эта полоса смещена в более низкочастотную область до 620  $cm^{-1}$  (см. базу данных RRUFF). Таким образом, достоверно выявить клиноэнстатит (и энстатит), а также Fe и Mg-Fe оксиды (кроме гематита) среди продуктов распада не удастся, но и исключить их наличие нельзя. Из возможных здесь фаз кремнезёма можно предполагать присутствие только кристобалита – его самая интенсивная полоса КР-спектра лежит близ 410  $cm^{-1}$  (Liang et al., 2006; Сандалов и др., 2021), т.е. перекрывается с одной из полос спектра гематита, тогда как компоненты, характерные для кварца и тридимита, в наших спектрах не отмечаются.



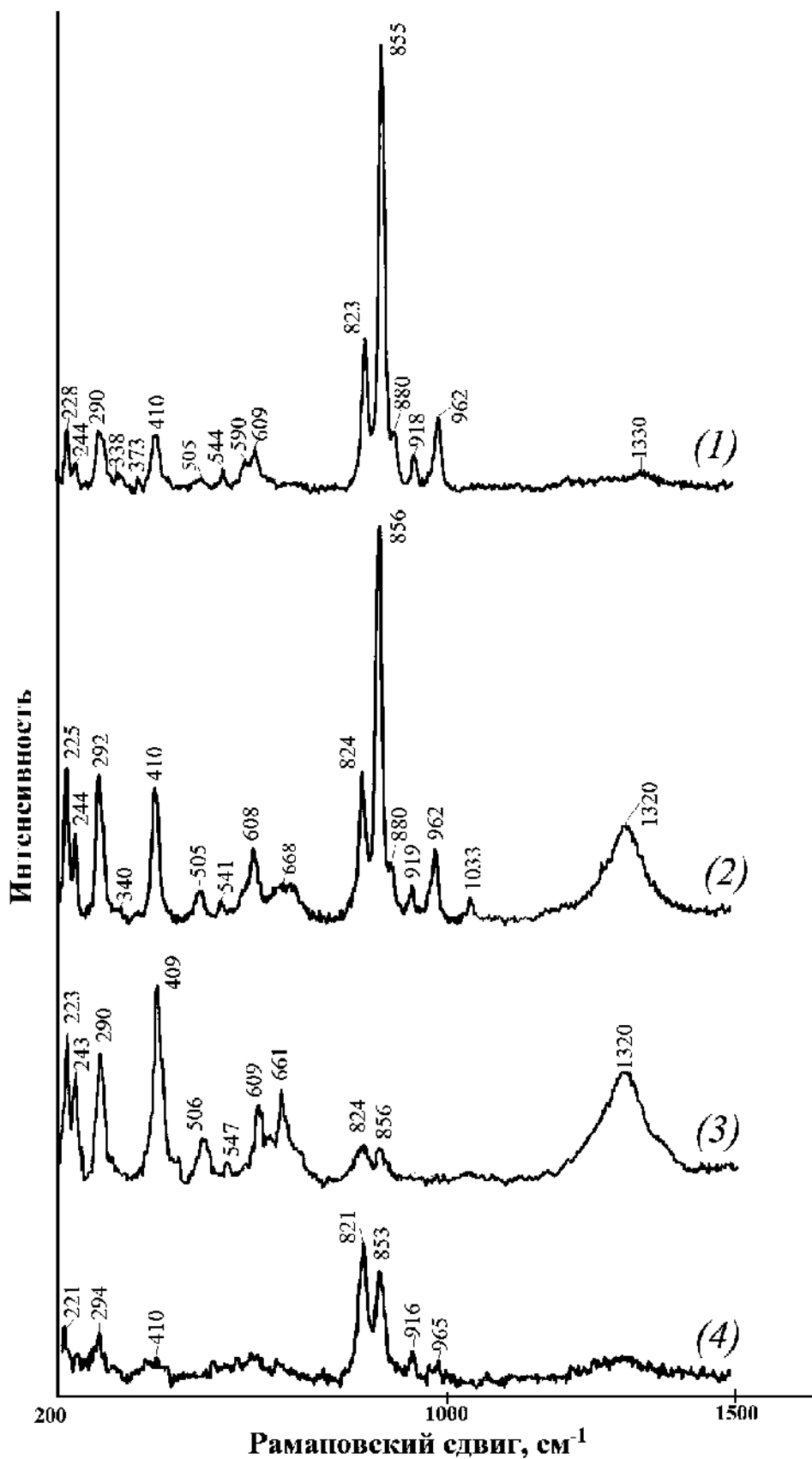


Рис. 5.4. КР-спектры продуктов окислительного распада оливина для участков, показанных на рис. 5.2-б и 5.1-д. Номера спектров соответствуют цифрам на данных рисунках. Условия съёмки одинаковы (мощность лазера 5 мВт, накопление 2 с, усреднение по 100 спектрам).

Попытки получить КР-спектр хорошего качества для лайхунитоподобной фазы не увенчались успехом: отчетливо в нем проявлены лишь полосы форстерита, которые сопровождаются достаточно высоким фоном (рис. 5.4-4). Тем не менее, на основании этого факта можно заключить, что ламеллы в кристаллах оливина на начальных и конечных стадиях окислительного распада действительно различаются по фазовому составу: а первом случае они представлены, скорее всего, преимущественно магнизиальным лайхунитом, а во втором – срастанием гематита с форстеритом и возможно, с другими Mg-Fe оксидами, кристобалитом или магнизиальным пироксеном.

Надо отметить, что наряду с «окисленным» оливином почти во всех фумарольных камерах (за исключением упомянутых нижних частей разреза фумаролы Арсенатной) встречаются и экземпляры без признаков распада. Как правило, неизменные кристаллы находятся внутри целой, ненарушенной базальтовой матрицы и не выходят на поверхность пор.

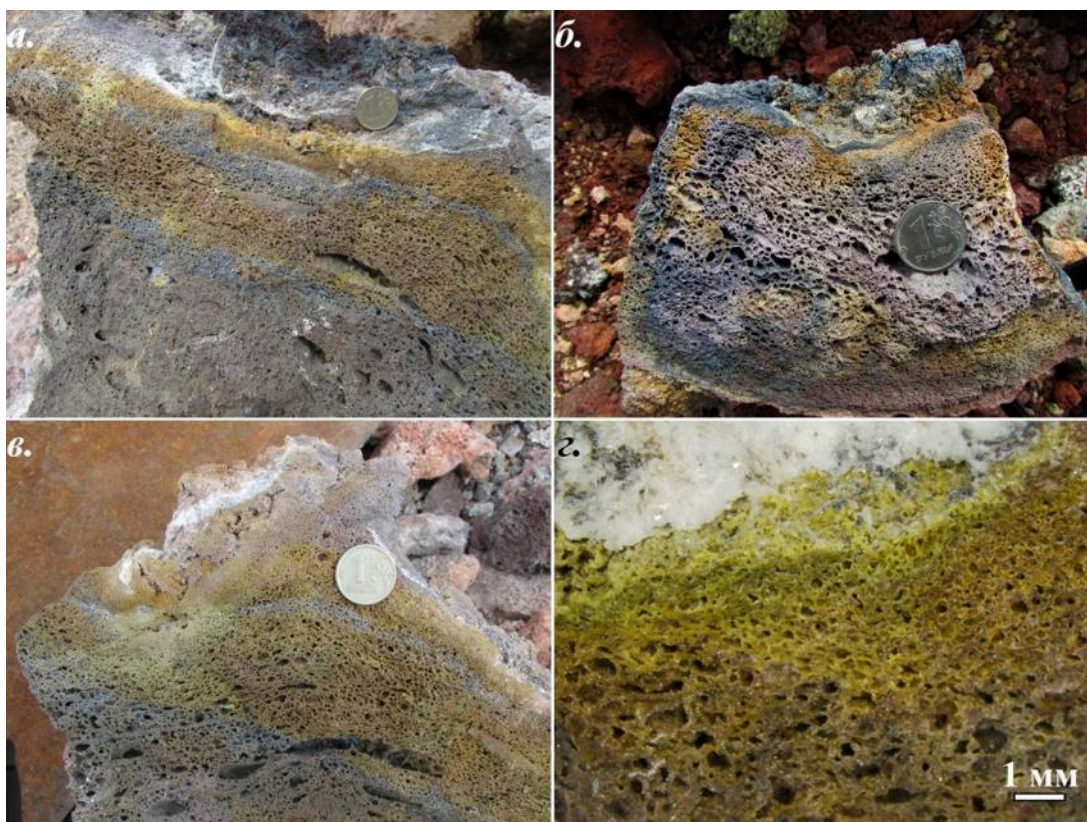
### **5.3 Газовые метасоматиты и минеральные ассоциации сопряженных с ними эксгалиационных инкрустаций фумаролы Арсенатной**

#### **5.3.1 Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты**

##### *Общая характеристика изменения основной массы базальта*

В нижних частях разреза фумаролы, на глубине более 2.5–3 м от дневной поверхности (т.е. в наиболее высокотемпературных камерах) изменение вмещающей минерализацию породы визуалью выражено в развитии по базальту желтовато-зелёного, песочно- или горчично-жёлтого агрегата (рис. 5.5), наследующего макроскопические текстурные особенности исходной породы и состоящего преимущественно из клинопироксенов ряда диопсид-эссенеит с включениями магматического (реликтового) и новообразованного основного плагиоклаза. В сколах вулканических бомб, сложенных базальтом высокой степени пористости, подобные изменения иногда прослеживаются на расстояние до 10–12 см от поверхности, а в образцах с исходной массивной текстурой (которые, впрочем, достаточно редки) – на глубину не более 3 мм.

В незамещенном базальте, в различном количестве присутствующем среди новообразованного агрегата, вся стекловатая матрица раскристаллизована в тонкое сростание мельчайших кристаллов диопсида и плагиоклаза  $An_{53-55}$ , т.е. более кислого по сравнению с микролитами (рис. 5.6-а).



*Рис. 5.5. Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты, наблюдаемые в сколах вулканических бомб.*

Изучение полированных срезов с помощью сканирующего электронного микроскопа позволило выделить в процессе метасоматического изменения базальта несколько условных стадий. На начальной стадии порода представляет собой агрегат в небольшой степени корродированных кристаллов магматического лабрадора с идиоморфными и ксеноморфными выделениями клинопироксена в интерстициях (рис. 5.6-а,б,д); идиоморфные зёрна по составу (см. ниже) соответствуют первичному магматическому, а ксеноморфные – новообразованному пироксену, иногда с реликтами магматического. Клинопироксеном в первую очередь вытесняется мелкий поздний плагиоклаз  $An_{53-55}$  и замещаются края более крупных ранних микролитов  $An_{60-70}$ . Постепенно кристаллы лабрадора теряют идиоморфные очертания, а внутри них возникают мельчайшие (размером несколько микрон) каверны и вкрапления неправильной формы, по химическому составу соответствующие диопсиду, площадь которых постепенно увеличивается, так что исходный кристалл «съедается» клинопироксеном как снаружи, так и изнутри (рис. 5.6-в,г): по-видимому, диопсид появляется в кавернах и затем разрастается за счет плагиоклаза. Кроме того, местами лабрадор замещается анортитом  $An_{90-98}$ . В одном и том же кристалле могут наблюдаться оба типа замещения (рис. 5.6-в,г).

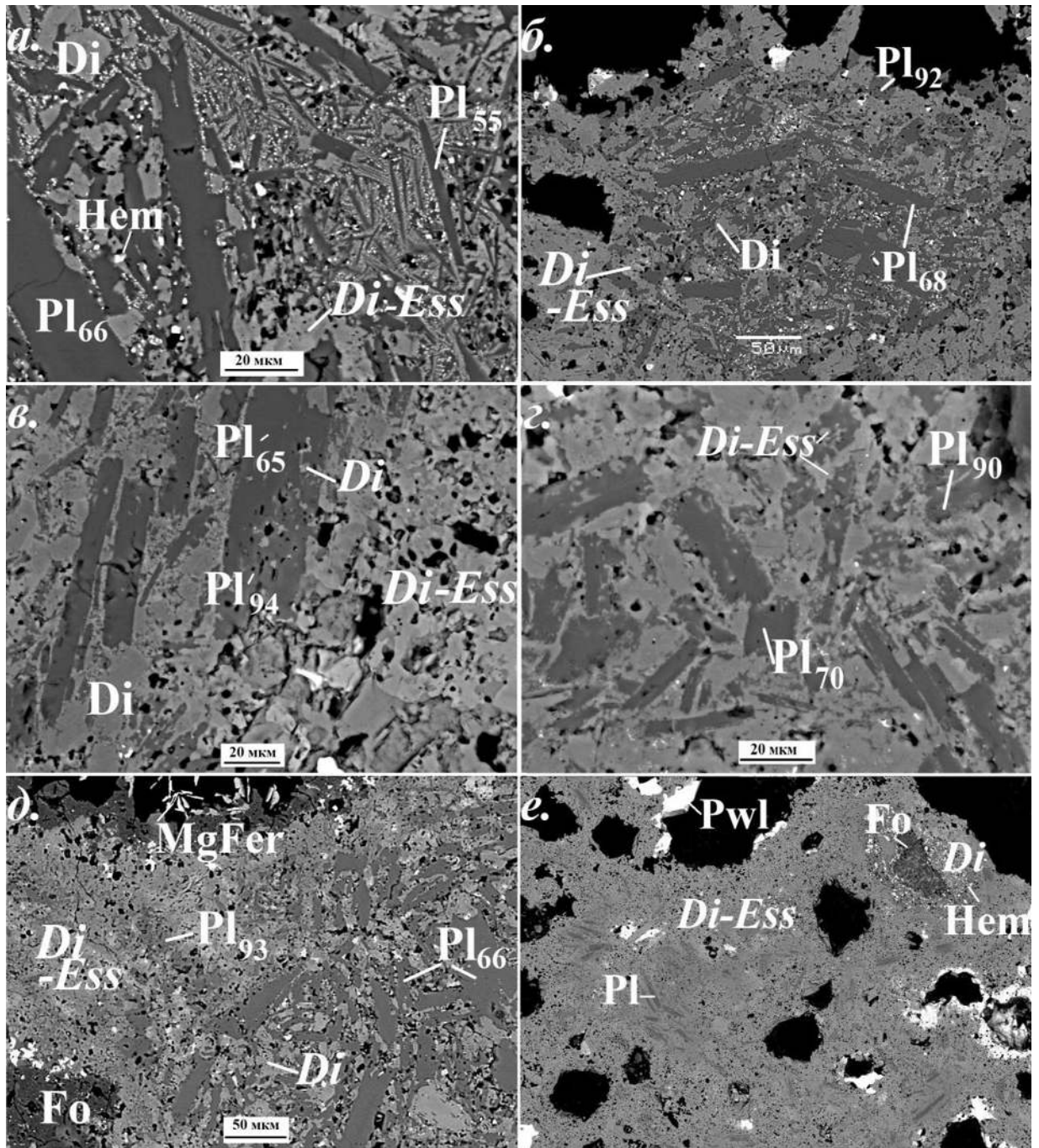


Рис. 5.6. Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты: а) начальная стадия замещения: стекловатая матрица, раскристаллизованная в тесное срастание диопсида и плагиоклаза  $An_{55}$ , начинающая замещаться клинопироксеном ряда диопсид-эссенеит; б) участок породы, состоящий из слабо измененных кристаллов магматического плагиоклаза с выделениями магматического и метасоматического клинопироксена в интерстициях, окруженный агрегатом новообразованного клинопироксена ряда диопсид-эссенеит с включениями плагиоклаза  $An_{92}$ ; в) кристалл магматического лабрадора  $An_{65}$ , частично замещенный анортитом  $An_{94}$  и диопсидом; г) кристаллы магматического лабрадора, частично замещенные диопсидом и/или анортитом; д) разные стадии замещения породы под инкрустациями форстерита и магнезиоферрита; е) конечная стадия замещения породы под инкрустациями повеллита (в правом углу – вкрапленник оливина, частично замещенный агрегатом диопсида и гематита). Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

На заключительной стадии апобазальтовой агрегат состоит в основном только из клинопироксена (рис. 5.6-д,е). Реликты магматического плагиоклаза практически отсутствуют; доля новообразованного анортита тоже мала (иногда его нет вовсе) – по-видимому, его тоже в конце концов замещает клинопироксен.

Акцессорные оксиды железа в новообразованном агрегате почти отсутствуют либо представлены единичными зёрнами гематита или магнезиоферрита размером до 20 мкм, тогда как в реликтах микролитовой матрицы (и иногда вокруг кристаллов плагиоклаза) наблюдается равномерно рассеянная мельчайшая вкрапленность гематита (рис. 5.6-а,б,д).

Изредка среди продуктов замещения базальтовой матрицы присутствует куспидин. Его мелкие (не более 20 мкм, чаще первые микроны) ксеноморфные выделения, достаточно редкие и неравномерно рассеянные, отмечены в агрегате метасоматического клинопироксена только в одном образце с инкрустациями волластонита и повеллита (рис. 5.7). Там же наблюдалось замещение этим минералом магматического вкрапленника маложелезистого диопсида (рис. 5.7-б).

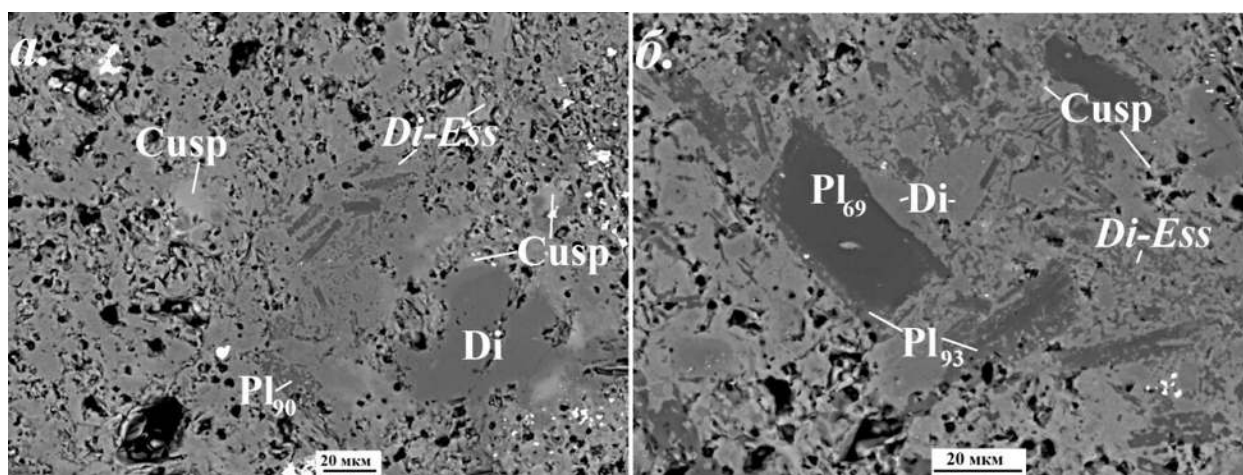


Рис. 5.7. Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты с куспидином: а) куспидин, развитый по краям «изъеденного» вкрапленника магматического диопсида, и его мелкие выделения в апобазальтовом агрегате клинопироксенов ряда диопсид-эссенеит с остатками анортита, заместившего лабрадор; б) мельчайшие выделения куспидина среди апобазальтового агрегата. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Объемное соотношение между остатками базальта и новообразованным пироксеновым агрегатом, как и следует ожидать, меняется внутри образцов по мере удаления от поверхности, подвергающейся воздействию газовых струй, и в зависимости от степени пористости замещаемого базальта. При этом в поверхностных частях кусков шлака и бомб (обычно не со всех сторон) возникают зоны мощностью до нескольких миллиметров, где реликты исходной породы представлены лишь сильно «изъеденными»

фрагментами кристаллов лабрадора; далее же внутрь такие участки наблюдаются преимущественно вокруг пор, и толщина их уменьшается до сотых долей миллиметра, а доля незамещенного базальта возрастает.

### ***Особенности химического состава минералов***

По химическому составу новообразованный клинопироксен отличается от диопсид-авгита из неизмененного базальта прежде всего повышенным содержанием трёхвалентных катионов – Al (до 0.98 а.ф.) и Fe<sup>3+</sup> (до 0.47 а.ф.) (табл. 5.8). Алюминий входит как в тетраэдрическую (T), так и в октаэдрическую (M1) позиции: наибольшая его отмеченная концентрация в позиции T составила 0.74 а.ф., в позиции M1 – 0.26 а.ф. Содержание Na при этом весьма мало – не более 0.08 а.ф.; в большинстве случаев он не фиксируется электронно-зондовым методом. Таким образом, Al и Fe<sup>3+</sup> находятся в метасоматическом клинопироксене преимущественно в виде миналов кушироита CaAl[AlSiO<sub>6</sub>] и эссенеита CaFe<sup>3+</sup>[AlSiO<sub>6</sub>]. Концентрация этих компонентов варьирует в достаточно широких пределах. Часть полученных составов соответствует диопсиду, но обычен здесь и клинопироксен, в котором суммарное содержание миналов CaAl[AlSiO<sub>6</sub>] и CaFe<sup>3+</sup>[AlSiO<sub>6</sub>] превышает содержание минала диопсида CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (рис. 5.8-а, б).

Как показывает расчёт формул по катионному методу, достаточно часто в этом метасоматическом клинопироксене наряду с трёхвалентным железом в разных количествах может присутствовать и Fe<sup>2+</sup> (табл. 5.8, рис. 5.8-в). Для диопсида, инкрустирующего поверхности пор, всё железо рассчитывается исключительно в форме Fe<sup>3+</sup>, что хорошо согласуется с данными работ (Щипалкина, 2020; Shchipalkina et al., 2020b). На диаграммах (рис. 5.8) видно, что некоторое число анализов по соотношению между Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, а также по концентрации и распределению Al попадает в область диопсид-авгита из неизмененного базальта – они соответствуют реликтам магматических микролитов, которые на РЭМ-изображениях иногда можно отличить по правильной форме выделений и контрасту. Весьма типична для новообразованного клинопироксена примесь Ti, достигающая 0.10 а.ф.

В анортите, замещающем магматический лабрадор, доля минала Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] составляет 90–98 % (табл. 5.8). Присутствие значимых количеств примесных компонентов (кроме железа – до 0.06 а.ф. Fe<sup>3+</sup>) для него нехарактерно.

Химический состав куспидина таков (мас. %): 59.35 CaO, 0.31 MgO, 0.40 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31.89 SiO<sub>2</sub>, 10.20 F<sub>2</sub>, а его эмпирическая формула, рассчитанная на сумму катионов, равную 6, имеет вид Ca<sub>3.95</sub>Mg<sub>0.03</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.02</sub>Si<sub>2.00</sub>O<sub>7.00</sub>F<sub>2.02</sub>.

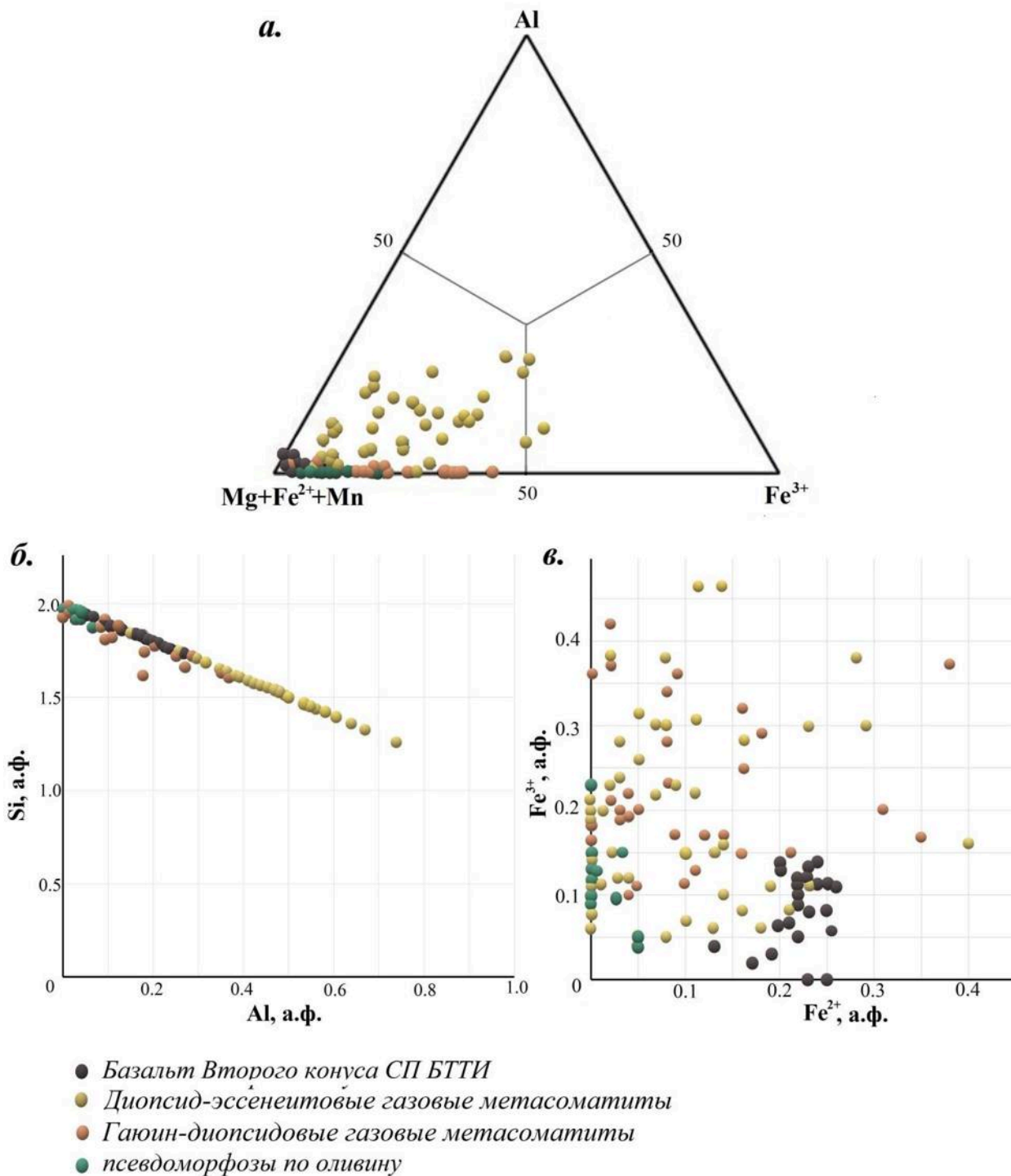


Рис. 5.8. Соотношения между: а)  $Mg+Fe^{2+}+Mn$ ,  $Al$  и  $Fe^{3+}$  в позициях  $M$ ; б)  $Si$  и  $Al$  в тетраэдрической позиции; в)  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  для клинопироксенов из базальтов Второго конуса СП БТТИ, из диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов, развитых по основной массе базальта, а также из псевдоморфоз по оливину.

Таблица 5.8. Представительные анализы клинопироксенов и анортита из диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов

	Клинопироксен											Анортит, замещающий кристаллы магматического лабрадора					
	Магматический (реликты)		Метасоматический														
	API-27-2_04	API-27-2_12	API-9-2_08	API-9-2_05	API-9-09	API-28_08	API-28_07	API-27-1_08	API-28_10	API-27-1_11	API-27-1-05	API-27-2_15	API-9_03	API-27-2_03			
	мас. %											мас. %					
Na <sub>2</sub> O	0.31	0.50	0.26									Na <sub>2</sub> O	0.74	0.62	0.36		
MgO	12.48	5.85	14.98	12.56	10.48	6.83	7.16	5.30	4.93	4.89	4.78	K <sub>2</sub> O	0.06				
CaO	21.11	21.85	25.68	25.49	24.27	23.79	24.27	23.22	23.38	23.81	23.70	CaO	17.97	18.54	19.17		
MnO	0.40	2.35				0.54	0.37	0.94				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.54	35.36	37.05		
FeO	6.68	12.45				0.50	3.85	1.65	4.77	3.59	2.52	2.25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.64	1.25	1.45	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.72	5.99	7.63	13.91	11.57	14.14	15.98	15.82	15.94	19.56	21.44	SiO <sub>2</sub>	43.49	42.96	43.99		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15												TiO <sub>2</sub>	0.05			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.80	5.56	2.29	3.34	8.00	10.77	11.13	11.00	15.96	12.84	10.41	<b>Сумма</b>	<b>99.38</b>	<b>98.87</b>	<b>102.02</b>		
SiO <sub>2</sub>	47.20	45.87	48.72	44.39	41.57	37.94	37.32	35.49	34.83	35.03	32.29	Формула в расчете на 8 атомов O					
TiO <sub>2</sub>	1.61	0.76	0.79	1.11	1.90	1.88	1.33	2.94	0.70	0.15	3.42	Na	0.07	0.06	0.03		
<b>Сумма</b>	<b>100.46</b>	<b>101.18</b>	<b>100.09</b>	<b>100.80</b>	<b>98.55</b>	<b>99.76</b>	<b>99.21</b>	<b>99.67</b>	<b>99.33</b>	<b>99.09</b>	<b>98.75</b>	K	0.00				
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4																	
Na	0.02	0.04	0.02									Ca	0.90	0.93	0.93		
Ca	0.84	0.91	1.00	0.99	0.99	0.98	1.00	0.97	0.99	0.99	0.99	$\sum A$	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.96</b>		
Mg	0.69	0.34	0.81	0.68	0.59	0.39	0.41	0.31	0.29	0.28	0.28	Al	1.95	1.96	1.98		
Mn	0.01	0.08				0.02	0.01	0.03				0.01	0.02	Fe <sup>3+</sup>	0.06	0.04	0.05
Fe <sup>2+</sup>	0.21	0.40				0.02	0.12	0.05	0.16	0.12	0.08	0.07	Si	2.03	2.02	2.00	
Al	0.10	0.05	0.11	0.21	0.10	0.11	0.17	0.12	0.11	0.26	0.24	Ti	0.00				
Cr <sup>3+</sup>	0.00												$\sum T$	<b>4.04</b>	<b>4.02</b>	<b>4.03</b>	
Fe <sup>3+</sup>	0.08	0.16	0.06	0.09	0.23	0.31	0.32	0.32	0.47	0.38	0.30	An	93	94	97		
Ti	0.05	0.02	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.09	0.02	0.00	0.10						
$\sum M2, M1$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>						
Si	1.76	1.78	1.78	1.61	1.58	1.47	1.44	1.39	1.37	1.36	1.26						
Al	0.24	0.22	0.22	0.39	0.42	0.53	0.56	0.61	0.63	0.64	0.74						
$\sum T$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>						

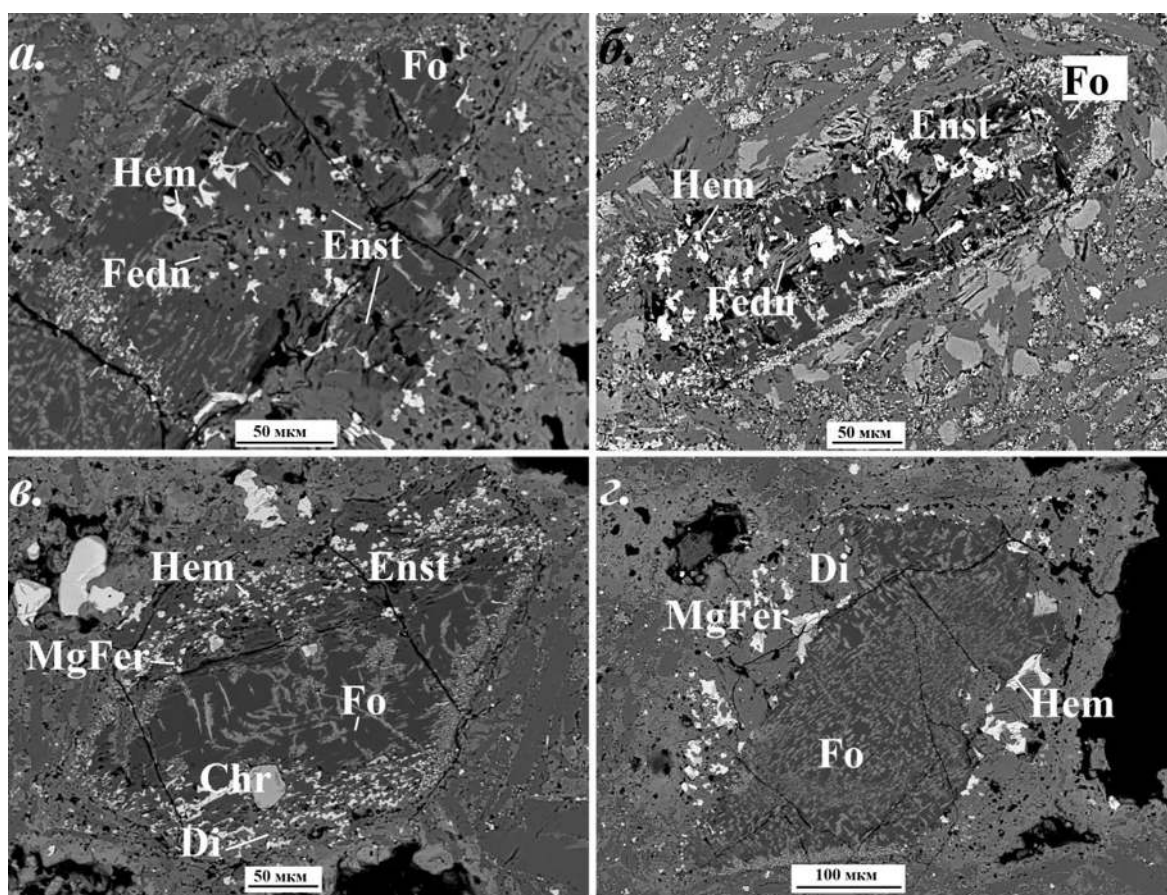
Для пироксенов:  $\sum M1 = Mg+Mn+Fe^{2+}+Fe^{3+}+Al+Cr+Ti$ ;  $\sum M2 = Na+Ca$ ;  $\sum T = Si+Al$ ;

Для плагиоклаза:  $\sum A = Na+K+Ca$ ;  $\sum T = Al+Si+Fe^{3+}+Ti$ ; An – содержание анортитового компонента Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], мол. %



### *Продукты метасоматического изменения оливина*

В пределах метасоматически измененных участков породы по кристаллам оливина, в т.ч. претерпевшим окислительный распад, образуются полные или частичные псевдоморфозы энстатита с вкраплениями гематита и магнезиоферрита размером от первых микрон до 20–30 мкм (рис. 5.9-а-в). По некоторым кристаллам совместно с энстатитом развивается амфибол – фторэденит (рис. 5.9-а,б); размеры его выделений составляют 20–50 мкм. Кроме того, краевые части кристаллов могут быть замещены диопсидом; иногда встречаются псевдоморфозы (как правило, частичные), образованные только им и гематитом / магнезиоферритом, без других силикатов (рис. 5.9-г). Граница между форстеритом и развивающимися по нему фазами на РЭМ-изображениях обычно представляет собой систему мелких каверн.



*Рис. 5.9. Псевдоморфозы по кристаллам оливина среди диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов: а–б) частичные псевдоморфозы энстатита и фторэденита с вкраплениями гематита по кристаллам оливина с признаками интенсивно проявленного окислительного распада; в) кристалл оливина с признаками отчетливо выраженного окислительного распада и с включениями хромита, замещенный по краям энстатитом и диопсидом с включениями гематита и магнезиоферрита; г) кристалл оливина с признаками отчетливо выраженного окислительного распада, замещенный по краям диопсидом с включениями гематита и магнезиоферрита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.*

Диопсид, развивающийся по кристаллам оливина, отличается низкой концентрацией алюминия (не выше 0.07 а.ф. Al), который входит только в позицию *T* (табл. 5.9). Железо в его составе рассчитывается преимущественно как Fe<sup>3+</sup>, иногда присутствует Fe<sup>2+</sup>; суммарное количество составляет 0.06–0.23 а.ф. Содержание Ti не превышает 0.02 а.ф. Представительные анализы энстатита и амфибола из псевдоморфоз по кристаллам оливина приведены в таблице 5.9. Энстатит из псевдоморфоз по оливины содержит примеси Ca, Al (до 0.08 а.ф. каждого), Fe (до 0.06 а.ф. Fe<sup>3+</sup>), иногда Na и Mn (до 0.02 а.ф.). Для фторэденита типично присутствие примесей Fe (0.35–0.53 а.ф. Fe<sup>3+</sup>), K (0.11–0.14 а.ф.), Mn (до 0.03 а.ф.), Ti (до 0.03 а.ф.).

Таблица 5.9. Представительные анализы амфибола и пироксенов из псевдоморфоз по оливины

	Фторэденит				Энстатит		Диопсид	
	AP1-27- 1-15	AP1-27- 1-16	AP-27- 2_08		AP1- 9_02	AI-27- 1_17	AP1-27- 2_09	AP1- 23_01
Na <sub>2</sub> O	2.32	2.17	2.24	Na <sub>2</sub> O		0.22		0.71
K <sub>2</sub> O	0.65	0.77	0.74	MgO	37.38	35.52	17.09	16.67
CaO	12.22	12.33	12.20	CaO	0.81	2.35	24.66	23.02
MgO	21.64	22.33	22.70	MnO	0.49	0.61	0.60	0.68
MnO	0.19	0.16	0.25	FeO		0.81	1.80	1.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.67	7.25	6.12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11	1.90	0.84	1.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.33	4.16	3.36	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08	2.35	1.91	3.45
SiO <sub>2</sub>	47.44	48.45	49.59	SiO <sub>2</sub>	56.39	57.56	53.93	53.70
TiO <sub>2</sub>	0.34	0.16	0.19	TiO <sub>2</sub>				0.20
F	3.95	4.12	4.21	<b>Сумма</b>	<b>98.26</b>	<b>101.32</b>	<b>100.83</b>	<b>100.59</b>
Cl	0.11	0.16	0.10					
O =	-1.69	-1.78	-1.79					
(F,Cl) <sub>2</sub>								
<b>Сумма</b>	<b>101.17</b>	<b>100.30</b>	<b>99.90</b>					
	Формула в расчете на T+C=13							
K	0.11	0.14	0.13	Na		0.01		0.05
Na	0.42	0.41	0.42	Ca	0.03	0.08	0.96	0.90
$\Sigma A$	<b>0.53</b>	<b>0.55</b>	<b>0.55</b>	Mg	1.92	1.79	0.92	0.90
Na	0.20	0.17	0.18	Mn		0.02	0.02	0.02
Ca	1.80	1.83	1.82	Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.02	0.05	0.03
$\Sigma B$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	Al		0.02		
Mg	4.45	4.62	4.70	Fe <sup>3+</sup>	0.04	0.06	0.05	0.09
Mn <sup>2+</sup>	0.02	0.02	0.03	Ti				0.01
Fe <sup>3+</sup>	0.50	0.34	0.24	$\Sigma(M2, M1)$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
Ti	0.03	0.02	0.02	Si	1.94	1.94	1.96	1.95
$\Sigma C$	<b>5.00</b>	<b>5.00</b>	<b>4.99</b>	Al	0.05	0.06	0.04	0.05
Al	1.41	1.19	1.00	Fe <sup>3+</sup>	0.01			
Fe <sup>3+</sup>	0.05	0.09	0.11	$\Sigma T$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
Si	6.54	6.72	6.89					
$\Sigma T$	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>	<b>8.00</b>					
F	1.72	1.81	1.85					
Cl	0.03	0.04	0.02					

Для пироксенов  $\Sigma(M1, M2) = Na + Ca + Mg + Mn + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Al + Ti$ ;  $\Sigma T = Si + Al$ ;

Для амфибола  $\Sigma A = K + {}^A Na$ ,  $\Sigma B = {}^B Na + Ca$ ,  $\Sigma C = Mg + Mn + {}^C Fe^{3+} + Ti$ ,  $\Sigma T = Al + {}^T Fe^{3+} + Si$

### 5.3.2 Минералогия инкрустаций, пространственно приуроченных к диопсид-эссенеитовым газовым метасоматитам

Отметим сразу, что в разделах, посвященных инкрустациям, мы не будем (за некоторым исключением) детально останавливаться на особенностях химического состава и морфологии минералов: в большинстве своем они охарактеризованы в более ранних работах, посвященных эксгаляциям фумарол Толбачика (Rekov et al., 2018a; Кошлякова, 2019; Щипалкина, 2020; Shchipalkina et al., 2020a,b,c; Сандалов и др., 2020, 2021 и ряд других, на которые будем ссылаться). Здесь же постараемся описать разные типы минеральных ассоциаций в общем виде, основываясь на собственных наблюдениях, выполненных при подготовке работы.

Инкрустации, связанные с диопсид-эссенеитовыми газовыми метасоматитами, представлены несколькими типами.

#### *Пироксен-гематитовая ассоциация*

Наиболее простые по минеральному составу инкрустации состоят в основном из клинопироксенов серии диопсид-эссенеит и гематита с подчиненным количеством ангидрита и минералов группы апатита.

Пироксеновые корочки образованы хорошо оформленными призматическими кристаллами величиной до 1 мм (рис. 5.10), подложкой для которых почти всегда служит апобазальтовый агрегат; реже наблюдается нарастание диопсида (или эссенеита) на гематит и ангидрит.

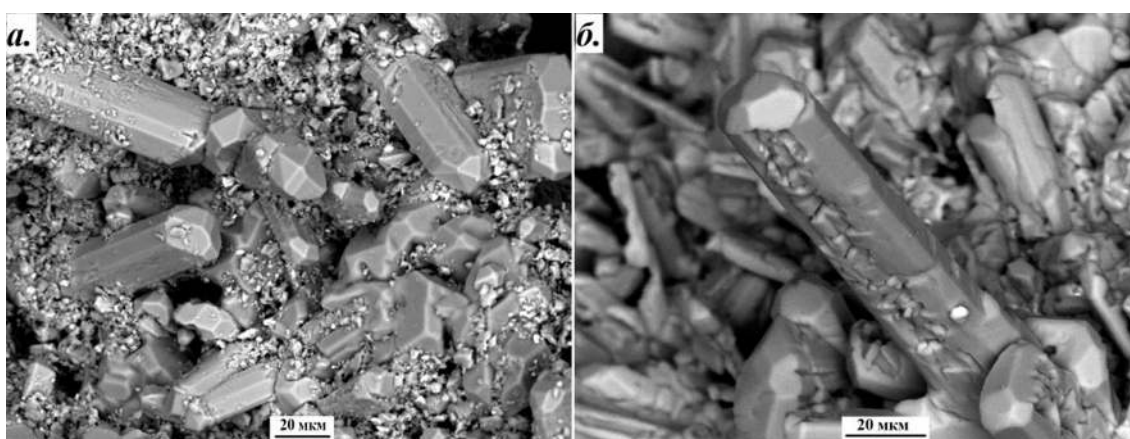


Рис. 5.10. Кристаллы диопсида, образующие корочку на метасоматическом агрегате (более яркая фаза на рис. а – ангидрит). РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В срезах провести четкую границу между апобазальтовым агрегатом последней стадии замещения и коркой, кристаллизовавшейся из газовой фазы, достаточно трудно. Как и метасоматический, диопсид из инкрустаций по химическому составу

характеризуется весьма малым содержанием Na (табл. 5.10). Все железо в нем рассчитывается как Fe<sup>3+</sup>; концентрация этого элемента изменчива, с чем связана нередко проявленная в кристаллах осциляционная зональность. Подробно кристаллохимические особенности клинопироксенов из инкрустаций рассмотрены в работе (Щипалкина, 2020).

Скопления гематита чаще всего состоят из изометричных или гексагонально-призматических кристаллов размером от 0.п до 2 мм, относящихся к нескольким зарождениям и нарастающих на корки диопсида.

Таблица 5.10. Представительные анализы пироксенов из инкрустаций, связанных с диопсид-эссенеитовыми (1-4) и гаюин-диопсидовыми (5-9) газовыми метасоматитами

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	API-9- 2_18	API- 25_03	API- 25_04	API- 25_07	API- 30_07	API- 29_17	ТОЛЬ 6615- 31_18	API- 1_19	API- 11_25
	мас. %								
Na <sub>2</sub> O		0.10			0.72	1.39		2.08	1.17
MgO	14.98	12.99	11.20	6.49	16.74	12.92	11.14	15.60	10.61
CaO	25.68	24.33	24.75	23.95	23.27	21.93	24.95	21.32	21.86
MnO		0.10	0.29	0.20	0.65	0.30	0.26	0.94	0.22
FeO									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.80	9.80	10.79	18.32	1.10	7.15	10.85	0.52	7.37
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29	5.03	8.20	16.05	4.90	7.25	9.20	2.64	8.60
SiO <sub>2</sub>	48.72	45.44	42.94	34.48	53.12	45.73	43.25	53.83	40.79
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.12	0.69	0.99	0.17	2.84	0.49	0.29	0.46
SnO <sub>2</sub>								2.39	7.12
<b>Сумма</b>	<b>99.95</b>	<b>98.03</b>	<b>99.06</b>	<b>100.48</b>	<b>100.67</b>	<b>99.51</b>	<b>100.32</b>	<b>100.29</b>	<b>98.20</b>
	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4								
Na		0.01			0.05	0.10		0.15	0.09
Ca	1.00	0.98	1.01	0.98	0.91	0.88	1.00	0.86	0.93
Mg	0.82	0.73	0.63	0.37	0.91	0.72	0.62	0.84	0.63
Mn	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01
Fe <sup>2+</sup>									
Al	0.12	0.14	0.10	0.15		0.01	0.10		
Cr <sup>3+</sup>									
Fe <sup>3+</sup>	0.06	0.14	0.23	0.46	0.11	0.18	0.26	0.07	0.22
Ti	0.02	0.00	0.02	0.03	0.00	0.08	0.01	0.01	0.01
Sn								0.04	0.11
<b>Σ(M2, M1)</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
Si	1.78	1.71	1.62	1.32	1.93	1.71	1.62	1.98	1.62
Al	0.22	0.29	0.38	0.68	0.05	0.29	0.38	0.02	0.34
Fe <sup>3+</sup>					0.02				0.04
<b>ΣT</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>

$$\Sigma(M1, M2) = Na + Ca + Mg + Mn + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Al + Ti; \Sigma T = Si + Al.$$

Ангидрит здесь, как правило, наблюдается в виде прерывистых маломощных (до 1 мм) бесцветных корочек, сложенных тонкопластинчатыми кристаллами. Они покрывают инкрустации диопсида и/или гематита. Встречаются минералы группы апатита, представленные в этой ассоциации As-содержащими фторапатитом и плинуситом Ca<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, а также обогащенным ванадием свабитом Ca<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, которые наблюдаются в виде бесцветных или зеленоватых призматических кристаллов размером не более 0.5 мм. Иногда они образуют ажурные корочки на диопсиде.

### *Кальцево-силикатная ассоциация с повеллитом*

В южной части фумаролы Арсенатной на глубине около 3 м обнаружены полости с инкрустациями, состоящими преимущественно из андрадита, волластонита и повеллита  $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$ . В подчиненном количестве здесь установлены и другие богатые кальцием минералы – анортит и члены серии фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ –свабит  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$  – плинусит  $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ .

Андрадит образует тонкие корочки или округлые гнездообразные скопления диаметром до 5 мм, состоящие из хорошо огранённых просвечивающих кристаллов величиной обычно 0.1–0.3 мм, иногда до 1 мм (рис. 5.11, 5.12-а,б), цвет которых варьирует от зеленовато-жёлтого до красновато-коричневого. Они нарастают непосредственно на пироксеновый апобазальтовый агрегат (редко – на гематит) и иногда заключают в себе выделения новообразованного анортита и фторапатита. В срезах кристаллов весьма часто наблюдается зональность, обусловленная изменением соотношений между миналами  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_3$  и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ . В «гнездах» иногда отмечается концентрическое распределение разных по составу гранатов: центральная часть обычно состоит из сростка густо окрашенных красно-коричневых кристаллов, наиболее богатых  $\text{Fe}^{3+}$ , вокруг которых формируется зона, сложенная зеленовато-жёлтыми кристаллами, обогащенными гроссуляровым миналом; по периферии «гнезда» развит светло-коричневый андрадит, в котором снова возрастает доля  $\text{Fe}^{3+}$ . Представительные анализы андрадита приведены в таблице 5.11.

Повеллит (W-содержащий) наблюдается в виде скоплений бесцветных или чуть желтоватых дипирамидальных кристаллов размером обычно <0.3 мм или зёрен неправильной формы. (рис. 5.11, 5.12-б-г). Он в основном покрывает свободные от гранатовых корок участки пироксенового агрегата, находясь в тесном срастании с волластонитом либо составляя практически мономинеральные скопления.

Волластонит местами весьма обилен. Он образует удлиненные светло-жёлтые призматические кристаллы длиной до 0.5 мм, нарастающие на апобазальтовый агрегат и слагающие обширные по площади корки совместно с повеллитом (рис. 5.11, 5.12-в). Этот силикат достаточно чист по химическому составу – зафиксированные примеси представлены только Mn и Fe (по 0.01 а.ф.). Рентгенографические данные позволяют отнести его к наиболее обычной для этого минерала триклинной модификации волластониту-1Т.

Гематит отмечается в виде мельчайших (< 0.1 мм) зёрен и таблитчатых кристаллов; как и в других ассоциациях, он представлен несколькими зарождениями и по отношению к гранатам может быть как ранним, так и поздним.

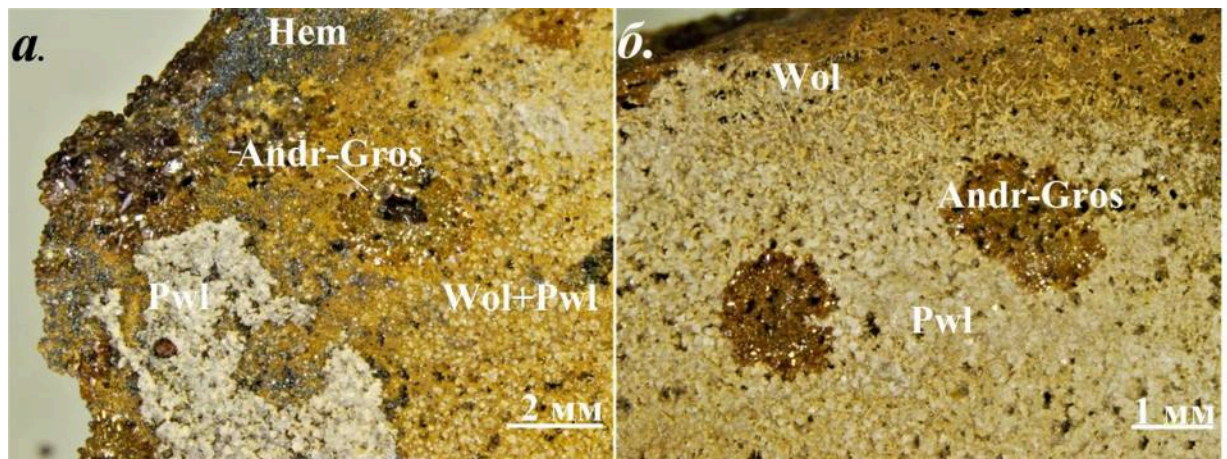


Рис. 5.11. Инкрустации, состоящие из скоплений желтоватого волластонита, находящегося в сростании с бесцветным повеллитом (в белых участках преобладает повеллит, в густо-жёлтых – волластонит), среди которых заключены зональные «гнезда» гранатов ряда андрадит-гроссуляр и выделения тонкозернистого гематита.

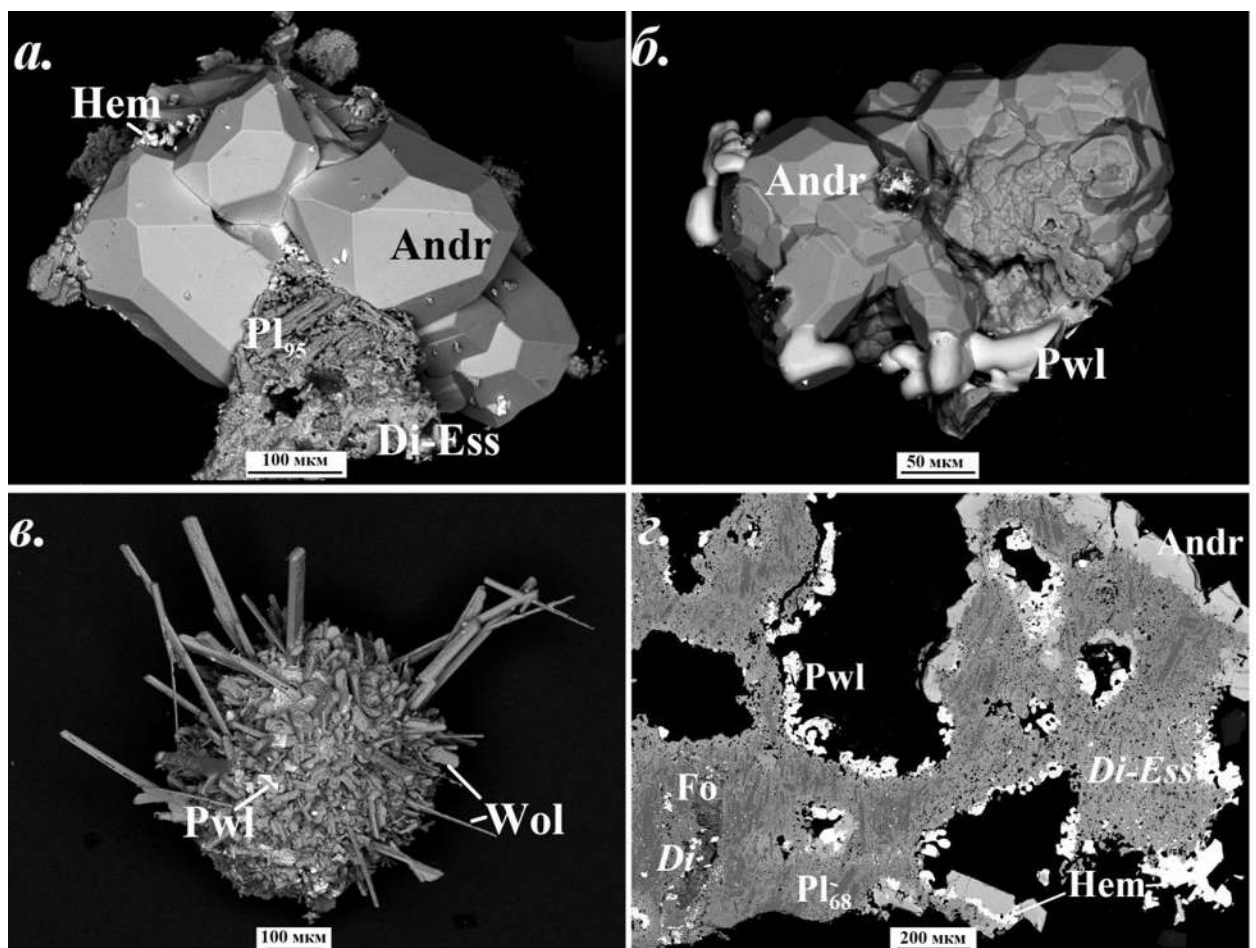


Рис. 5.12. а) Кристаллы андрадита и анортита, нарастающие на апобазальтовый клинопироксеновый агрегат; б) фрагмент андрадитового «гнезда» (рис. 5.11), обрастающего повеллитом; в) фрагмент повеллит-волластонитовой корки; г) полированный срез: корки андрадита, гематита и повеллита, покрывающие апобазальтовый клинопироксеновый агрегат разных стадий развития; в левой части – кристалл магматического оливина, частично замещенный диопсидом. РЭМ-изображения в отраженных электронах. г – полированный срез.

Таблица 5.11. Представительные анализы андрадита и волластонита

	Андрадит				Волластонит
	API-27_01	API-27_02	API-27/2_02	API-27_18	API-27_06
	мас. %				
CaO	33.47	32.68	32.85	33.37	47.57
MgO	0.24	0.44	0.23	0.22	
MnO		0.46	0.12		0.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.58	1.32	4.24	4.95	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.18	29.51	25.32	24.81	0.20
SiO <sub>2</sub>	36.39	34.48	35.45	36.51	52.67
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.19	0.60	0.74	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	1.01			
<b>Сумма</b>	<b>100.79</b>	<b>100.09</b>	<b>99.81</b>	<b>100.61</b>	<b>100.65</b>
	Формула в расчете на 12 атомов O				на 9 атомов O
Ca	2.92	2.95	2.94	2.92	2.93
Mg	0.03	0.06	0.03	0.03	
Mn <sup>2+</sup>		0.03	0.01		0.01
Al	0.50	0.09	0.38	0.46	
Fe <sup>3+</sup>	1.48	1.87	1.59	1.52	0.01
Ti	0.05	0.01	0.04	0.05	
$\Sigma(A,B)$	<b>4.98</b>	<b>5.01</b>	<b>4.99</b>	<b>4.98</b>	$\Sigma M$ <b>2.91</b>
Si	2.96	2.90	2.96	2.98	3.02
Al	0.03	0.04	0.04	0.02	
V	0.01	0.06			
$\Sigma T$	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	$\Sigma T$ <b>3.02</b>

Для граната  $\Sigma(A,B) = Ca+Mg+Mn+Al+Fe+Ti$ ,  $\Sigma T = Si+Al+V$ ,  
для волластонита  $\Sigma M = Ca+Mn+Fe$ .

#### Форстерит-магнезиоферрит-гематитовая ассоциация с анортитом

В некоторых полостях фумаролы встречены инкрустации иного минерального и химического состава. Ведущими в них, помимо гематита, являются магнезиальные фазы – форстерит, шпинель и магнезиоферрит (рис. 5.13); минералы же кальция, представленные диопсидом, анортитом и членами серии фторапатит–свабит, встречаются в подчиненном количестве.

По объему в этих инкрустациях преобладают магнезиоферрит и гематит. Магнезиоферрит образует зернистые скопления из индивидов неясной формы, в полированных срезах которых наблюдается решетка ламелл гематита (вероятно, результат распада высокотемпературного твердого раствора). На поверхности выделений магнезиоферрита эти ламеллы дорастают до пластинчатых полногранных кристаллов гематита, которые формируют решетчатые срастания (рис. 5.14-а). Магнезиоферрит-гематитовые агрегаты собраны в мелкие «почки» диаметром 1–3 мм, скопления которых составляют корку мощностью 0.3–1.5 см, покрывающую слой раннего форстерита на поверхности измененного шлака (рис. 5.13-а,б). Внутри пор в измененной породе магнезиоферрит и гематит встречаются в основном в виде единичных кристаллов

размером до 0.5 мм (магнезиоферрит обычно тоже включает ламелли гематита). Гематит, кроме того, образует в этих инкрустациях тончайшие просвечивающие красноватые чешуйки гексагональной формы величиной до 1.5 мм, нарастающие на поздний форстерит (рис. 5.13-в).

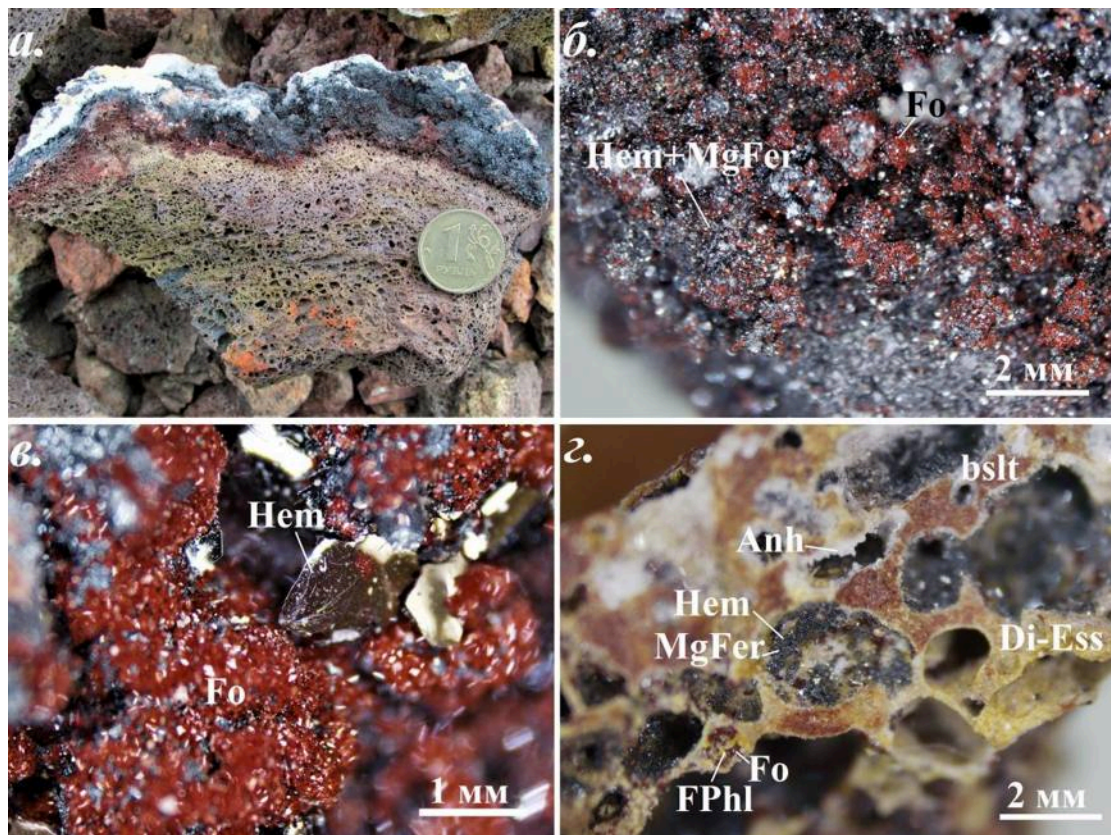


Рис. 5.13. Форстерит-магнезиоферрит-гематитовые инкрустации: а) скол вулканической бомбы, покрытой мощной оксидной коркой с выделениями красного форстерита и налетом более позднего ангидрита; б) агрегаты красного форстерита на магнезиоферрит-гематитовых «почках»; в) тонкие пластинки гематита среди форстерита; г) поры в апобазальтовом диопсид-эссенеитовом агрегате, инкрустированные гематитом, магнезиоферритом, форстеритом, ангидритом и фторфлогопитом.

Форстерит образует короткопризматические, иногда сдвойникованные, ярко-красные кристаллы величиной 10–100 мкм, относящиеся к нескольким зарождениям (рис. 5.13, 5.14). Ранний форстерит тонким слоем покрывает метасоматически измененный базальт (в т.ч. в порах) и служит подложкой для магнезиоферрит-гематитовых «почек», а поздний нарастает на последние. В порах под оксидной коркой эксгалационный форстерит встречается на глубину до 5 мм внутрь образца, а далее исчезает. По химическому составу (табл. 5.12) весь он почти чисто магнезиальный (Fo<sub>99-100</sub>), однако есть основания полагать, что изначально в кристаллизовавшийся из газовой фазы оливин входил фаялитовый минал: красная окраска кристаллов обусловлена тонкими



включениями гематита, которые очень напоминают структуры окислительного распада в магматическом оливине и, скорее всего, действительно возникли в результате явлений распада. Анализы с помощью расфокусированного зонда показали, что количество минала  $Fe_2[SiO_4]$  в этом оливине составляло около 6–7 %. Среди кристаллов поздних зарождений встречаются бесцветные экземпляры без оксидных включений; наблюдаются и зональные кристаллы, где внутренняя часть состоит из красного форстерита со структурами распада, а внешняя – из бесцветного «чистого» форстерита (рис. 5.14-з).

Таблица 5.12. Представительные анализы форстерита из инкрустаций разных типов

	MgFer+Hem+An			MgFer+Hem+Hau			Hau+Anh+Sv+Brz+...				
	API- 9_05	API- 9_13	API- 9/1_06*	API- 17_05	API- 17_04*	API- 10_01	API- 8_08	API- 2_12	API- 2_10	API- 2_06	API- 30_05
	мас. %										
CaO	0.06	0.08	0.13	0.08	0.17			0.16		0.09	
MgO	57.19	56.89	51.46	57.60	52.34	55.27	55.49	54.48	54.31	53.57	54.95
MnO	0.40	0.46	0.29	0.37	0.36	0.14	1.11	0.47	0.38	0.40	1.35
FeO		0.87	6.16	0.33	6.55	0.28	0.34	0.44	0.33	0.63	0.31
CuO	0.22	0.32		0.21		0.18			0.32		0.27
SiO <sub>2</sub>	42.67	39.06	41.06	42.46	41.90	39.69	41.88	38.66	37.52	36.63	41.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.21				0.92		0.54	0.68	0.73	0.34
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									0.18	0.29	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1.75				2.35	0.42	4.30	6.09	6.64	
<b>Сумма</b>	<b>100.54</b>	<b>99.63</b>	<b>99.10</b>	<b>101.05</b>	<b>101.32</b>	<b>98.83</b>	<b>99.24</b>	<b>99.05</b>	<b>99.81</b>	<b>98.98</b>	<b>98.38</b>
	Формула в расчете на 4 атома O										
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00		0.00	
Mg	1.99	2.03	1.87	2.00	1.86	1.97	1.97	1.95	1.94	1.94	1.97
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.02	0.01	0.01	0.01	0.03
Fe <sup>2+</sup>		0.02	0.13	0.01	0.13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu <sup>2+</sup>	0.00	0.01				0.00			0.01		
<b>∑M</b>	<b>2.00</b>	<b>2.07</b>	<b>2.00</b>	<b>2.02</b>	<b>2.00</b>	<b>1.98</b>	<b>2.00</b>	<b>1.97</b>	<b>1.97</b>	<b>1.96</b>	<b>2.00</b>
Si	1.00	0.93	1.00	0.99	1.00	0.95	1.00	0.93	0.90	0.89	0.99
P <sup>5+</sup>		0.00				0.02		0.01	0.01	0.02	0.01
V <sup>5+</sup>									0.00	0.00	
As <sup>5+</sup>		0.02				0.03	0.01	0.05	0.08	0.08	
<b>∑T</b>	<b>1.00</b>	<b>0.95</b>	<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>1.01</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>
<i>Fo</i>	100	99	94	100	93	100	100	99	99	99	100

\* Анализы расфокусированным электронным пучком («площадкой») по структурам распада в красном форстерите. *Fo* – содержание минала форстерита  $Mg_2[SiO_4]$ , мол. %.

$\sum M = Mg+Mn+Fe+Ca+Cu$ ;  $\sum T = Si+P+V+As$ . Все железо формально рассчитано как двухвалентное.

Поверхности пор совместно с форстеритом или вместо него покрывают призматические кристаллы (размером до 100 мкм) обогащенного эссенеитовым миналом диопсида; местами он обрастает выделения форстерита, что для других ассоциаций не характерно. В порах наблюдается и анортит, образующий таблитчатые кристаллы размером до 50 мкм и нарастающий на диопсид или форстерит (рис. 5.14-д).

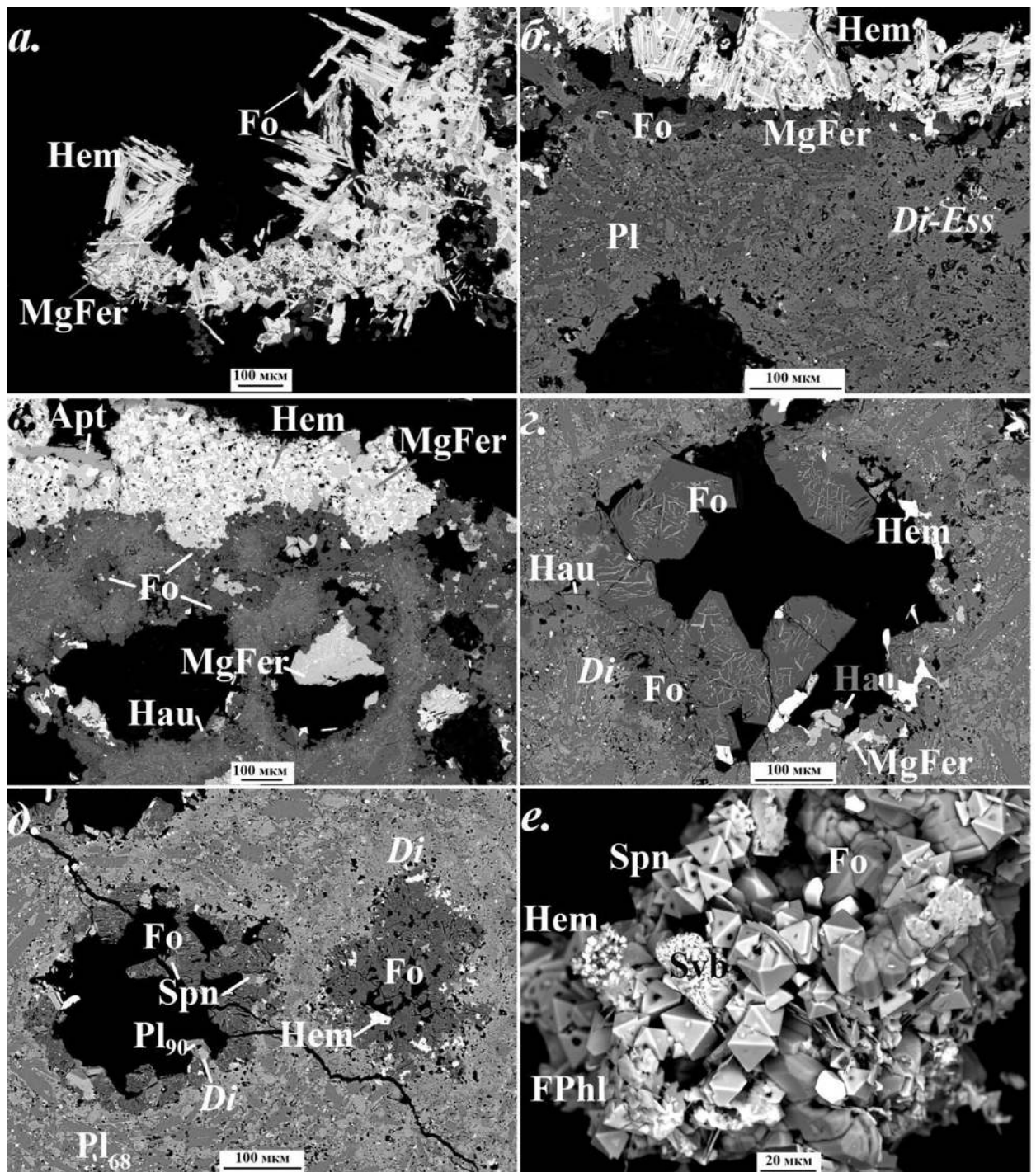


Рис. 5.14. Форстерит-магнезиоферрит-гематитовые инкрустации, связанные с диопсид-эссенеитовыми (а,б,д,е) и гаюин-диопсидовыми (в,з) газовыми метасоматитами: а) ламелли гематита в магнезиоферрите, достигающие на поверхности до полногранных кристаллов, с наростами позднего форстерита; б) слой форстерита на апобазальтовом агрегате, покрытый магнезиоферрит-гематитовой коркой; в) то же, для инкрустаций с гаюином (см. ниже); з) зональные кристаллы форстерита: с ламеллями лайхунитоподобной фазы и гематита в центре и «чистые» по краям; д) кристаллы форстерита, анортита и шпинели, инкрустирующие поры в апобазальтовом агрегате; е) корочка из кристаллов шпинели форстерита, гематита, свабита и фторфлогопита. а-д - полированные срезы. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Шпинель отмечается в виде мелких (10–30 мкм) хорошо образованных октаэдрических кристаллов с «ямками» в серединах граней (следствие реберного скелетного роста; рис. 5.14-е). В ядрах этих кристаллов, как видно в полированных срезах, обычно находятся зёрна гематита. Шпинель в изобилии инкрустирует поверхности пор в измененном шлаке, нарастая на ранний форстерит и иногда обрастая поздним. Существенных химических примесей в этой шпинели не зафиксировано. В тесном сростании со шпинелью в порах встречаются золотистые чешуйки (диаметром <0.5 мм) фторфлогопита (рис. 5.13-з, 5.14-е) – минерала, который более типичен для вышележащих зон разреза фумаролы. В некоторых образцах агрегаты шпинели, форстерита и фторфлогопита образуют мелкие (диаметром 1-2 мм) гнезда в магнезиоферрит-гематитовой корке.

В этой же ассоциации отмечены свабит и фторапатит в виде бесцветных призматических кристаллов величиной обычно не больше 1 мм, которые нарастают на магнезиоферрит-гематитовые агрегаты и нередко находятся в сростках со шпинелью и форстеритом. В небольшом количестве встречается бесцветный пластинчатый ангидрит, образующий тонкие (обычно до 2 мм толщиной) прерывистые корочки на магнезиоферрит-гематитовых агрегатах или инкрустирующий поры (рис. 5.14-а,з).

### **5.3.3 Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты**

#### ***Общая характеристика изменения основной массы базальта***

Данный тип изменений проявлен в тех же нижних частях разреза, что и описанный выше. Апобазальтовый агрегат здесь состоит в основном из диопсида и гаюина (рис. 5.15). Макроскопически гаюин-диопсидовые метасоматиты трудно отличить от клинопироксеновых; это можно сделать только при помощи бинокля.

В процессе замещения породы, как и в первом случае, в интерстициях микролитовой матрицы развивается диопсид, постепенно вытесняя магматические лабрадор и диопсид-авгит. Наряду с этим среди новообразованного диопсида появляются неправильной формы выделения гаюина, величина которых меняется от первых микрон на начальных этапах изменения породы до 50 мкм в существенно переработанных газом участках. Гаюин не образует отчетливых псевдоморфоз по кристаллам лабрадора, но часто наблюдается в виде кайм вокруг последних. Лабрадор частично замещается плагиоклазом более кислого состава – от андезина до олигоклаза (рис. 5.15-в-д). В гаюин-диопсидовых агрегатах, соответствующих конечным стадиям метасоматического изменения породы, такой плагиоклаз встречается преимущественно в виде небольших ксеноморфных включений в гаюине.

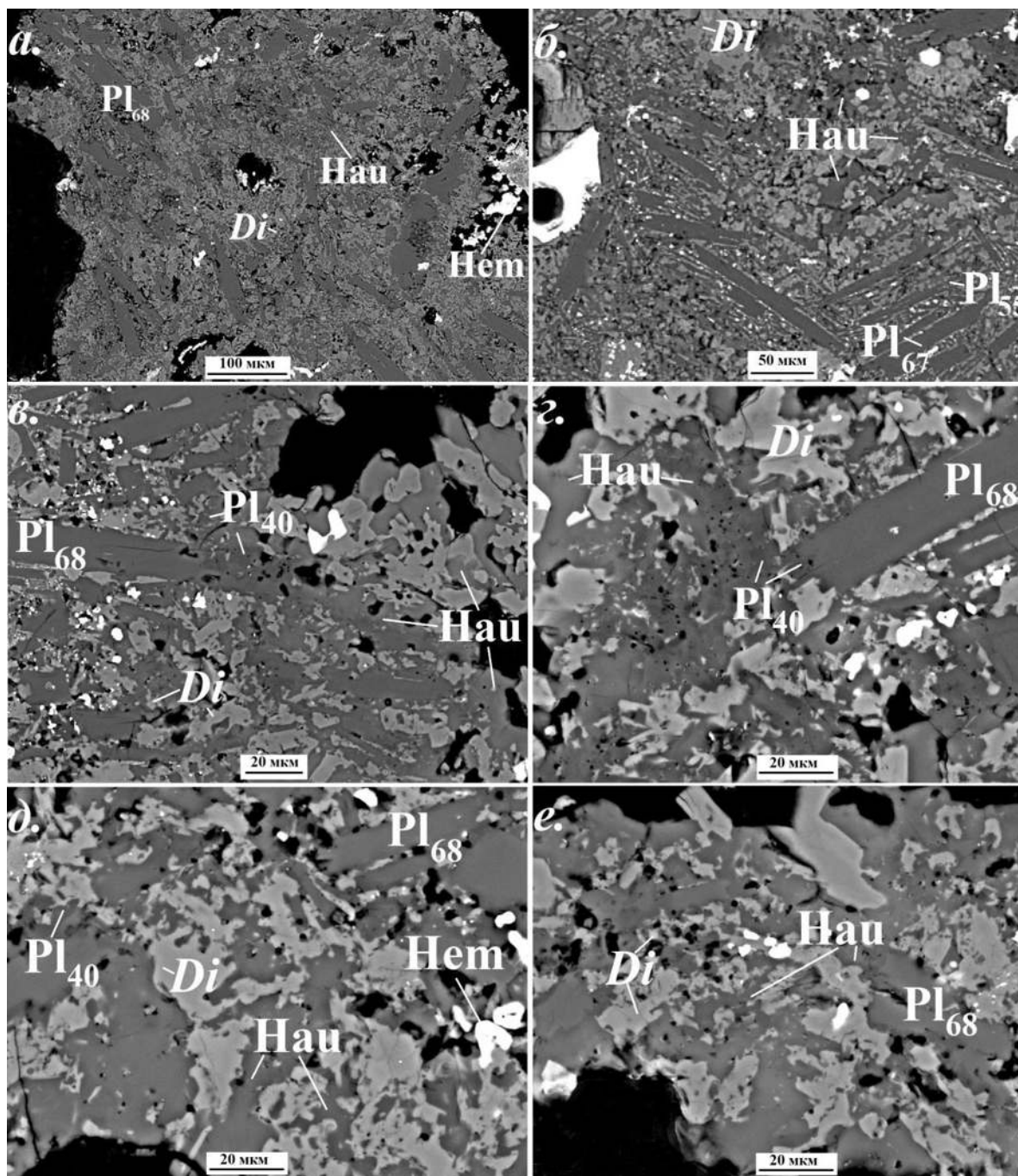


Рис. 5.15. Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты: а-б) гаюин-диопсидовый агрегат с реликтами магматического лабрадора; в) андезин, частично замещающий лабрадор среди гаюин-диопсидового агрегата; г) андезин, образующий каймы по краям кристаллов лабрадора и включения в гаюине; д-е) гаюин-диопсидовый агрегат, почти полностью заместивший микролитовую матрицу. «Яркие» фазы представлены гематитом. Различия в контрасте между выделениями гаюина связаны с разным содержанием молибдена. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

#### **Особенности химического состава минералов**

Диопсид, развитый по основной массе базальта, содержит до 0.42 а.ф.  $Fe^{3+}$  и до 0.37 а.ф. Al (рис. 5.8-а,б; табл. 5.13); последний входит в основном только в тетраэдрическую позицию. Концентрация Na в целом выше, чем в клинопироксенах из диопсид-

эссенейтовых метасоматитов, но не постоянна и меняется от 0.00 до 0.14 а.ф. Отмечаются примеси Ti (до 0.08 а.ф.), иногда – Sn (до 0.11 а.ф.). Как и в первом случае, в гаюин-диопсидовом агрегате встречаются реликты железистого магматического диопсида.

Таблица 5.13. Представительные анализы диопсида из гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов

	по микролитовой матрице						по оливину			
	API- 2_14	API- 11- 03_03	API- 11- 01_05	API- 8_02	API- 8_22	ТОЛБ 6615- 31_08	ТОЛБ 6615- 31_10	API- 1_10	API- 29_01	API- 3_01
	мас. %									
Na <sub>2</sub> O	0.97	0.54	0.43	1.39	1.83		0.49	1.49	1.08	1.25
MgO	13.04	13.68	10.61	12.92	9.06	11.15	12.68	16.21	18.81	17.28
CaO	22.56	23.15	21.86	21.93	20.61	24.96	24.63	21.92	21.01	21.28
MnO	0.55	0.45	0.22	0.30	0.64	0.26	0.14	0.91	0.94	0.93
FeO	3.56	1.01	3.50		0.54		0.66			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.24	4.05	7.37	7.14	5.94	10.82	7.73	1.41	0.49	0.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.70	6.62	5.68	7.25	17.11	8.16	5.20	5.47	4.00	4.25
SiO <sub>2</sub>	50.17	47.48	40.79	45.73	42.74	42.94	47.20	52.88	55.30	53.33
TiO <sub>2</sub>	0.86	0.26	0.46	2.84	1.29	0.60	0.91			0.20
SnO <sub>2</sub>		2.24	7.12							
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										0.90
<b>Сумма</b>	<b>99.65</b>	<b>99.48</b>	<b>98.04</b>	<b>99.50</b>	<b>99.76</b>	<b>98.89</b>	<b>99.64</b>	<b>100.29</b>	<b>101.63</b>	<b>98.82</b>
	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4									
Na	0.07	0.04	0.03	0.10	0.14		0.04	0.11	0.07	0.09
Ca	0.91	0.94	0.94	0.88	0.85	1.01	0.98	0.84	0.80	0.83
Mg	0.73	0.77	0.63	0.72	0.51	0.63	0.70	0.88	1.00	0.94
Mn	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.03	0.03	0.03
Fe <sup>2+</sup>	0.11	0.03	0.12		0.02		0.02			
Al	0.01			0.01		0.10	0.09			
Cr <sup>3+</sup>										
Fe <sup>3+</sup>	0.13	0.17	0.15	0.18	0.42	0.23	0.15	0.14	0.10	0.11
Ti	0.02	0.01	0.01	0.08	0.04	0.02	0.03			
Sn		0.03	0.11							
<b>Σ(M2, M1)</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
Si	1.87	1.80	1.63	1.71	1.65	1.62	1.75	1.93	1.97	1.95
Al	0.13	0.18	0.35	0.29	0.27	0.38	0.25	0.06	0.02	0.02
Fe <sup>3+</sup>		0.02	0.02		0.08			0.01	0.01	0.01
As										0.02
<b>ΣT</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>

$$\Sigma(M2, M1) = Na + Ca + Mg + Mn + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Al + Cr + Ti; \Sigma T = Si + Al + Fe^{3+} + As.$$

В новообразованном плагиоклазе, замещающем первичный лабрадор базальта, содержание минала Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] варьирует от 15 до 44 мол. % (табл. 5.14). Примесные компоненты в нем представлены только калием (до 0.07 а.ф. К), железом (до 0.06 а.ф. Fe<sup>3+</sup>) и титаном (< 0.01 а.ф. Ti).

Гаюин нередко относится к Мо-содержащей разновидности: наибольшая концентрация Мо в нем составила 0.32 а.ф. Количество хлора в этом минерале здесь очень мало; обычно он не фиксируется электронным зондом (табл. 5.14).

Таблица 5.14. Представительные анализы плагиоклазов и гаюина из гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов и гаюина из инкрустаций (ан. 7 – 8).

	Плагиоклаз				Гаюин							
					1	2	3	4	5	6	7	8
	API-8/1_1 7	API-11/2_03	API-10	API-26_03	API-3_10	API-11/4_03	API-29_10	API-11_3_12	API-8/1_03	API-8/1_19	ТОЛБ 6615-34_04	ТОЛБ 6615-34_11
Na <sub>2</sub> O	8.73	7.66	6.84	5.78	15.47	16.29	15.29	14.30	13.55	12.78	16.54	16.84
K <sub>2</sub> O	1.20	0.69	0.36	0.76	0.43	0.38	0.43	0.49	0.48	0.51	0.49	0.57
CaO	3.04	6.82	8.56	9.08	9.18	9.05	9.03	10.93	10.75	11.15	6.71	5.47
CuO		0.19										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.91	24.75	26.83	27.26	28.39	27.10	27.94	26.82	26.87	26.73	28.93	28.66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.10	0.54	0.45	1.79	0.46	0.68	0.74	0.60	0.72	0.83	0.60	0.69
SiO <sub>2</sub>	63.11	57.68	55.90	56.17	32.87	33.23	33.51	31.75	31.27	31.95	34.67	36.02
TiO <sub>2</sub>	0.13											
SO <sub>3</sub>					14.09	13.60	13.67	12.32	11.40	11.35	10.93	10.00
MoO <sub>3</sub>							1.01	3.32	3.65	4.13		
Cl									0.17	0.12	1.38	1.53
O=Cl <sub>2</sub>									-0.04	-0.03	-0.32	-0.36
<b>Сумма</b>	<b>99.22</b>	<b>98.33</b>	<b>98.94</b>	<b>100.84</b>	<b>100.90</b>	<b>100.33</b>	<b>101.62</b>	<b>100.52</b>	<b>98.82</b>	<b>99.52</b>	<b>99.93</b>	<b>99.43</b>
Формула в расчете на:												
	8 атомов O				$\Sigma T = 12$							
Na	0.76	0.68	0.60	0.50	5.40	5.77	5.31	5.21	4.97	4.64	5.56	5.57
K	0.07	0.04	0.02	0.04	0.10	0.09	0.10	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12
Ca	0.15	0.33	0.42	0.44	1.77	1.77	1.73	2.20	2.18	2.24	1.25	1.00
$\Sigma A$	<b>0.98</b>	<b>1.05</b>	<b>1.04</b>	<b>0.98</b>	<b>7.27</b>	<b>7.63</b>	<b>7.14</b>	<b>7.53</b>	<b>7.27</b>	<b>7.00</b>	<b>6.92</b>	<b>7.55</b>
Cu		0.01										
Al	1.15	1.33	1.44	1.44	6.02	5.84	5.90	5.95	5.99	5.90	5.91	5.76
Fe <sup>3+</sup>	0.04	0.02	0.02	0.06	0.06	0.09	0.10	0.08	0.10	0.12	0.08	0.09
Si	2.82	2.64	2.54	2.52	5.92	6.07	6.00	5.97	5.91	5.98	6.01	6.15
Ti	0.00											
$\Sigma T$	<b>4.02</b>	<b>3.99</b>	<b>4.00</b>	<b>4.02</b>	<b>12.00</b>	<b>12.00</b>	<b>12.00</b>	<b>12.00</b>	<b>12.00</b>	<b>12.00</b>	<b>12.00</b>	<b>12.00</b>
S <sup>6+</sup>					1.90	1.87	1.84	1.74	1.62	1.60	1.42	1.28
Mo <sup>6+</sup>							0.08	0.26	0.29	0.32		
Cl <sup>-</sup>									0.05	0.04	0.41	0.44
An	15	32	40	44								

$\Sigma A = Na+K+Ca$ ;  $\Sigma T = Al+Si+Fe^{3+}+Ti+Cu$ ; An – содержание минала анортита Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], мол. %

### Продукты метасоматического изменения оливина

По кристаллам оливина, в которых здесь интенсивно проявлен окислительный распад с образованием Fo<sub>97-99</sub>, возникают псевдоморфозы диопсида, нередко полные или практически полные, с многочисленными вкраплениями гематита и магнезиоферрита (рис. 5.16). Среди диопсида иногда встречаются включения (возможно, реликты) пироксена Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] размером обычно менее 10 мкм, иногда до 50 мкм (рис. 5.16-в); полиморфную модификацию этой энстатитоподобной фазы не удастся определить из-за малой величины выделений. Граница между диопсидом и замещаемым форстеритом извилистая, неровная, иногда выраженная системой небольших пустот; других силикатных фаз вдоль нее не отмечается. По химическому составу (табл. 5.13) диопсид аналогичен тому, который встречается в псевдоморфозах по оливину среди диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов.

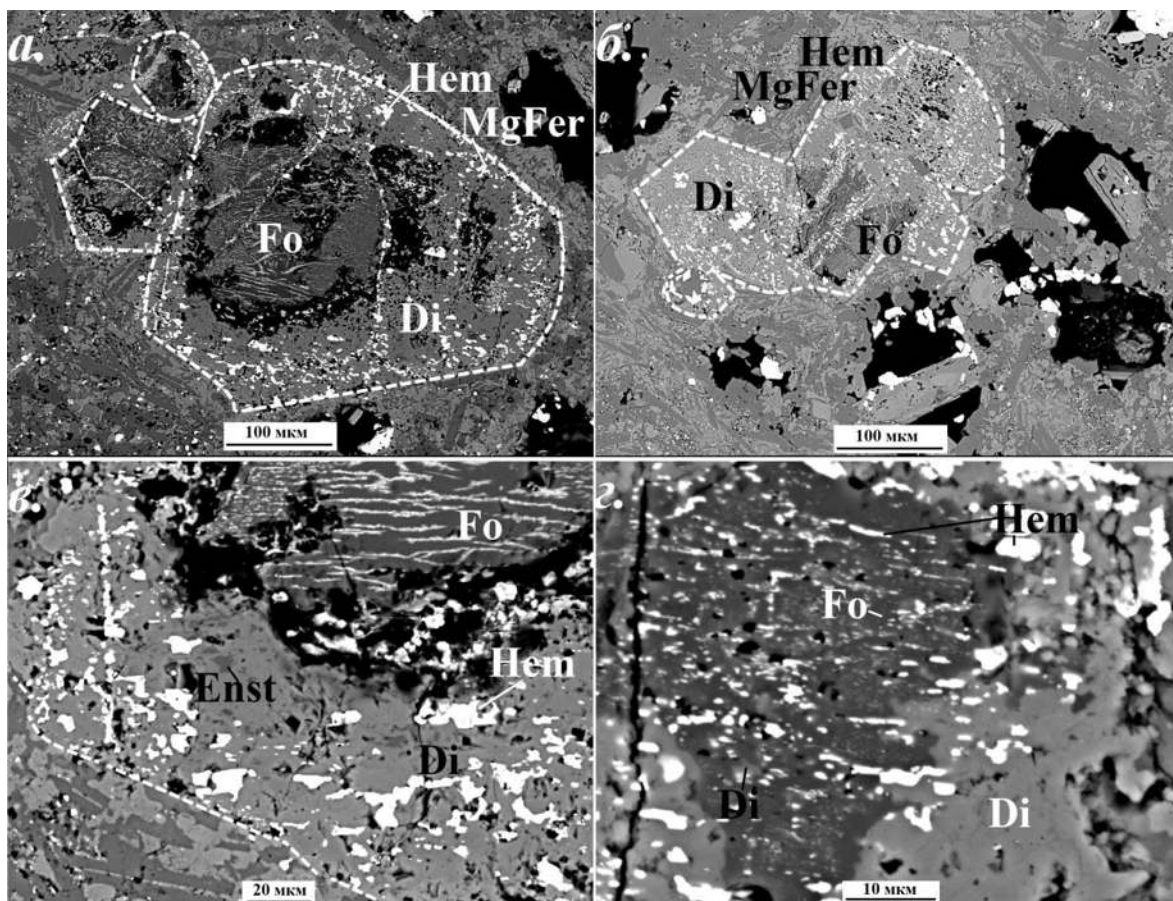


Рис. 5.16. Псевдоморфозы по кристаллам оливина в гаюин-диопсидовых газовых метасоматитах: а-б) диопсид с вкраплениями гематита и магнезиоферрита, замещающий оливин со структурами окислительного распада; в) включения гематита и энстатитоподобной фазы в диопсиде, замещающем форстерит, и каверны по фронту замещения; г) граница между диопсидом и замещаемым им форстеритом. Пунктирными линиями показаны предполагаемые контуры исходных кристаллов оливина (или их сростков). Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В зернах замещенного оливина в этой зоне встречены частично измененные кристаллы хромшпинелидов. По краям их кристаллов (обычно содержащих структуры распада) отмечается достаточно тонкая, в несколько микрон, кайма из оксида железа – вероятно, гематита. Получение его количественных анализов электронно-зондовым методом оказалось затруднительным ввиду малого размера выделений – пучок так или иначе захватывает первичный минерал.

#### 5.3.4 Минералогия инкрустаций, пространственно приуроченных к гаюин-диопсидовым газовым метасоматитам

Инкрустации, описанные в fumarольных полостях с этим типом газовой метасоматического изменения базальта, можно разделить на три главных типа: 1) самые простые, повторяющие минеральный состав собственно метасоматического агрегата – состоящие из диопсида и гаюина ( $\pm$  форстерит), часто покрытые мономинеральной коркой

ангидрита и/или гематита; 2) форстерит-магнезиоферрит-гематитовые и 3) существенно ангидритовые с разнообразными арсенатами, ванадатами, фосфатами Ca, Na и Mg (и другими минералами). Форстерит-магнезиоферрит-гематитовая ассоциация в данном случае отличается от описанной выше лишь тем, что вместо анортита в сростках с форстеритом находится гаюин (рис. 5.14-в,г); на ней мы не будем останавливаться детально.

Диопсид и гаюин присутствуют во всех этих инкрустациях. Диопсид, как и ниже по разрезу, образует сростки мелких серо-зеленых, оливково-зеленых или желтых призматических кристаллов до 1 мм длиной. Гаюин обычно наблюдается в виде бесцветных, сероватых и светло-бежевых ромбододекаэдрических или псевдопризматических (искаженных) кристаллов размером <0.5 мм, находящиеся в тесном сростании с диопсидом. Некоторые химические анализы таких диопсида и гаюина приведены в таблицах 5.10 и 5.14 соответственно; более полно вариации состава этих минералов представлены в работах (Щипалкина, 2020; Shchipalkina et al., 2020b,c).

Еще один весьма распространенный здесь силикат – форстерит. В ассоциации с магнезиоферритом он красный (его особенности описаны выше), в других типах образцов – чаще бесцветный, без структур распада; морфология его разнообразна, широки и вариации содержаний примесных As, P, V, Cu (табл. 5.12). Подробно он описан в работах (Shchipalkina et al., 2019b, 2020b). Тонкие корочки и полногранные кристаллы форстерита могут нарастать на диопсид и гаюин и обрастать, в свою очередь, кристаллами гаюина.

Иногда в сростках с диопсидом или форстеритом отмечаются энстатит, повеллит  $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$ , а также минералы группы апатита – представители ряда фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – свабит  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ .

Указанные минералы формируют на поверхности гаюин-диопсидового апобазальтового агрегата ажурную янокристаллическую корку рыжевато-коричневого или оливково-зеленого цвета (рис. 5.17-а,б). Её мощность может составлять от 0.05 до 1 мм. Выявить границу между метасоматическим агрегатом и собственно силикатными сублиматами зачастую достаточно трудно (рис. 5.17-в,г).

Эта существенно силикатная корка представляет собой простейший тип инкрустаций, связанных с метасоматитами данного типа. Её, как правило, покрывают мономинеральные слои мелкозернистого гематита (иногда – гематита и магнезиоферрита) толщиной от десятых долей миллиметра до 5–10 мм и/или корки ангидрита (рис. 5.17-а,в), достигающие мощности 3 см и состоящие из агрегатов полупрозрачных бесцветных пластинчатых кристаллов. В основании корок индивидуы ангидрита мелкие, размером в десятые доли миллиметра, так что сульфатный агрегат выглядит сахаровидным.



Кристаллы более поздних зарождений могут достигать 3 – 5 мм, часто они вытянутые и напоминают по форме оперенные стрелы. Ангидрит в химическом отношении весьма чист, электронно-зондовым методом примеси в нем не зафиксированы.

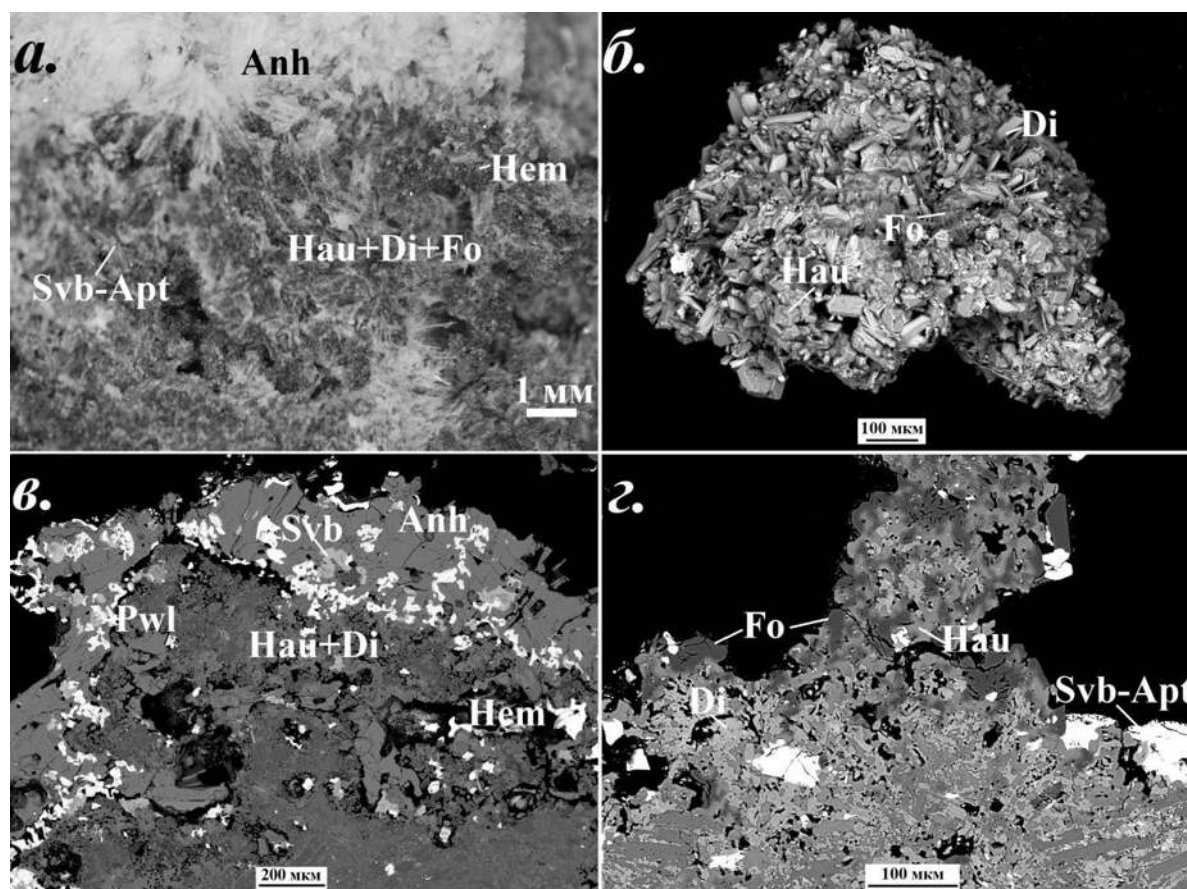


Рис. 5.17. Корки из гаюина, диопсида и форстерита с минералами ряда свабит-фтороапатит, гематитом, повеллитом и ангидритом, нарастающие на апобазальтовый агрегат. б – г – РЭМ-изображения: в, г – в отраженных электронах (полированные срезы), б – во вторичных электронах. в, г – полированные срезы.

Наиболее богатые в минералогическом отношении инкрустации обычно представляют собой достаточно мощные белоснежные корки ангидрита на силикатной или гематитовой подложке, обрастающие разнообразными арсенатами, ванадатами и фосфатами Ca, Na и Mg (надгрупп апатита и граната, групп тилазита, вагнерита, аллюодита, серии удинаяита), а также людвицитом, минералами группы рабдоборита, гематитом, повеллитом, шеелитом (рис. 5.18). Они покрывают десятки квадратных сантиметров измененного вулканического шлака и бомб. В некоторых участках инкрустаций ангидрита мало, а ванадатные и арсенатные фазы нарастают на скопления гематита.

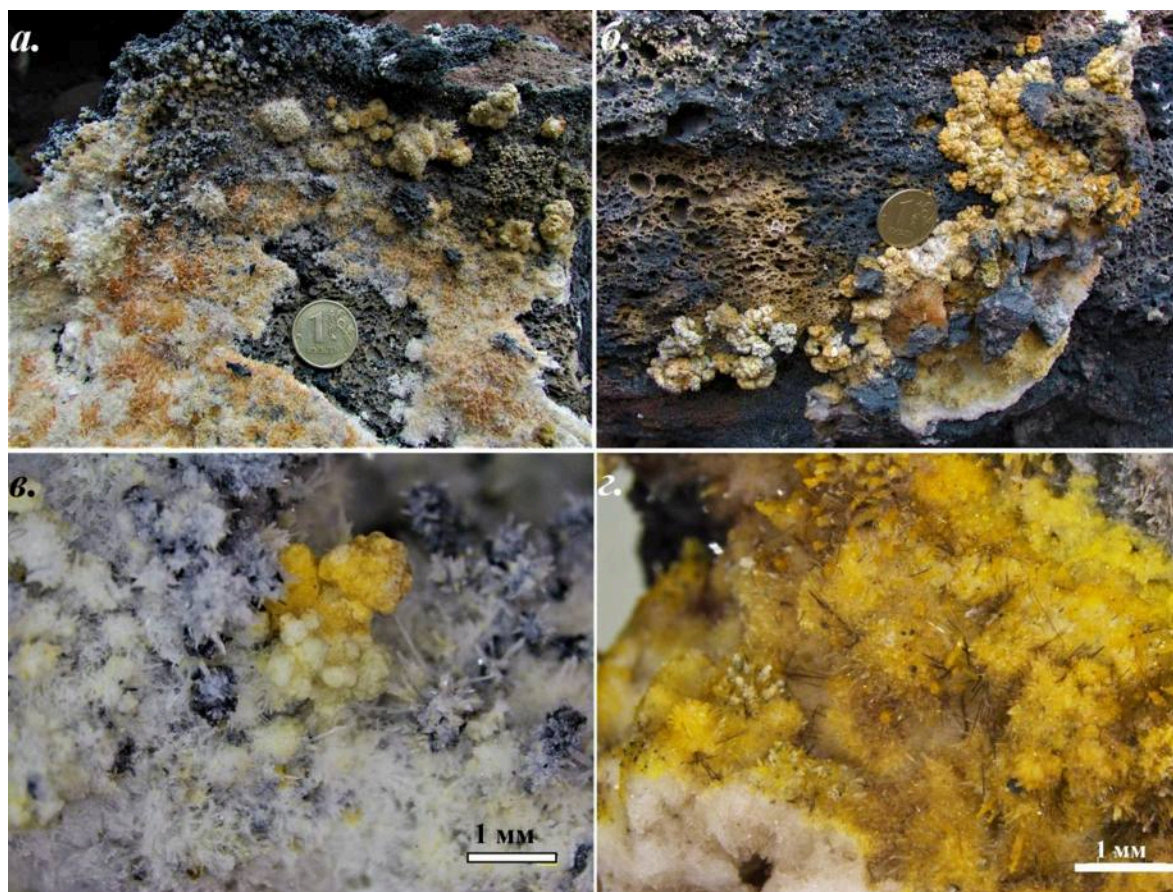


Рис. 5.18. Инкрустации на гаюин-диопсидовых газовых метасоматитах: а) фрагмент вулканической бомбы, покрытой корками гематита и белого ангидрита с желтыми «почками» минералов ряда шеферит-берцелиит, ажурными агрегатами желто-коричневого тилазита и бледно-желтого свабита; б) «гранатовые почки», состоящие из ангидрита и минералов ряда шеферит-берцелиит на корке гематита; в) желтая «почка» шеферита среди бесцветных агрегатов свабита, нарастающих на гематитовые «лопатки»; г) игольчатые коричневые кристаллы людвигита в ассоциации с густо-желтыми свабитом и шеферитом на корке ангидрита.

Среди арсенатов и ванадатов одними из наиболее распространенных здесь минералов являются представители надгруппы граната – члены ряда берцелиит  $(Ca_2Na)Mg_2(AsO_4)_3$ –шеферит  $(Ca_2Na)Mg_2(VO_4)_3$ , описанные в работе (Кошлякова и др., 2020). Они образуют хорошо оформленные изометричные, искаженные вытянутые или скелетные кристаллы размером  $< 100$  мкм, цвет которых меняется от бледно-желтого до ярко-оранжевого. Кристаллы собраны в сростки, которые тонкими ажурными корочками покрывают ангидрит. Макроскопически эти минералы легко узнаваемы в т.н. «гранатовых почках» (рис. 5.18-а,б,г), которые представляют собой сферические обособления диаметром до 3 мм, состоящие из агрегата ангидрита, покрытого шеферитовой или берцелиитовой корочкой.

Весьма обильны в этой ассоциации минералы группы апатита – члены системы фторапатит  $Ca_5(PO_4)_3F$ –свабит  $Ca_5(AsO_4)_3F$ –плиниусит  $Ca_5(VO_4)_3F$ , которые наблюдаются

в виде водяно-прозрачных бесцветных, желтоватых, бледно-зеленоватых или голубоватых длиннопризматических (до игольчатых) кристаллов длиной до 3 мм, составляющих ажурные кустистые сростки на ангидрите или гематите (рис. 5.18-в).

Арсенаты группы аллюодита здесь представлены преимущественно кальцийохиллеритом  $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$  (обычно V-содержащим) и параберцелиитом  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$ . Кальцийохиллерит в ангидритовых корках наблюдается обычно в виде голубых или нежно-сиреневых длиннопризматических кристалликов длиной менее 1 мм (иногда встречаются экземпляры большего размера), образующие совместно с поздним ангидритом кустистые сростки; параберцелиит чаще окрашен в красноватый, розовый или коричневый цвет.

Весьма обширные участки корок покрыты светло-желтыми, лимонно-желтыми или красновато-коричневыми корочками призматических кристаллов (размером до 1 мм) тилазита  $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ . Иногда встречается его фосфатный аналог – изокит  $\text{CaMg}(\text{PO}_4)\text{F}$ .

Представители серии удинаит  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ –арсенудинаит  $\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$  отмечаются в виде ажурных агрегатов очень мелких (< 0.5 мм) светло-коричневых или коричневатых изометричных кристаллов, тесно срастающихся с ангидритом, а вагнерит  $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$  и арсеновагнерит  $\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$  – в виде корочек из бесцветных, бледно-желтых или зеленовато-желтых таблитчатых кристаллов такой же величины.

Обильные скопления на ангидритовых корках образует людвигит (рис. 5.18-г). С ним тесно ассоциируют представители группы рабдорита с общей формулой  $\text{Mg}_{12}M^{6+}_{1/3}\text{O}_6[(\text{BO}_3)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{F}_{2-x}]$ , где  $M = \text{V}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$ , а  $x < 1$  (Pekov et al., 2020a), образующие хаотические или радиальные агрегаты соломенно-желтых игольчатых кристаллов длиной до 5 мм.

Гематит поздних зарождений, нарастающий на ангидрит и арсенатно-ванадатные корки, разнообразен по морфологии. Достаточно своеобразной его формой выделения являются сильно уплощенные вытянутые кристаллы, напоминающие по форме «лопатки» или концы палочек для мороженого (рис. 5.18-в). Длина их составляет обычно 3–5 мм, но встречаются экземпляры и более 1 см, а толщина – около 1 мм. Они образуют скопления площадью в несколько квадратных сантиметров. Весьма часто такой гематит обрастает бесцветными игольчатыми кристаллами свабита.

Шеелит и повеллит отмечены в основном в виде мелких бесцветных или слабо желтоватых (до 0.1 мм) вростков в ангидрите.

Иногда на ангидрит, гематит, арсенаты и ванадаты нарастают кристаллы силикатов – диопсида, энстатита, форстерита, гаюина, содалита, различных по составу плагиоклазов.

### 3.3.5 Анортоклазовые/ Na-санидиновые газовые метасоматиты

#### *Общая характеристика изменения основной массы базальта*

В средних частях разреза фумаролы Арсенатной газовой-метасоматическое изменение породы выражено развитием по основной массе базальта полевых шпатов серии санидин-анортоклаз, в т.ч. обогащенных As разновидностей [состав и полиморфизм эксгалационных полевых шпатов исследован Н.В. Щипалкиной с соавторами (Shchipalkina et al., 2020a); проведенное автором настоящей работы изучение метасоматического калиевого полевого шпата из фумаролы Арсенатной методом КР-спектроскопии показало, что и он является санидином – см. Приложение 5]. Как известно, к номенклатуре представителей этой серии существует несколько подходов. В данной работе мы будем пользоваться классификацией, предложенной в работе (Deer et al., 2001), согласно которой минералы состава  $Or_{100}Ab_0$ – $Or_{70}Ab_{30}$  ( $Or = K[AlSi_3O_8]$ ,  $Ab = Na[AlSi_3O_8]$ ) относятся к санидину,  $Or_{40}Ab_{60}$ – $Or_{10}Ab_{90}$  – к анортоклазу, промежуточные ( $Or_{40}Ab_{60}$ – $Or_{70}Ab_{30}$ ) – к Na-санидину. Нам представляется целесообразным выделить два подтипа полевошпатовых газовых метасоматитов – анортоклазовые/Na-санидиновые и санидиновые.

Анортоклазовые/Na-санидиновые метасоматиты характерны для верхней части «белой» зоны фумаролы. Визуально метасоматически измененный базальтовый шлак представляет собой куски хрупкого пористого агрегата кремово-белого цвета (рис. 5.19). Внутри них в том или ином объеме обычно сохраняется незамещенный базальт.

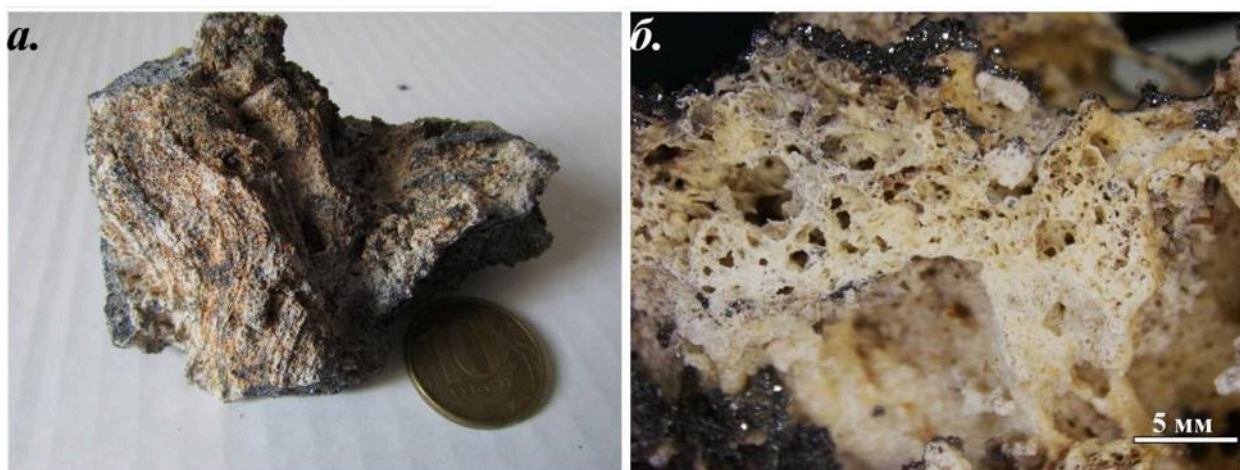


Рис. 5.19. Развитие метасоматического агрегата Na-санидина по кускам базальтового шлака (с инкрустациями гематита).

Под биноклем области замещения в срезах породы наблюдаются в виде белых или светло-жёлтых тонкопористых кайм толщиной от 0.05 до 2 мм, развитых вокруг пор и под корками возгонов на разную глубину от поверхности образца – от десятых долей

миллиметра до 5 см. Мелкие высокопористые куски шлака иногда почти нацело могут замещаться светлым хрупким полевошпатовым агрегатом, так что реликты микролитовой матрицы в нем почти не сохраняются.

На микроскопическом уровне апобазальтовый анортоклазовый или Na-санидиновый агрегат неоднородный, испещренный многочисленными порами величиной <10 мкм, а также более крупными неравномерно распределенными кавернами. Черты микроструктуры микролитовой матрицы в нем не прослеживаются (рис. 5.20-а-в). В метасоматическом агрегате иногда встречаются реликты лабрадора, но из-за низкого контраста в отраженных электронах их трудно выделить на фоне общей массы анортоклаза или Na-санидина. Переходы между замещенными участками породы и микролитовой матрицей базальта обычно неровные, «рваные», и разрешение сканирующего электронного микроскопа не позволяет рассмотреть их в деталях. В относительно крупных микролитах лабрадора на границе с метасоматическим агрегатом видно, что изменение этого минерала происходит последовательно – через частичное замещение кристалла плагиоклазом  $An_{10-35}$ , который затем сменяется Na-санидином или анортоклазом (рис. 5.20-д).

Процесс изменения микролитов диопсид-авгита проследить не удастся: в реликтах основной массы базальта они выглядят целыми, а среди полевошпатового агрегата уже не встречаются. Лишь в одном из образцов по краям достаточно крупного вкрапленника диопсид-авгита (субфенокристалла размером ~ 0.3x0.3 мм в сечении), заключенного среди метасоматического Na-санидина, проявлена реакционная кайма толщиной до 50 мкм, состоящая из энстатита состава  $(Mg_{1.94}Ca_{0.02}Fe^{3+}_{0.02}Mn_{0.02})_{\Sigma 2.00}[Si_{1.98}Al_{0.01}Fe^{3+}_{0.01}O_6]$  с включениями гематита (рис. 5.20-е).

В ряде изученных образцов удастся проследить переходы от гаюин-диопсидовых метасоматитов к анортоклазовым или Na-санидиновым. Апобазальтовый агрегат в таких случаях состоит из гаюин-диопсидового агрегата (в т.ч. с реликтами магматического лабрадора), среди которого рваной сетью неравномерно распределены участки, сложенные только Na-K полевым шпатом (рис. 5.21). Объемное соотношение между разными типами агрегатов меняется в разных частях образцов: преобладать может как тот, так и другой. Площадь участков разного минерального состава варьирует от первых десятков до сотен квадратных микрон. Участки незамещенной микролитовой матрицы базальта обычно обрамлены каймами анортоклазового/Na-санидинового агрегата мощностью 30–100 мкм, тогда как вокруг пор развиты преимущественно диопсид и гаюин; из них состоят и корочки кристаллов, выполняющие поверхности пустот в измененном шлаке.

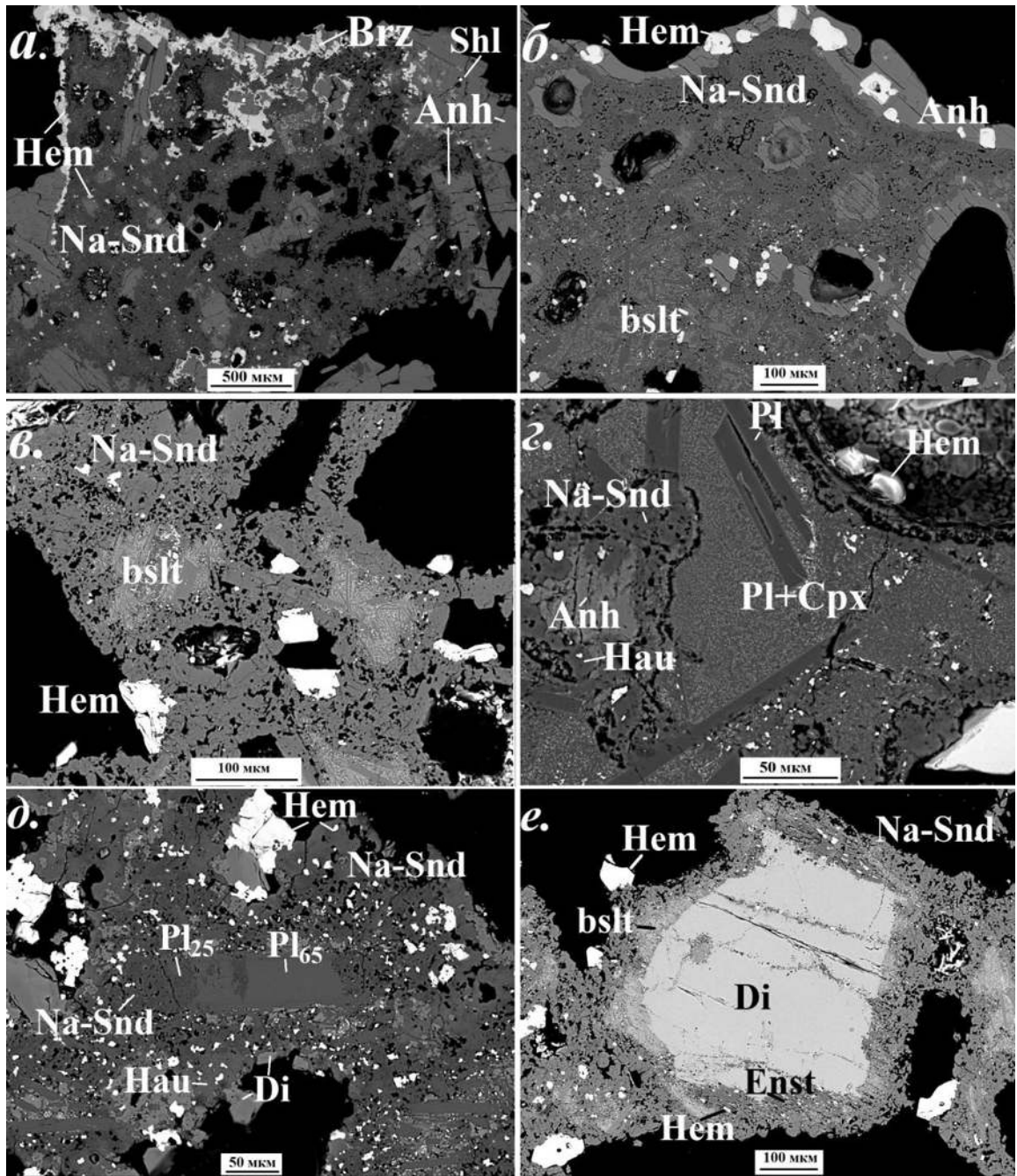


Рис. 5.20. Na-санидиновые газовые метасоматиты: а) агрегат Na-санидина с включениями гематита, покрытый корочкой последовательно нарастающих друг на друга гематита, берцелиита и ангидрита с вростками шеелита; б) агрегат Na-санидина под корочкой гематита и ангидрита; в) агрегат Na-санидина с реликтами микролитовой матрицы базальта и нарастающими кристаллами гематита; г) граница между остатками базальта с преобладанием стекловатой матрицы (раскристаллизованной в тонкое срастание диопсида и основного плагиоклаза) и агрегатом Na-санидина; поры заполнены гаюином и ангидритом; д) кристалл магматического лабрадора, последовательно замещающийся олигоклазом и затем Na-санидином; в корке - гаюин, диопсид и гематит; е) кайма, состоящая из энстатита и гематита, развитая на границе кристалла диопсид-авгита с агрегатом Na-санидина. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

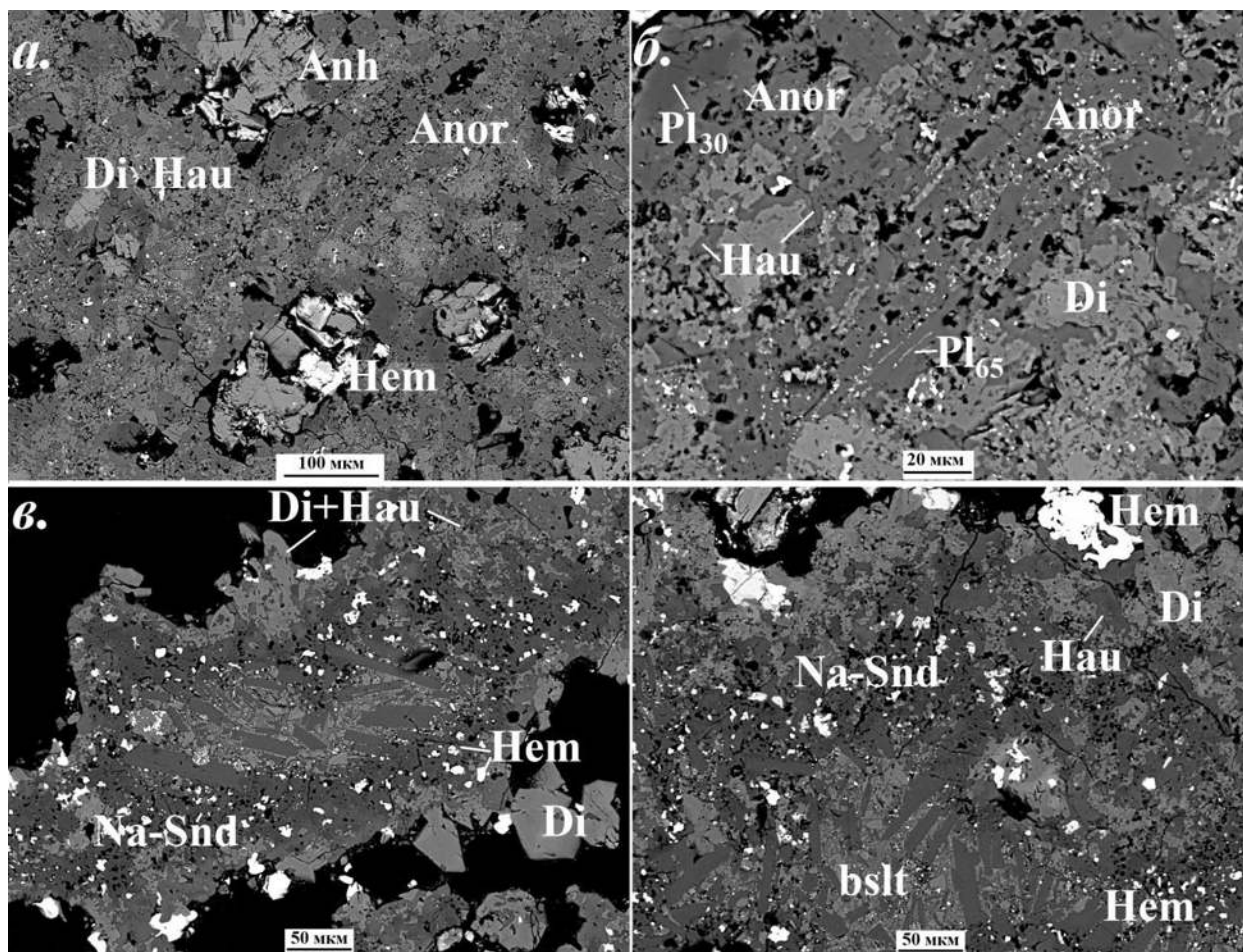


Рис. 5.21. Na-санидиновые/анортоклазовые метасоматиты, сменяющие в срезе гаюин-диопсидовые: а) апобазальтовый агрегат, состоящий из гаюин-диопсидового (светло-серые участки) и анортоклазового (более темные участки) агрегатов под инкрустациями ангидрита; б) увеличенный фрагмент: среди анортоклаза наблюдается «пятно» плагиоклаза  $An_{30}$  – результат изменения магматического лабрадора; в–г) каймы Na-санидина по краю незамещенной микролитовой матрицы базальта и гаюин-диопсидовые агрегаты, развитые вокруг пор. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

#### **Особенности химического состава полевого шпата**

Состав Na-санидина и анортоклаза меняется от  $Or_{70}Ab_{30}$  до  $Or_{20}Ab_{80}$  (табл. 5.15). В одном и том же куске измененного шлака содержание минала  $Na[AlSi_3O_8]$  в полевом шпате может варьировать в пределах 10–20 %, но закономерностей в распределении участков разного состава не выявлено. Иногда фиксируется повышенное содержание анортитового минала – до 19 мол. %, что может быть связано с присутствием реликтов плагиоклаза в метасоматическом агрегате. Количество примесных As и P в этих полевых шпатах невелико и в сумме обычно не превышает 0.10 а.ф.; V не зафиксирован. Иногда присутствует Ba – его максимальная отмеченная концентрация составила 0.03 а.ф.

Таблица 5.15. Представительные анализы На-санидина и анортотлаза из газовых метасоматитов.

	API-11-02_03	API-1_03	API-30_06	API-13_08	AP2-2_02	ТОЛБ 6615-34_09	API-13_07	ТОЛБ 6615-34_16	API-8-2-_05	API-8-2_06	API-29_08	API-14-2_04
	мас. %											
Na <sub>2</sub> O	3.61	4.59	5.03	5.42	5.93	5.86	5.92	7.05	7.50	7.61	7.64	8.82
K <sub>2</sub> O	10.50	9.79	9.50	8.32	8.29	8.15	7.28	6.50	4.17	5.11	5.12	2.89
CaO	0.70	0.58	0.51	0.84	0.35	0.30	0.54	0.33	2.41	1.01	0.72	0.54
BaO	1.39					0.19						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.07	19.82	19.79	20.23	19.16	19.67	20.11	19.96	21.79	20.45	19.62	19.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.72	0.63	0.59	0.42	0.62	0.61	0.51	0.66	0.65	1.34	0.38
SiO <sub>2</sub>	61.93	64.02	66.08	61.94	64.24	65.00	64.05	65.12	62.85	65.19	65.04	65.87
TiO <sub>2</sub>				0.15	0.14		0.14		0.20		0.17	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				1.42	0.45		0.25		0.53			
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.54			1.26	1.00		0.41		0.27			0.89
<b>Сумма</b>	<b>98.22</b>	<b>99.52</b>	<b>101.54</b>	<b>100.17</b>	<b>99.96</b>	<b>99.79</b>	<b>99.31</b>	<b>99.47</b>	<b>100.38</b>	<b>100.02</b>	<b>99.65</b>	<b>98.60</b>
	Формула в расчете на 8 атомов O											
Na	0.33	0.41	0.44	0.48	0.52	0.51	0.52	0.62	0.65	0.66	0.67	0.77
K	0.63	0.57	0.54	0.48	0.48	0.47	0.42	0.37	0.24	0.29	0.29	0.17
Ca	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02	0.12	0.05	0.03	0.03
Ba	0.03					0.00						
$\sum A$	<b>1.03</b>	<b>1.01</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>1.02</b>	<b>1.00</b>	<b>0.97</b>	<b>1.01</b>	<b>1.01</b>	<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>
Al	1.06	1.07	1.04	1.08	1.02	1.05	1.07	1.06	1.15	1.08	1.04	1.02
Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.01
Si	2.91	2.92	2.95	2.81	2.91	2.94	2.90	2.94	2.80	2.91	2.92	2.96
Ti				0.01	0.00		0.00		0.01		0.01	
P				0.05	0.02		0.01		0.02			
As	0.01			0.03	0.02		0.01		0.01			0.02
$\sum T$	<b>1.00</b>	<b>3.99</b>	<b>4.01</b>	<b>4.00</b>	<b>3.98</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.02</b>	<b>4.01</b>
<i>Ab</i>	33	41	44	48	51	51	54	61	65	66	68	80
<i>An</i>	4	3	2	4	2	1	3	2	11	5	4	3

$\sum A = Na+K+Ca+Ba$ ,  $\sum T = Al+Si+Fe+Ti+P+As$ . *Ab* – количество минала альбита Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], *An* – количество минала анортита Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], мол. %.

### Продукты метасоматического изменения оливина

По кристаллам магматического оливина среди метасоматического агрегата развиты клинопироксены (рис. 5.22) – диопсид с низким содержанием алюминия и различной концентрацией железа (как в вышеописанных типах метасоматитов) и/или клиноэнстатит – с обильными вкраплениями гематита (полиморфная модификация Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] в данном случае определена методом КР-спектроскопии – см. Приложение 5). Весьма распространены псевдоморфозы, в которых краевые части замещенного индивида оливина сложены диопсидом, а далее к центру его сменяет клиноэнстатит. Граница между метасоматическим диопсидом в псевдоморфозах и агрегатом На-санидина имеет «рваный», зубчатый вид без реакционной каймы.



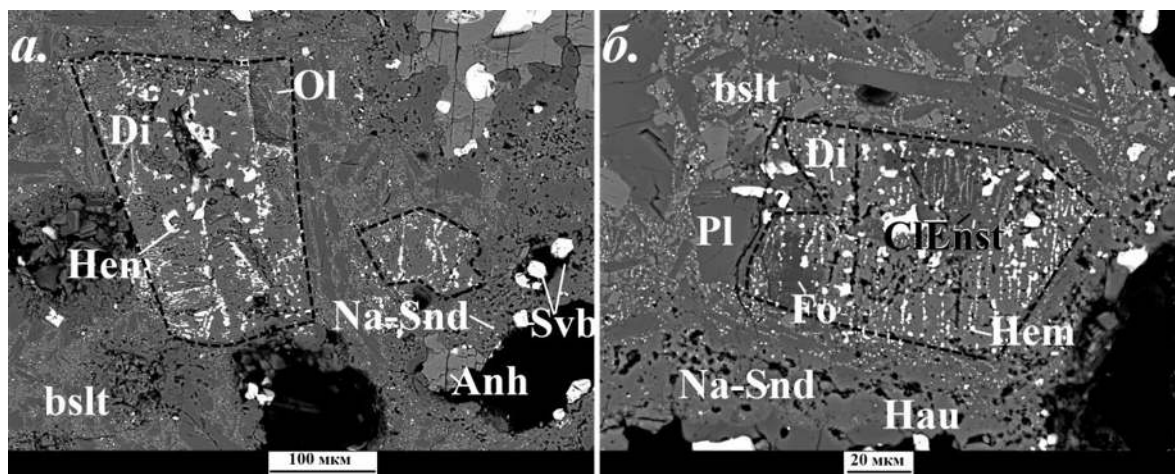


Рис. 5.22. Псевдоморфозы: а) диопсида и гематита, б) диопсида, клиноэнстатита и гематита по кристаллам магматического оливина среди Na-санидиновых газовых метасоматитов. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах. Пунктирными линиями показаны границы исходных кристаллов.

### 5.3.6 Минералогия инкрустаций, пространственно сопряженных с анортклазовыми / Na-санидиновыми газовыми метасоматитами

Переходный тип замещения – полевошпатовые метасоматиты, сменяющие гаюиндиопсидовые, – встречается под уже описанными ангидритовыми и гематитовыми корками с разнообразной фосфатно-арсенатно-ванадатной минерализацией. Существенно полевошпатовые метасоматиты наблюдались под инкрустациями практически того же минерального состава – с ангидритом, кальцийохиллеритом/ параберцелиитом, минералами изоморфных систем фторapatит–свабит–плиниусит, шеферит– берцелиит, тилазит–изокит, шеелит–повеллит, членами группы рабдорита, но преимущественно в тех кусках шлака и фрагментах бомб, где ангидритовая корка на шлаке более тонкая – 2–5 мм – и нередко уже является поздней по отношению к ранним зарождениям арсенатов и ванадатов (рис. 5.20-а). В гематите, арсенатах и ангидрите из этих инкрустаций часто наблюдаются мелкие включения касситерита, что не характерно для корок, связанных с пироксен-содержащими газовыми метасоматитами. Именно под такими эксгаляционными корками содержание компонента  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  в метасоматическом полево шпате может достигать 60 мол. % и более.

Выше по разрезу распространенными становятся инкрустации, состоящие в основном из ангидрита и минералов группы аллюодита – кальцийохиллерита и параберцелиита. Ванадаты здесь уже не встречаются. Кальцийохиллерит и параберцелиит, представленные преимущественно светло-сиреневыми или коричневатыми призматическими кристаллами длиной до 1 мм, нарастают

непосредственно на агрегат Na-санидина, образуя щетки и корочки (рис. 5.23-а,в). На отдельных участках корок развит зеленоватый магнезиохатертит. Иногда в сростании с арсенатами группы аллюодита находятся бесцветный или бледно-зеленоватый свабит и жёлтый тилазит. Местами измененный шлак покрыт агрегатом зерен гематита величиной около 0.1 мм, нередко с мельчайшими (< 20 мкм) вростками касситерита (рис. 5.23-г). Выделения арсенатов и гематита покрыты ангидритом в виде сплошной тонкокристаллической прозрачной корочки толщиной около 0.1–0.3 мм либо бесцветных пластинчатых кристаллов величиной до 1 мм, иногда собранных в мелкие розетки.

Отдельные участки инкрустаций (площадью до нескольких десятков квадратных сантиметров) состоят в основном из гематита, касситерита и ангидрита. Гематит, как и в других ассоциациях, представлен несколькими зарождениями и разнообразен по морфологии – здесь встречаются его бочонковидные и пластинчатые, нередко скелетные, кристаллы размером от 0.0п до 1 мм. Они составляют небольшие щеточки, сростки наподобие почек диаметром до 3–5 мм, корочки на агрегате Na-санидина. Касситерит, весьма здесь обильный, наблюдается преимущественно в виде густо-желтых, оранжевых и красных корочек, образованных либо скоплениями «пушистых» сноповидных или радиально-лучистых агрегатов диаметром от 0.1 до 1 мм, состоящих из игольчатых или волосовидных кристаллов (рис. 5.23-б), либо из сростков циклических двойников. Агрегаты касситерита могут нарастать на кристаллы гематита и обрастать ими; нередко он встречается и в виде мелких вростков в гематите. Подробно особенности морфологии и кристаллохимии касситерита из фумаролы Арсенатной описаны в работе (Сандалов и др., 2019).

Агрегаты гематита и ангидрита местами покрыты прерывистыми тонкими корочками бесцветного сахаровидного ангидрита. Появляются здесь и сульфаты группы афтиталита – в основном это беломаринаит, представленный сростками белых гексагональных таблитчатых кристаллов величиной до 2 мм.

И в арсенатных, и в оксидных корках распространены минералы ряда гаюин–содалит. Они могут нарастать как на апобазальтовый полевошпатовый агрегат, так и на выделения гематита, касситерита, арсенатов группы аллюодита и даже ангидрита.

Иногда в порах апобазальтового агрегата встречаются единичные пластинки фторфлогопита размером менее 0.1 мм или их сростки, но в целом здесь этот минерал распространен весьма незначительно, как и беломаринаит.

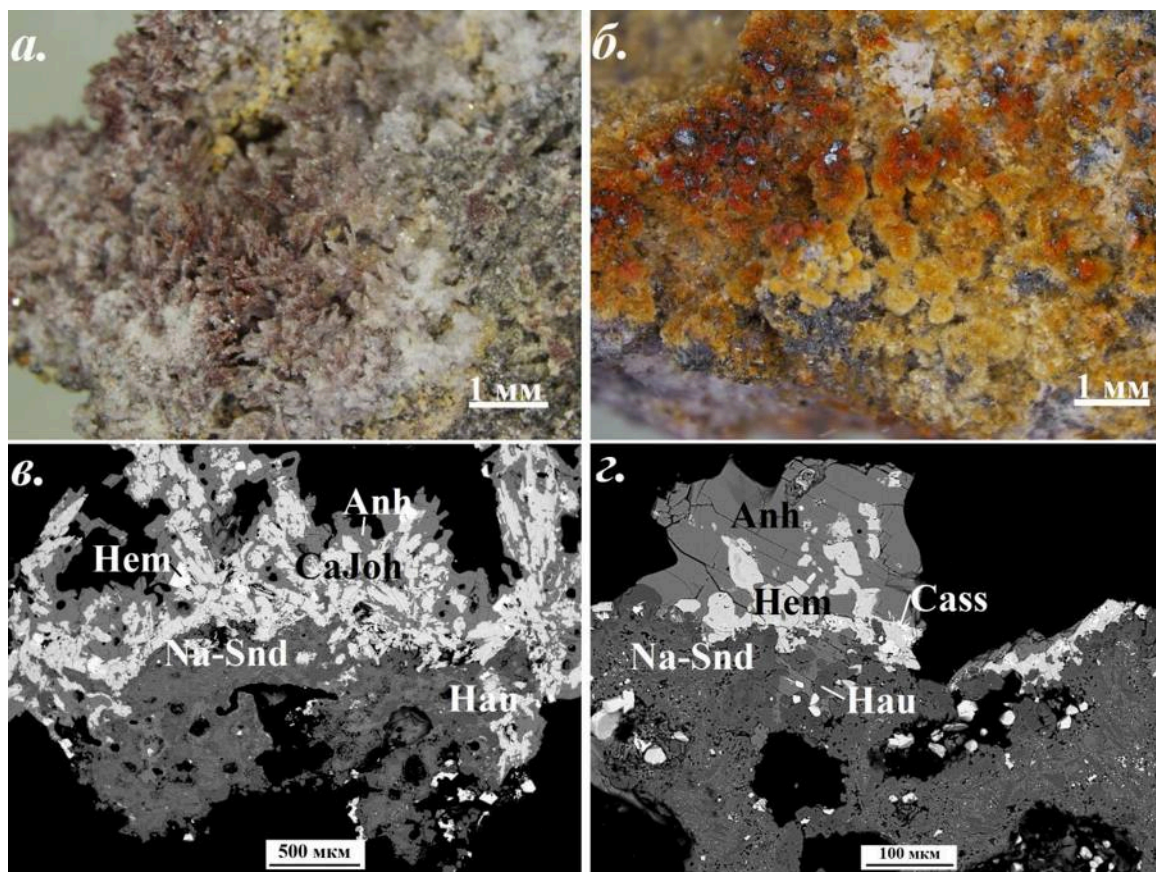


Рис. 5.23. а) Щетка коричневатых кристаллов кальцийохиллерита, покрытая ангидритом; б) скопления радиально-лучистых агрегатов касситерита в срастании с гематитом; в) полированный срез образца, показанного на рис. (а); г) ангидрит, обрастающий корочку гаюина, гематита и касситерита (полированный срез). в-г – РЭМ-изображения в отраженных электронах.

### 5.3.7 Санидиновые газовые метасоматиты

#### *Общая характеристика изменения микролитовой матрицы*

Санидиновые метасоматиты развиты на глубине около 0.8–1.5 м. Смена анортоклазовых/Na-санидиновых метасоматитов санидиновыми в разрезе fumaroles происходит постепенно снизу вверх приблизительно на границе «белой» зоны и зоны арсенатов группы аллюодита.

Визуально эти метасоматиты выглядят так же, как анортоклазовые / Na-санидиновые, и имеют кремово-белый, светло-жёлтый или палевый цвет (рис. 5.24). На микроскопическом уровне апобазальтовый агрегат тоже тонкопористый, но, в отличие от предыдущего типа метасоматической породы, его микростроение во многом определяется текстурными и структурными особенностями замещаемой матрицы базальта. Если в реликтах породы наблюдается интерсервальная или микролитовая структура с преобладанием плагиоклаза, то новообразованный агрегат состоит преимущественно из удлиненных в сечении хаотически ориентированных кристаллов санидина длиной от 5 до

200 мкм, в ядрах которых иногда сохраняются реликты лабрадора (рис. 5.25-а-з). Нетрудно заметить, что новообразованные кристаллы наследуют ориентировку, форму и размер микролитов плагиоклаза исходного базальта. В случае же значительного преобладания в исходной породе стекловатой массы отдельные индивиды санидина настолько мелкие, что на изображениях в отраженных электронах они трудноразличимы или вовсе не различимы (рис. 5.25-д,е). Надо отметить, что такая зависимость проявлена только в тех частях вертикального разреза фумаролы, где стекло в базальте остается «свежим» или слабо девитрифицированным, т.е. начиная приблизительно с верхней части зоны арсенатов группы аллюодита и выше по разрезу. В более глубоких зонах фумаролы, где стекловатая матрица во всем объеме базальта полностью раскристаллизована в сростание диопсида и плагиоклаза, метасоматический агрегат почти всегда однородно-тонкопористый, без видимых индивидов. Некоторые участки апобазальтового агрегата под инкрустациями с минералами групп афтиталита и лангбейнита содержат обильные мелкие (в несколько микрон) включения этих сульфатов (рис. 5.26-е).

В образцах с нераскристаллизованным стеклом переходы от санидинового агрегата к неизменному базальту осуществляются в пределах узких зонок, в которых пространство между микролитами плагиоклаза и редкими фрагментами вулканической стекловатой массы сложено, по данным рамановской спектроскопии (см. Приложение 5), преимущественно кристобалитом с обособлениями санидина и обильными вкраплениями гематита (рис. 5.26-а-в). Толщина таких переходных зон варьирует от 0.01 до 0.15 мм (в целом увеличиваясь к верхним частям фумаролы), однако часто они настолько узкие, что при используемых увеличениях их не удается разглядеть. Помимо  $\text{SiO}_2$  в кристобалитовом агрегате фиксируется  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (соотношение Si : Al приблизительно такое же, как в стекле). Возможно, глинозём образует здесь собственную фазу, однако идентифицировать ее не удастся. Агрегаты кристобалита почти всегда содержат мельчайшие (<5 мкм) включения минералов групп афтиталита и/или лангбейнита. Даже в тех случаях, когда разрешение электронного микроскопа не позволяет зафиксировать выделения этих сульфатов, на их присутствие указывают примеси S, K, Na, Mg в электронно-зондовых анализах, а также интенсивные линии в районе 990–1053  $\text{см}^{-1}$  в КР-спектрах. В нескольких образцах отмечены участки, аналогичные по фазовому составу этим переходным зонам, которые имеют размер до 0.5 мм в поперечном сечении и встречаются среди санидинового агрегата без «привязки» к крупным реликтам неизменной вулканической породы (рис. 5.26-з). Реликты диопсид-авгита в этих участках не встречаются – при метасоматическом изменении породы он оказывается одним из самых неустойчивых минералов; лишь в

одном случае на примере сравнительно крупного его зерна удалось наблюдать развитие по нему фазы кремнезема – вероятно, тоже кристобалита (рис. 5.27-а).

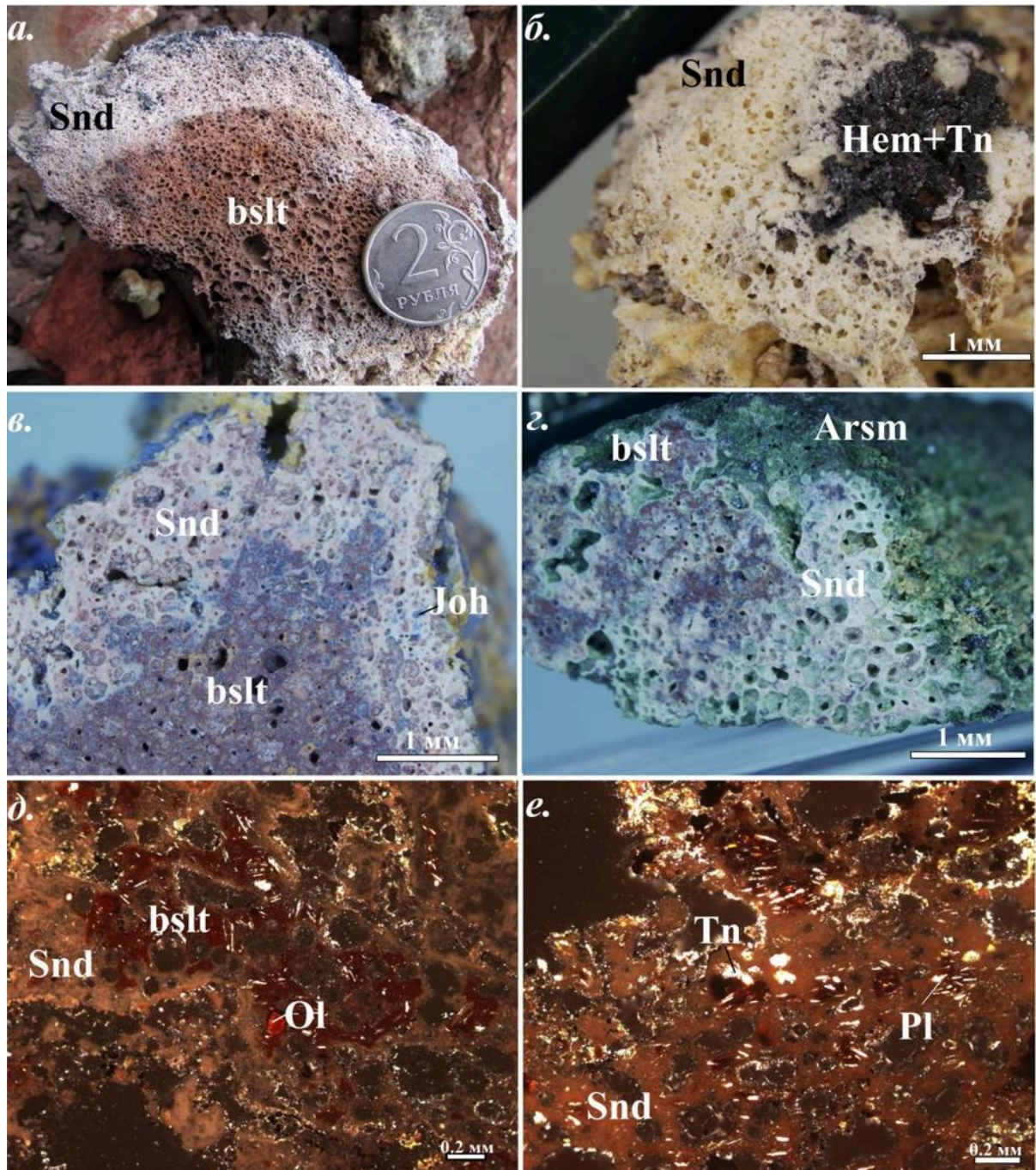


Рис. 5.24. Санидиновые газовые метасоматиты: а) развитие санидинового метасоматического агрегата в сколе вулканической бомбы; б) развитие санидинового агрегата по базальтовому шлаку (с инкрустациями гематита и тенорита); в) санидиновый агрегат с реликтами базальта и включениями синего юхиллерита в срезе куска вулканического шлака; г) то же, под коркой арсмирандита; д) санидиновый агрегат с реликтами базальта; е) санидиновый агрегат с реликтами магматического лабрадора. д-е – прозрачно-полированные шлифы, николи +.

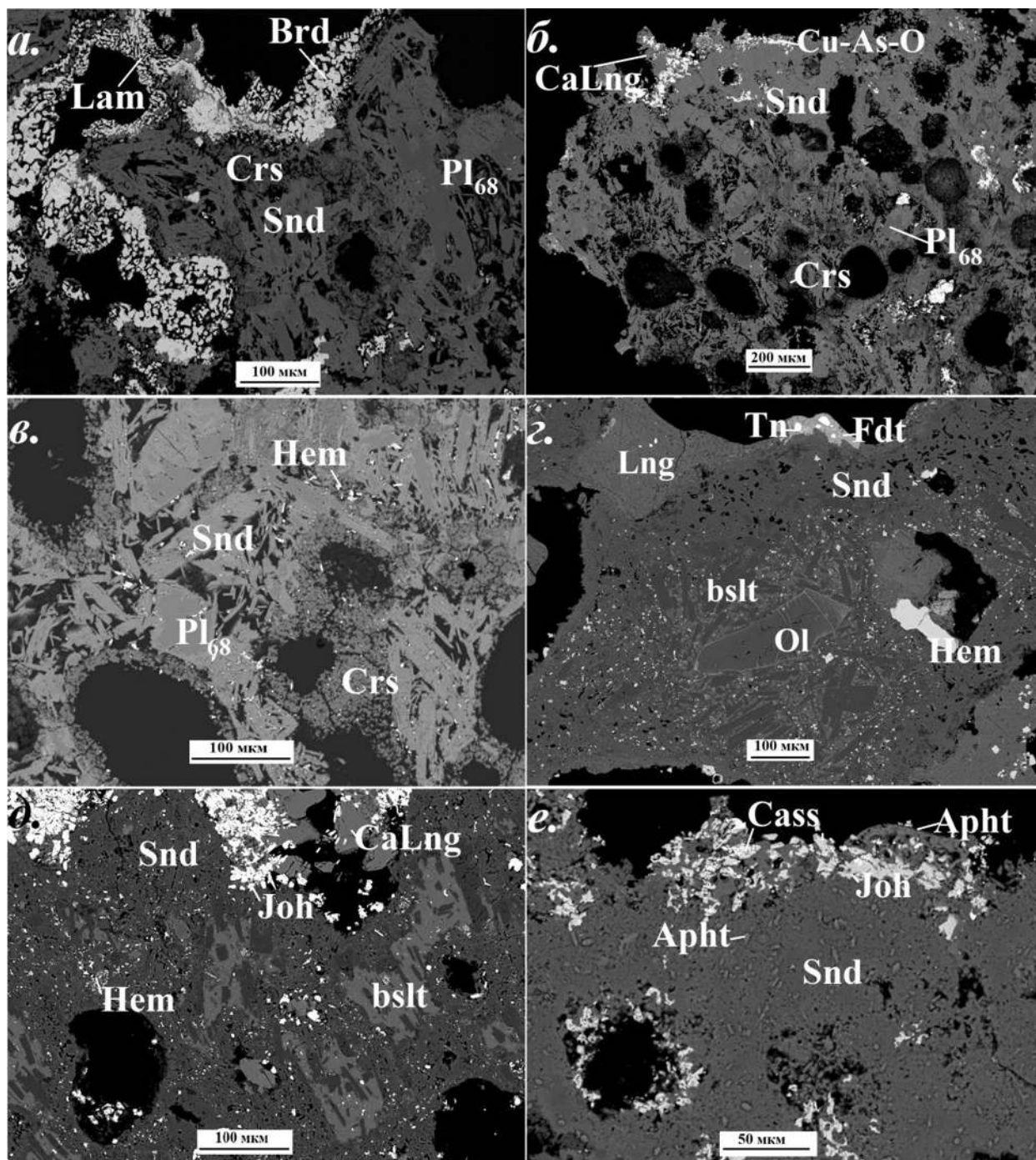


Рис. 5.25. Санидиновые газовые метасоматиты: а) апобазальтовый агрегат, состоящий из вытянутых в сечении кристаллов санидина с реликтами лабрадора и заполняющим поры кристобалитом под коркой ламмерита и брадачекита; б) то же, что и на рис. (а), под коркой кальциолангбейнита и неидентифицированного медного арсената; в) увеличенный фрагмент рис. (б); г) участок неизмененного базальта с микролитовой структурой основной массы, заключающий вкрапленник оливина, окруженный метасоматическим агрегатом, состоящим из кристаллов санидина, под коркой лангбейнита, федотовита, тенорита и гематита; д) агрегат из мельчайших индивидов санидина с вкраплениями гематита и реликтами базальта, имеющего гиалопилитовую структуру, под коркой кальциолангбейнита и йохиллерита; е) агрегат из мельчайших индивидов санидина с включениями афтталита под коркой йохиллерита, касситерита и афтталита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

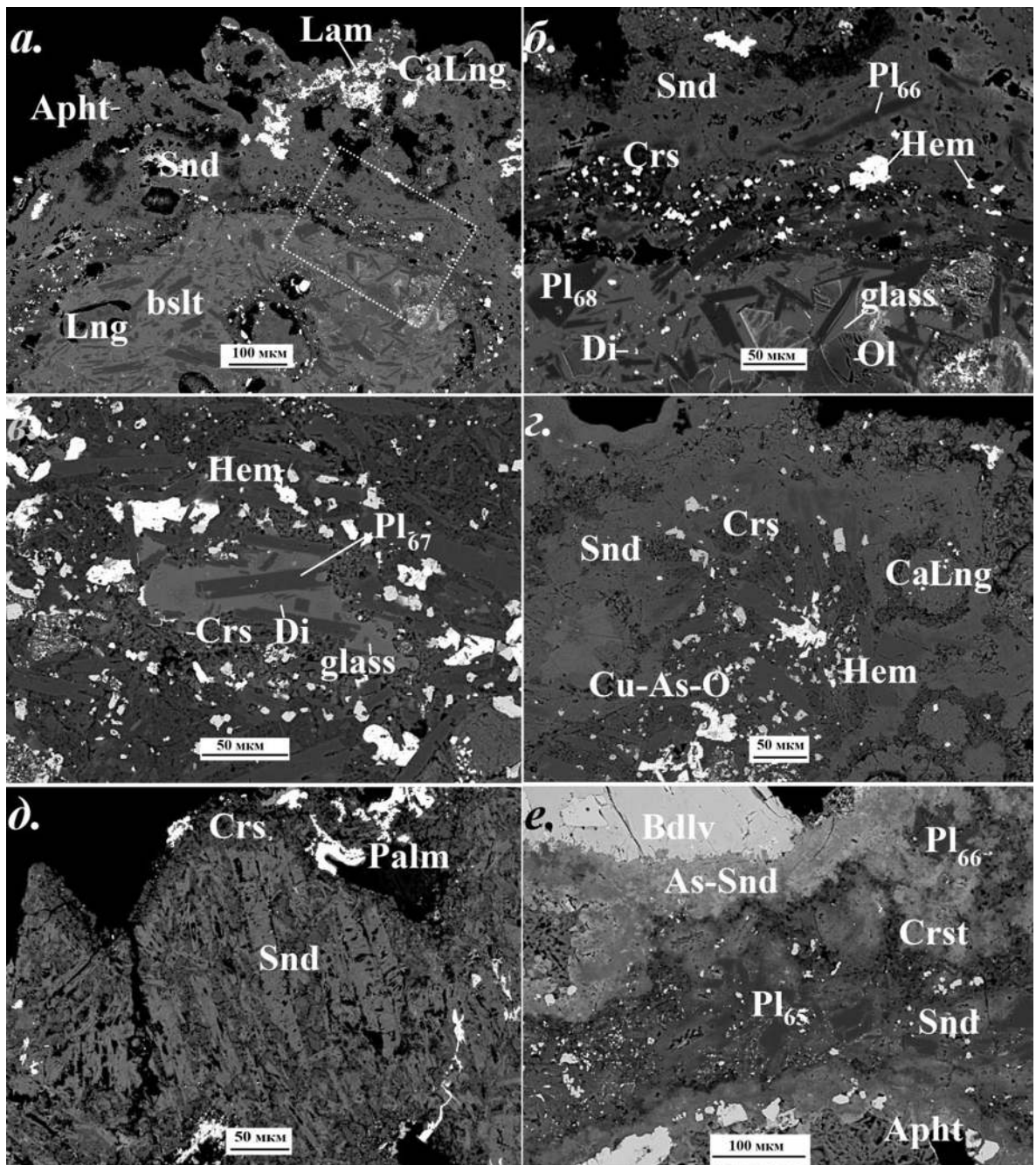


Рис. 5.26. Санидиновые газовые метасоматиты: а) переходная кристобалитовая зона на границе неизменной матрицы базальта и санидинового агрегата (пояснения в тексте); б) увеличенный фрагмент переходной зоны, выделенный на рис. (а) пунктиром; в) участок достаточно широкой переходной зоны: фрагмент стекловатой матрицы базальта с микролитами лабрадора и диопсида, окруженный агрегатом кристобалита с кристаллами магматического лабрадора и вкраплениями гематита (различия в контрасте зёрен последнего обусловлены разным содержанием Ti); г) участок из агрегата кристобалита с кристаллами магматического лабрадора, а также вростками гематита и неидентифицированного медного арсената, заключенный среди апобазальтового агрегата санидина с заполняющим поры кальциолангбейнитом; д) участок апобазальтового агрегата, состоящий из удлиненных в сечении кристаллов санидина и кристобалитового агрегата, заполняющего интерстиции, под корочкой пальмиерита; е) кайма As-санидина, отделенная слоем кристобалита от остального апобазальтового агрегата с меньшим содержанием As в санидине. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

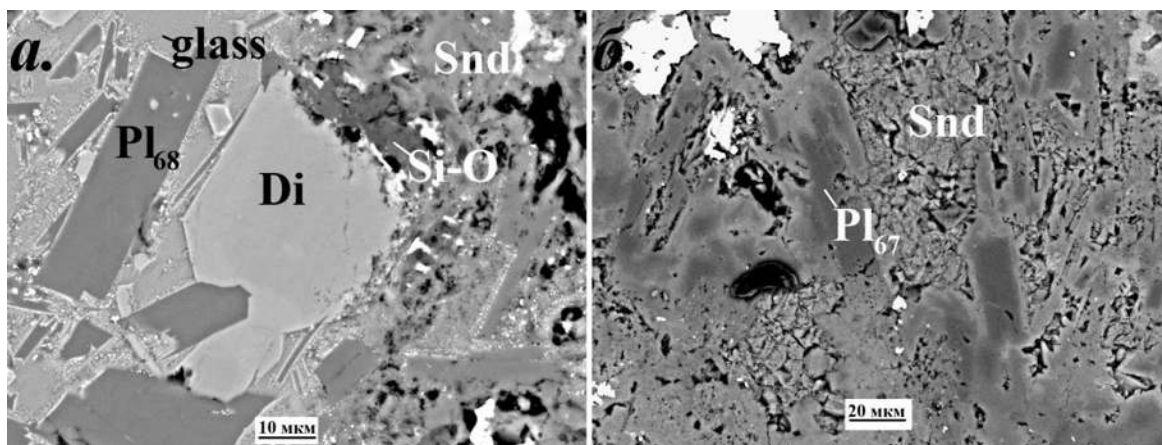


Рис. 5.27. Санидиновые газовые метасоматиты: а) кристалл магматического диопсид-авгита, замещаемый фазой кремнезёма (кристобалитом?); б) кристаллы лабрадора, замещаемые санидином. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что агрегат Al-содержащего кристобалита (или смеси кристобалита с некой фазой глинозёма) развивается по вулканическому стеклу и диопсид-авгиту, но затем его достаточно быстро сменяет санидин. Лабрадор оказывается более устойчивым по сравнению с клинопироксеном и стеклом. Он замещается непосредственно санидином; переходных зон, состоящих из кислого плагиоклаза, здесь нет, либо они настолько узкие, что разрешение сканирующего электронного микроскопа не позволяет их разглядеть. Переход между реликтами лабрадора и санидином в отраженных электронах выглядит плавным, с постепенной сменой контраста в пределах зонки шириной до 5 мкм (рис. 5.27-б), в химическом составе которых фиксируются как Na и Ca (помимо Si и Al), так и K в разных соотношениях.

Кристобалит иногда отлагается в порах и в периферийных частях агрегата санидина, образуя рыхлые корочки до 0.3 мм толщиной, которые служат подложкой для кристаллов сублиматов (рис. 5.25-а-в, 5.26-д,е). Мономинеральные прослой тонкозернистого кристобалита шириной 10–30 мкм могут встречаться и непосредственно среди полевошпатового агрегата.

#### ***Особенности химического состава метасоматического санидина***

Газово-метасоматический санидин бывает как почти чистым, близким по составу к  $KAlSi_3O_8$ , так и, чаще, обогащенным As, P, V, Cu, Zn.

Концентрация мышьяка являет довольно отчетливую связь с фазовым и химическим составом возгонов. В тех участках, где арсенаты не образуют скоплений и находятся в виде единичных выделений, содержание  $As_2O_5$  обычно не превышает 2 мас. % (0.03 а.ф.), а часто и вовсе находится ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом (табл. 5.16).



Таблица. 5.16. Представительные анализы метасоматического санидина из разных зон фумаролы Арсенатной.

	Зона медных сульфатов			Полиминеральная / верхняя часть зоны арсенатов группы аллюодита						Нижняя часть арсенатов зоны аллюодита									
	ТОЛБ 5426-12	АР30-13_2	Л34_04	АР44/1_07	ТОЛБ 4650-1_39	ТОЛБ 4650/9_01	АР44-7_01	АР72/2_24	АР72/10_10	АР3-3_01	ТОЛБ 5381_03	ТОЛБ 5487_20	ТОЛБ 5487_15	ТОЛБ 5403-14	ТОЛБ 5403-05	АР2-1-20	АР2-6-1_02	АР3-4/1_02	АР3-5_02
мас. %																			
Na <sub>2</sub> O		0.49		0.39	0.39	0.69	0.34			0.22	0.38	0.53		0.18	1.25	0.42	0.21	0.31	0.40
K <sub>2</sub> O	16.26	15.23	16.14	15.61	14.84	15.74	15.85	16.42	14.80	16.07	15.06	15.63	11.81	16.37	14.76	16.11	15.66	16.32	16.34
CaO		0.24		0.61	1.16	0.70	0.13			0.12			0.10			0.10		0.28	0.11
CuO					1.41	0.44	0.23		1.01										
ZnO		0.46											0.46						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.65	18.38	19.09	20.12	19.92	19.63	21.30	21.62	20.53	19.31	20.80	23.84	31.46	18.30	18.75	15.39	16.82	19.69	18.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.28	0.26				0.19			0.50	3.13	1.03	0.53	0.51	0.98	3.56	1.65	0.91	0.65
SiO <sub>2</sub>	61.35	65.06	63.37	62.06	59.85	58.01	56.65	52.75	52.27	60.80	49.60	40.74	19.73	63.18	63.23	62.93	64.66	62.49	62.34
TiO <sub>2</sub>		0.11	0.09	0.15		0.08												0.44	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.77	0.54	0.59	0.48	0.43	0.56	0.46	0.30		0.37	1.20	1.32	1.58	0.48	0.38			0.86	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>														0.40	0.26			0.08	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.69		0.75	1.15	1.50	3.94	5.52	9.21	10.46	1.60	9.32	15.72	34.96	0.34					0.81
<b>Сумма</b>	<b>99.12</b>	<b>100.79</b>	<b>100.29</b>	<b>100.57</b>	<b>99.52</b>	<b>99.79</b>	<b>100.67</b>	<b>100.31</b>	<b>99.07</b>	<b>98.99</b>	<b>99.49</b>	<b>98.81</b>	<b>100.62</b>	<b>99.76</b>	<b>99.60</b>	<b>98.51</b>	<b>99.00</b>	<b>101.38</b>	<b>99.24</b>
Формула в расчете на 8 атомов O																			
Na		0.04		0.04	0.04	0.06	0.03			0.02	0.04	0.05		0.02	0.11	0.04	0.02	0.03	0.04
K	0.97	0.89	0.95	0.92	0.89	0.95	0.95	1.00	0.92	0.97	0.93	1.01	0.79	0.97	0.87	0.98	0.93	0.95	0.98
Ca		0.01		0.03	0.06	0.04	0.01			0.01			0.01		0.01			0.01	0.01
$\sum A$	<b>0.97</b>	<b>0.94</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1.05</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>0.92</b>	<b>1.00</b>	<b>0.97</b>	<b>1.06</b>	<b>0.80</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>1.03</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>	<b>1.03</b>
Cu					0.05	0.02	0.01		0.04										
Zn		0.02											0.02						
Al	1.08	0.99	1.04	1.09	1.11	1.10	1.18	1.22	1.18	1.07	1.19	1.42	1.94	1.00	1.02	0.86	0.93	1.06	1.03
Fe <sup>3+</sup>	0.01	0.01	0.01				0.01			0.02	0.11	0.04	0.02	0.02	0.03	0.13	0.06	0.03	0.02
Si	2.87	2.97	2.92	2.86	2.82	2.75	2.66	2.53	2.54	2.87	2.41	2.05	1.03	2.94	2.93	2.99	3.02	2.87	2.93
Ti		0.00	0.00	0.01														0.02	
P	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01		0.01	0.05	0.06	0.07	0.02	0.01			0.03	
V <sup>5+</sup>														0.01	0.01			0.00	
As <sup>5+</sup>	0.02		0.02	0.03	0.04	0.10	0.14	0.23	0.27	0.04	0.24	0.41	0.96	0.01					0.02
<b><math>\sum T</math></b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>3.99</b>	<b>3.99</b>	<b>4.02</b>	<b>3.99</b>	<b>4.03</b>	<b>4.01</b>	<b>4.00</b>	<b>3.98</b>	<b>4.04</b>	<b>4.00</b>	<b>4.01</b>	<b>3.98</b>	<b>4.01</b>	<b>3.98</b>	<b>4.00</b>

$\sum A = K+Na+Ca$ ,  $\sum T = Si+Al+Cu+Zn+Fe+Ti+P+V+As$ .

Там же, где развита обильная арсенатная минерализация, средняя концентрация As значительно выше, но распределение этого элемента в апобазальтовом агрегате санидина обычно имеет неравномерный характер: в пределах участка площадью 1 мм<sup>2</sup> количество As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может варьировать в пределах 10 мас. %, иногда более. Так, в некоторых образцах из нижней части арсенатов зоны аллюодита (с инкрустациями бадаловита) в санидиновом агрегате по краям пор и непосредственно под арсенатной коркой наблюдаются каймы шириной до 100 мкм, в которых концентрация мышьяка достигает 35 мас. % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.96 а.ф. As [формально этот полевой шпат не является ни санидином, ни филатовитом, поскольку в его эмпирической формуле Al преобладает над Si, а Si – над As (Shchipalkina et al., 2020a)]. Эти зоны отделены от остального апобазальтового агрегата прослоями тонкозернистого кристобалита шириной 5–20 мкм, за которыми концентрация As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в санидине постепенно снижается от 16 до 7 мас. % (рис. 5.26-е). Под корками с медными арсенатами, йохиллеритом, брадачекитом метасоматический санидин содержит обычно до 10.5 мас. % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 0.27 а.ф. As).

Примесь фосфора достаточно стабильно фиксируется в метасоматическом санидине под всеми типами инкрустаций в количестве обычно <1 мас. % = 0.04 а.ф. P<sup>5+</sup>; редко до 2 мас. % = 0.08 а.ф. P<sup>5+</sup>. Ванадий отмечен только в санидине из камер нижней части зоны арсенатов группы аллюодита; его концентрация составляет <0.5 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.01 а.ф. V<sup>5+</sup>). Нередки примеси Cu (до 1.4 мас. CuO % = 0.05 а.ф. Cu) и Zn (до 2.3 мас. ZnO % = 0.08 а.ф. Zn); они типичны в санидине из камер полиминеральной зоны и верхней части зоны арсенатов группы аллюодита (т.е. там, где широко развита медная минерализация), но иногда фиксируются и глубже по разрезу.

Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обычно менее 1.5 мас. % (до 0.05 а.ф.). Реже отмечается титан до 1 мас. % TiO<sub>2</sub> = 0.04 а.ф. Ti.

### **5.3.8 Санидин-фторфлогопитовые / фторфлогопитовые газовые метасоматиты**

#### ***Общая характеристика изменения микролитовой матрицы***

Этот подтип газовой-метасоматического изменения породы проявлен на том же гипсометрическом уровне, что и санидиновые, главным образом в зоне арсенатов группы аллюодита, причем преимущественно в южной части fumaroles. Небольшими участками он встречается и выше по разрезу, в том числе в зоне медных сульфатов под корками с лангбейнитом и вантгоффитом, или уходит в верхнюю часть белой зоны (рис. 5.28).

Распределение санидиновых, санидин-фторфлогопитовых и фторфлогопитовых газовых метасоматитов носит неравномерный характер: среди одного типа может встречаться другой, образующий гнезда неправильной формы объемом в несколько кубических сантиметров (рис. 5.29-а,в); при этом минеральный состав инкрустаций, нарастающих на агрегаты разного типа, обычно не меняется. В южной части фумаролы встречаются куски шлака и бомбы, в которых непосредственно под инкрустациями апобазальтовый агрегат состоит из санидина, а глубже в объеме пористой породы наблюдаются саниин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые участки.

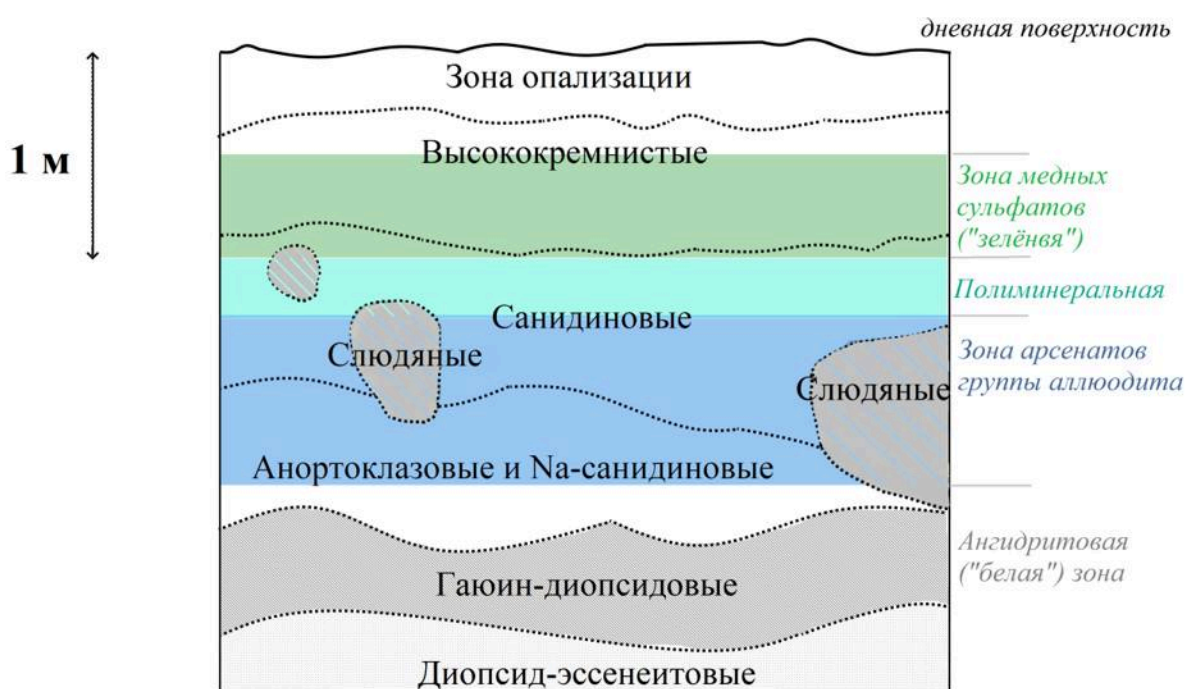


Рис. 5.28. Распределение газовых метасоматитов разных типов в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной и их пространственное соотношение с выделенными в работе (Rekov et al., 2018a) зонами инкрустаций (см. Главу 1, рис. 1.6).

Санидин-фторфлогопитовый агрегат макроскопически отличается от чисто санидинового насыщенным песочно-желтым или бежевым цветом и характерным блеском, связанным с наличием большого количества мельчайших чешуек слюды. Существенно фторфлогопитовые участки обычно золотисто-желтые или рыжие, с еще более интенсивным блеском (рис. 5.29).

Апобазальтовый агрегат состоит из тонких сростаний санидина с фторфлогопитом (рис. 5.30) или только из фторфлогопита. В переходах от реликтов базальта к

метасоматическому агрегату иногда видно, что пластинки слюды граничат со стекловатой массой, а выделения санидина развиваются по микролитам плагиоклаза (рис. 5.30-в); роль диопсид-авгита в данном случае не ясна. Встречаются также участки измененной породы, где вся стекловатая матрица замещена фторфлогопитом, а среди нее сохраняются целые микролиты лабрадора и диопсид-авгита, либо только лабрадора (рис. 5.30-з). Таким образом, фторфлогопит здесь развивается по стеклу базальта и, возможно, по диопсид-авгиту, а санидин – по лабрадору. На конечной стадии замещения отчетливых псевдоморфоз санидина по магматическому плагиоклазу уже не отмечается.

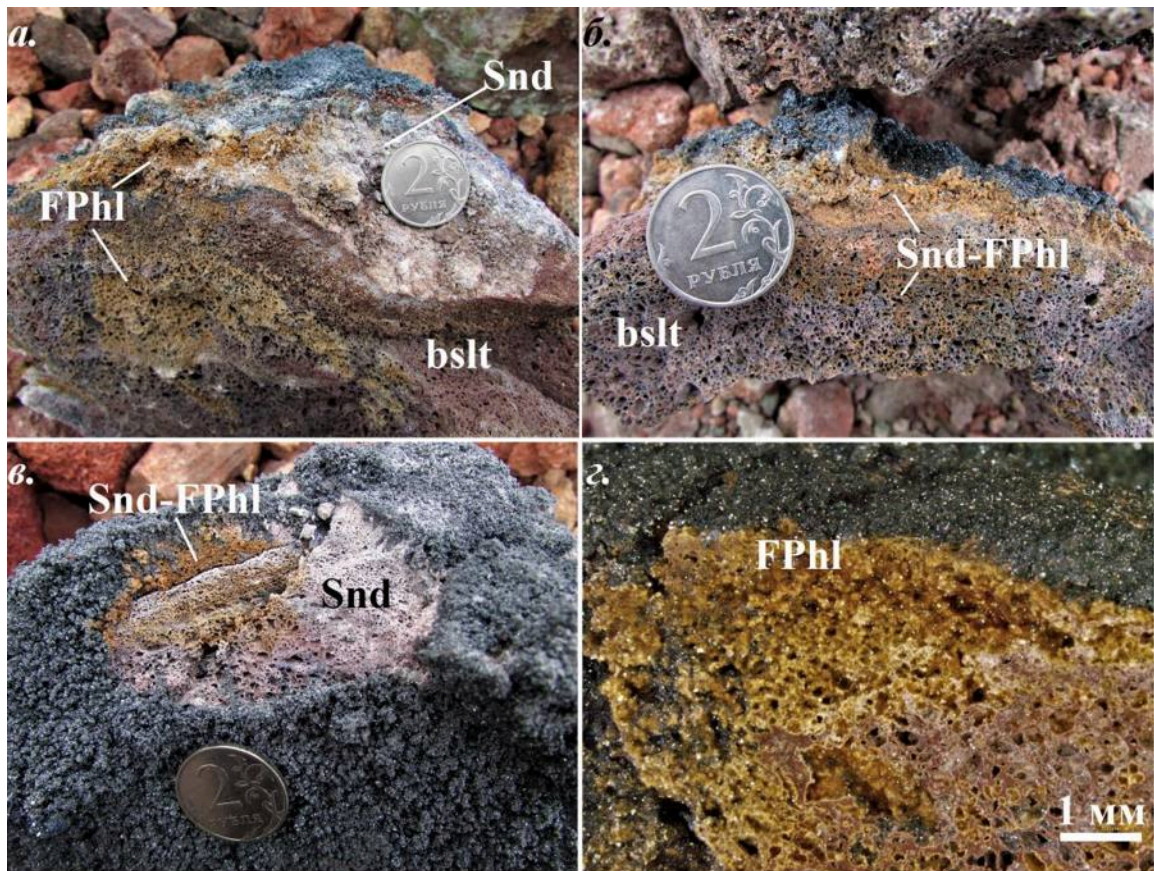


Рис. 5.29. а) Участки фторфлогопитовых газовых метасоматитов, граничащие с санидиновыми, под коркой гематита и касситерита; б) санидин-фторфлогопитовый метасоматический агрегат под коркой гематита; в) «гнездо» санидин-фторфлогопитовых газовых метасоматитов среди санидиновых под коркой гематита; г) агрегат фторфлогопита, развивающийся по базальту и в порах. Сколы вулканических бомб.

#### **Особенности химического состава метасоматических слюд**

Вариации химического состава фторфлогопита обсуждались в работе (Щипалкина, 2020); наши анализы этой слюды приведены в таблице 5.17 и в Приложении 3 (табл. ПЗ.14).

Большая часть проанализированных образцов фторфлогопита (как кристаллов, растущих в порах, так и выделений, составляющих апобазальтовый агрегат совместно с санидином) оказались Ti-содержащими. Количество Ti варьирует в основном в пределах 0.02–0.10 а.ф.; наибольшая же его концентрация, зафиксированная в краевых частях зональных кристаллов из образцов с красным форстеритом, составила 0.38 а.ф. = 6.9 мас. % TiO<sub>2</sub>. Такая высокотитанистая слюда существенно обеднена фтором и обогащена железом (до 0.41 Fe<sup>3+</sup> = 7.4 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); согласно правилам номенклатуры, она относится к оксифлогопиту.

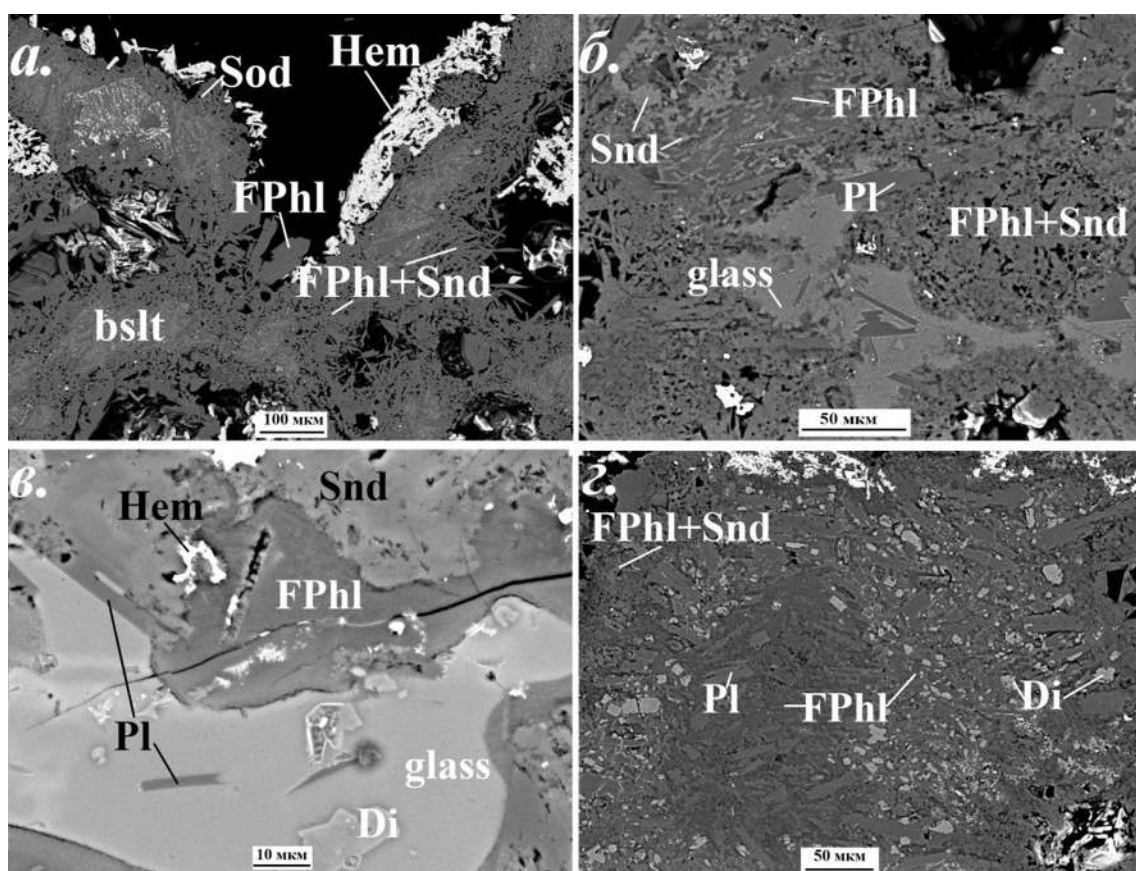


Рис. 5.30. Санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты: а) тонкие сращения санидина и фторфлогопита, развитые по основной массе базальта под корочками гематита, фторфлогопита и содалита; б) развитие санидина по микролитам лабрадора и фторфлогопита – по стеклу в реликтах базальта с гиалиновой структурой основной массы; в) фторфлогопит, развитый по стеклу базальта; г) участок апобазальтового агрегата, по периферии состоящий из тонкого сращения санидина и фторфлогопита, далее – из фторфлогопита, окружающего незамещенные микролиты лабрадора и диопсид-авгита; в центре – из фторфлогопита с микролитами лабрадора. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Таблица 5.17. Представительные анализы минералов группы слюд из газовых метасоматитов и инкрустаций фумаролы Арсенатной

	Фторфлогопит									Оксифлогопит		Янжуминит и фтортетраферрифлогопит					
	ТОЛЬ 3623_05	AP2-1- 06	AP2-6- 1_01	AP2-6- 2_01	AP1- 15/1_03	AP1- 15/1_06	AP1- 7/2_02	ТОЛЬ 5423-04	AP1- 15/4_01	AP1- 15/4_03	AP1- 15/3_01	ТОЛЬ 5381-02	AP3- 4_06	AP3- 5_05	ТОЛЬ 4650-06	AP44- 4_05	ТОЛЬ 5403-18
	мас. %																
Na <sub>2</sub> O	1.83	0.72	0.45	0.21	0.42	0.53	0.47	0.33	0.63	0.35	0.34	0.68	1.44		0.61	0.66	0.79
K <sub>2</sub> O	9.92	10.59	11.09	11.15	11.37	11.00	10.13	11.17	10.63	10.42	10.77	8.88	10.93	11.18	9.77	9.03	8.72
CaO	0.07		0.07	0.08		0.21							0.34	0.29	0.09		0.09
MgO	23.09	26.04	27.46	27.21	27.46	26.81	25.20	27.11	24.08	19.02	19.47	24.37	23.17	23.23	23.80	21.34	19.50
MnO		0.11															0.15
CuO	3.57														0.92		1.08
ZnO	0.53														0.62		0.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.06	12.26	10.15	12.69	12.65	11.75	14.02	12.29	11.47	16.02	14.68		2.33	0.54		1.54	0.42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.15	1.55	0.89	1.50	0.93	0.88	1.76	1.59	3.26	7.17	7.37	3.34	3.54	3.55	3.74	12.43	19.59
SiO <sub>2</sub>	44.79	42.34	44.54	40.03	41.86	41.58	35.82	41.44	42.65	37.97	38.38	58.28	51.26	54.76	55.61	51.89	45.62
TiO <sub>2</sub>	1.41	1.19	0.31	0.34	0.81	0.95	1.60	1.90	2.44	6.94	6.71		0.20	0.30		0.35	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0.17												
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0.12	0.10						0.22		0.09			0.48
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				1.24			2.51					0.77			0.61		
F	8.01	7.87	8.81	7.92	8.02	7.72	6.87	7.76	6.82	4.22	4.22	7.64	8.14	8.48	9.25	6.97	6.79
Cl	0.10	0.07		0.09								0.05	0.12				0.20
O=(F,Cl) <sub>2</sub>	-3.39	-3.33	-3.71	-3.34	-3.38	-3.25	-3.25	-3.27	-2.87	-1.77	-1.78	-3.23	-3.43	-3.57	-3.89	-2.94	-2.91
<b>Сумма</b>	<b>102.13</b>	<b>99.41</b>	<b>100.06</b>	<b>99.13</b>	<b>100.43</b>	<b>98.28</b>	<b>97.81</b>	<b>100.32</b>	<b>99.11</b>	<b>100.33</b>	<b>100.16</b>	<b>101.00</b>	<b>98.02</b>	<b>98.87</b>	<b>101.14</b>	<b>101.27</b>	<b>101.03</b>
Формула в расчете на $\sum(O, F, Cl) = 12$																	
K	0.89	0.96	0.99	1.02	1.02	1.01	0.97	1.01	0.97	0.97	1.01	0.77	1.00	1.00	0.85	0.81	0.82
Na	0.25	0.10	0.06	0.03	0.06	0.07	0.07	0.04	0.09	0.05	0.05	0.09	0.20		0.08	0.09	0.11
Ca	0.01		0.01	0.01			0.02						0.03	0.02	0.01		0.01
$\sum I$	<b>1.15</b>	<b>1.06</b>	<b>1.06</b>	<b>1.06</b>	<b>1.08</b>	<b>1.10</b>	<b>1.04</b>	<b>1.05</b>	<b>1.06</b>	<b>1.02</b>	<b>1.06</b>	<b>0.86</b>	<b>1.23</b>	<b>1.02</b>	<b>0.94</b>	<b>0.90</b>	<b>0.94</b>
Mg	2.42	2.76	2.87	2.92	2.89	2.88	2.81	2.86	2.58	2.06	2.12	2.47	2.48	2.44	2.44	2.24	2.15
Mn		0.01															0.01
Cu	0.19														0.05		0.06
Zn	0.03														0.03		0.03
Al		0.04		0.01	0.02		0.01		0.03	0.13	0.08						
Fe <sup>3+</sup>	0.11	0.08	0.02	0.08	0.05	0.05	0.10	0.05	0.18	0.39	0.41	0.17	0.07	0.08	0.08	0.44	0.51
Ti	0.07	0.06	0.02	0.02	0.04	0.05	0.09	0.10	0.13	0.38	0.37		0.01	0.02		0.02	
$\sum M$	<b>2.82</b>	<b>2.95</b>	<b>2.91</b>	<b>3.03</b>	<b>3.00</b>	<b>2.98</b>	<b>3.01</b>	<b>3.01</b>	<b>2.92</b>	<b>2.96</b>	<b>2.98</b>	<b>2.64</b>	<b>2.56</b>	<b>2.54</b>	<b>2.60</b>	<b>2.70</b>	<b>2.76</b>
Si	3.16	3.01	3.13	2.88	2.95	3.00	2.68	2.94	3.06	2.76	2.81	3.96	3.68	3.85	3.83	3.66	3.37
Al	0.84	0.99	0.84	1.07	1.03	1.00	1.22	1.03	0.94	1.24	1.19		0.20	0.04		0.13	0.04
Fe <sup>3+</sup>			0.03										0.12	0.11	0.12	0.22	0.57
P <sup>5+</sup>					0.01												
V <sup>5+</sup>					0.01							0.01					0.02
As <sup>5+</sup>				0.05			0.10					0.03			0.05		
$\sum T$	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>
F	1.78	1.77	1.96	1.80	1.79	1.76	1.79	1.74	1.55	0.97	0.98	1.64	1.85	1.89	2.01	1.55	1.58
Cl	0.01	0.01		0.01								0.01	0.01				0.03

$\sum I = K+Na+Ca$ ,  $\sum M = Mg+Mn+Cu+Zn+{}^MAl+Fe+Ti$ ;  $\sum T = Si+{}^TAl+Fe+P+V+As$

### 5.3.9 Продукты метасоматического изменения оливина в санидиновых и санидин-фторфлогопитовых газовых метасоматитах

В фумарольных камерах, для которых характерен данный тип метасоматического изменения базальта, в кристаллах магматического оливина наблюдается окислительный распад в основном начальных стадий – т.е. с образованием форстерита  $Fo_{90-94}$  и лайхунитоподобной фазы (см. раздел 5.2); встречается и железистый оливин почти без признаков распада, о чем упоминалось выше.

Типы замещения кристаллов (как исходных, так и как претерпевших окислительный распад) здесь различны под инкрустациями разного минерального состава.

В образцах с корками фторфлогопита, красного форстерита, магнезиоферрита и гематита (их описание см. ниже) встречены псевдоморфозы диопсида (рис. 5.31-а) с включениями энстатитоподобной фазы, что характерно для более глубоких зон Арсенатной. Отмечены в том числе псевдоморфозы, в которых одна половина кристалла замещена диопсидом, а другая – фторфлогопитом (рис. 5.31-б; по-видимому, в данном случае фторфлогопит развивается не по оливину, а по диопсиду). Под теми же инкрустациями, в других кусках измененного шлака, попадаются псевдоморфозы, состоящие только из клиноэнстатита.

Под инкрустациями нижней части зоны арсенатов группы аллюодита кристаллы магматического оливина могут быть частично или полностью замещены: 1) клиноэнстатитом (рис. 5.31-в,г); 2) эгирин-авгитом (рис. 5.31-д,е); 3) слюдами – янжуминитом  $KMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$  и фтортетраферрифлогопитом  $KMg_3[Fe^{3+}Si_3O_{10}]F_2$  (рис. 5.31-з,е,д; 5.32). Всем этим фазам, за исключением фтортетраферрифлогопита, сопутствуют обильные вкрапления гематита. Химические составы силикатов из псевдоморфоз приведены в таблицах 5.17 и 5.18. Чаще всего наблюдаются комбинированные псевдоморфозы, в которых разные участки кристаллов состоят из какого-либо одного клинопироксена (клиноэнстатит и эгирин-авгит вместе ни разу не отмечались, что, впрочем, не исключает такой возможности) и янжуминита/фтортетраферрифлогопита. Нередки и чисто слюдяные псевдоморфозы; при этом янжуминит и фтортетраферрифлогопит могут находиться в пределах одного замещенного кристалла. Вдоль границы псевдоморфозы с апобазальтовым агрегатом санидина иногда отмечаются тонкие (до 20 мкм) каймы фторфлогопита, обедненного алюминием (рис. 5.32-в).

Возможно, существует под этими инкрустациями и ещё один тип замещения форстерита: в одном из образцов измененного шлака в бывших кристаллах оливина совместно с янжуминитом и эгирин-авгитом встречены выделения феррисанидина

K[Fe<sup>3+</sup>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] (рис. 5.31-е; табл. 5.18), хотя не исключено, что этот полевой шпат развивался не по оливину, а по каким-то включениям (например, по стеклу).

Таблица 5.18. Химический состав клиноэнстатита, эгирин-авгита и феррисанидина из псевдоморфоз по оливину.

	Клиноэнстатит			Эгирин-авгит				Феррисанидин		
	AP2- 1-05	ТОЛБ 5423- 06	ТОЛБ 5381- 01	AP3- 5_04	AP3- 5_06	AP3- 5_07	AP3- 5_08	AP3- 4_08	AP3- 4/1_0 1	
	мас. %									
Na <sub>2</sub> O				6.45	6.17	7.66	8.22	Na <sub>2</sub> O	0.21	0.26
MgO	37.04	38.81	36.17	15.30	12.93	10.73	9.18	K <sub>2</sub> O	14.72	15.01
CaO	0.58	0.20		10.05	11.25	9.16	9.37	CaO	0.09	
MnO	2.32	0.53	0.11					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.11
FeO			0.40					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.11	24.35
CuO	0.23	0.62	4.88					SiO <sub>2</sub>	57.92	58.95
ZnO			0.41					TiO <sub>2</sub>	0.19	0.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.57	0.10	0.37	0.56	0.32	0.19	<b>Сумма</b>	<b>97.50</b>	<b>98.89</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29	2.07	1.41	12.32	13.74	17.03	18.62			
SiO <sub>2</sub>	57.39	58.30	57.29	54.63	52.90	52.41	53.22			
TiO <sub>2</sub>				0.55	0.53	0.43	0.59			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0.15	0.09	0.09	0.17			
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			1.00	0.09	0.79	1.06	0.85			
<b>Сумма</b>	<b>100.12</b>	<b>101.10</b>	<b>100.32</b>	<b>99.91</b>	<b>98.96</b>	<b>98.89</b>	<b>100.41</b>	Формула в расчете на 8 атомов O		
	Формула в расчете на сумму катионов, равную 4									
Na				0.45	0.44	0.55	0.59	Na	0.02	0.03
Ca	1.87	1.93	1.84	0.39	0.45	0.37	0.37	K	0.98	0.98
Mg	0.02	0.01		0.82	0.72	0.60	0.51	Ca	0.01	
Mn			0.01					∑A	<b>1.01</b>	<b>1.01</b>
Fe <sup>2+</sup>	0.07	0.02						Al	0.02	0.01
Cu	0.01	0.02	0.13					Fe <sup>3+</sup>	0.95	0.94
Zn			0.01					Si	3.02	3.03
Al				0.01				Ti	0.01	0.01
Fe <sup>3+</sup>	0.03	0.02	0.01	0.32	0.38	0.47	0.51	∑T	<b>4.00</b>	<b>3.99</b>
Ti				0.01	0.01	0.01	0.02			
∑(M2, M1)	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>			
Al	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01			
Fe <sup>3+</sup>	0.03	0.03	0.03	0.01		0.01				
Si	1.96	1.95	1.95	1.97	1.96	1.96	1.97			
V <sup>5+</sup>				0.00	0.00	0.00	0.00			
As <sup>5+</sup>			0.02	0.00	0.02	0.02	0.02			
∑T	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>			

Для пироксенов  $\sum(M2, M1) = Na+Ca+Mg+Mn+Fe+Cu+Zn+{}^MAl+Ti$ ;  $\sum T = {}^TAl+{}^TFe+Si+V+As$ .  
 Для феррисанидина  $\sum A = Na+K+Ca$ ;  $\sum T = Fe+Al+Si+Ti$ .



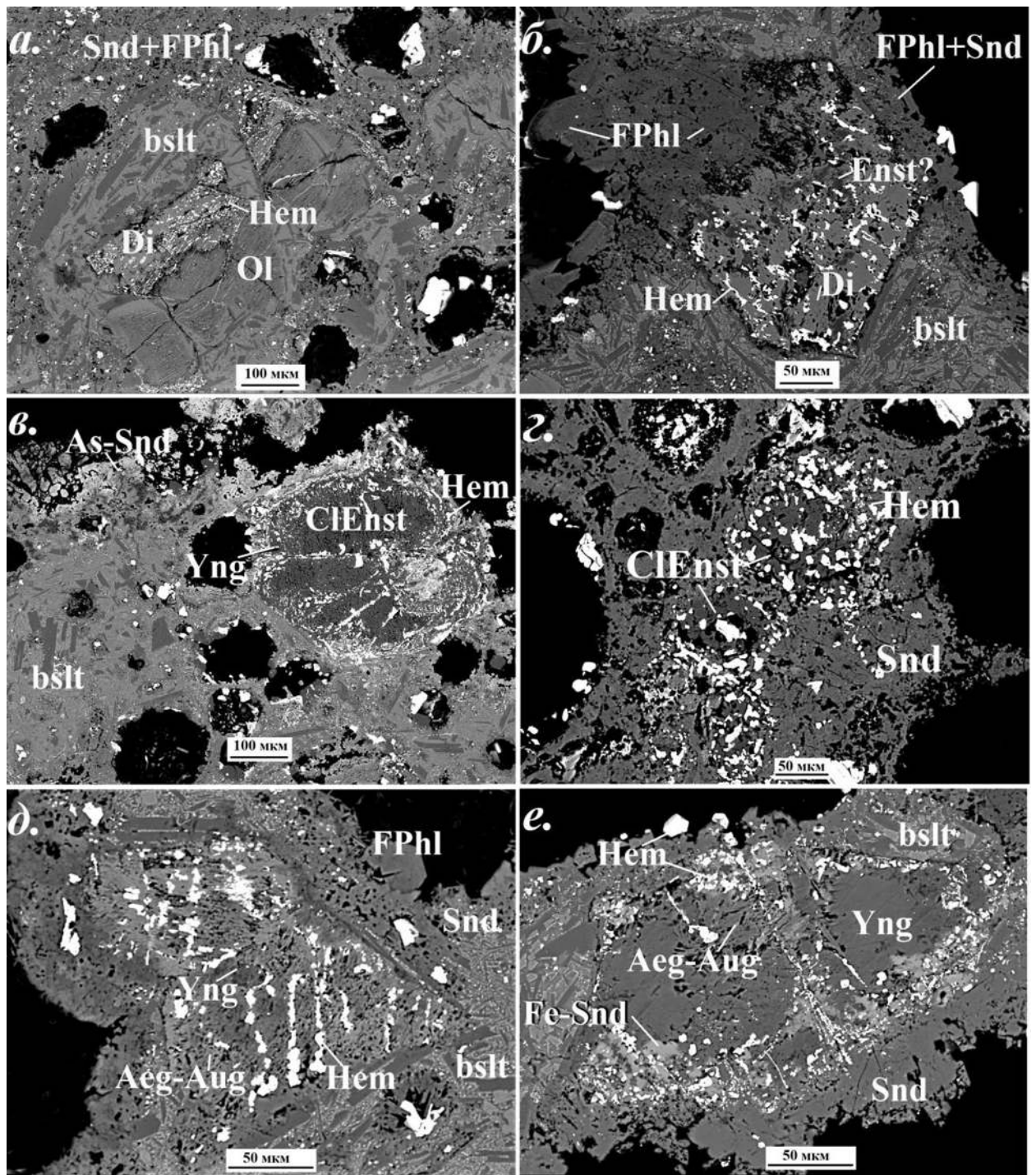


Рис. 5.31. Псевдоморфозы по кристаллам магматического оливина в нижней части зоны арсенатов группы аллюодита, образованные: а) диопсидом и гематитом; б) диопсидом с включениями гематита и фазы  $Mg_2[Si_2O_6]$ , а также фторфлогопитом; в) клиноэнстатитом, янжуминитом и гематитом; г) клиноэнстатитом и гематитом; д) эгирин-авгитом, янжуминитом и гематитом; е) эгирин-авгитом, янжуминитом, гематитом и феррисанидином. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

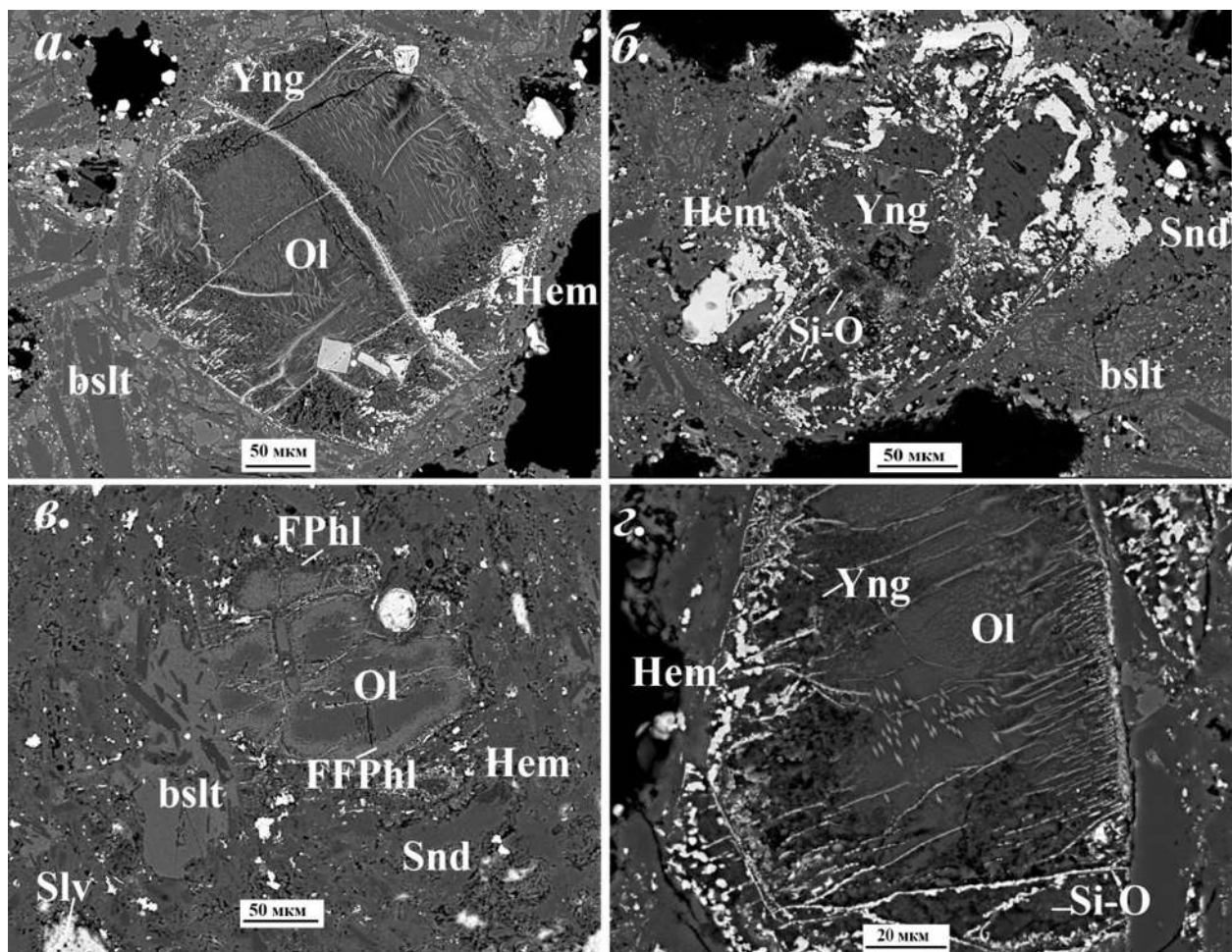


Рис. 5.32. Слюдяные псевдоморфозы по кристаллам магматического оливина: а) кристалл оливина со структурами окислительного распада, замещенный по краям агрегатом янжуминита и гематита; б) полная псевдоморфоза янжуминита, гематита и фазы кремнезёма по кристаллу оливина; в) кристалл оливина почти без признаков окислительного распада, замещенный по краям фтортетраферрифлогопитом, с каймой фторфлогопита на границе псевдоморфозы с апобазальтовым агрегатом санидина; д) частичная псевдоморфоза янжуминита, фазы кремнезёма и гематита по кристаллу оливина с выраженными структурами окислительного распада. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Выше по разрезу этой зоны, где в инкрустациях становится обилён йохиллерит, пироксены в псевдоморфозах уже не встречаются (как и в инкрустациях); оливин замещается янжуминитом и фтортетраферрифлогопитом, которым иногда сопутствует фаза кремнезёма (неидентифицированная здесь по причине малого размера выделений), развитая обычно ближе к краям замещаемого кристалла (рис. 5.32-б,в).

Кремнезём-слюдяные псевдоморфозы продолжают встречаться и в образцах из полиминеральной зоны, но только под теми корками, в которых обильны фторфлогопит и «сильвинит» (в частности, в ассоциации с армирандитом – см. далее).

В полиминеральной зоне, где становятся обильны тенорит, сульфаты группы лангбейнита, медные арсенаты, по кристаллам оливина образуются псевдоморфозы,

состоящие преимущественно из кристобалита с включениями гематита и тенорита. Замещение сопровождается появлением в кристаллах достаточно отчетливой вторичной метасоматической зональности (рис. 5.33).

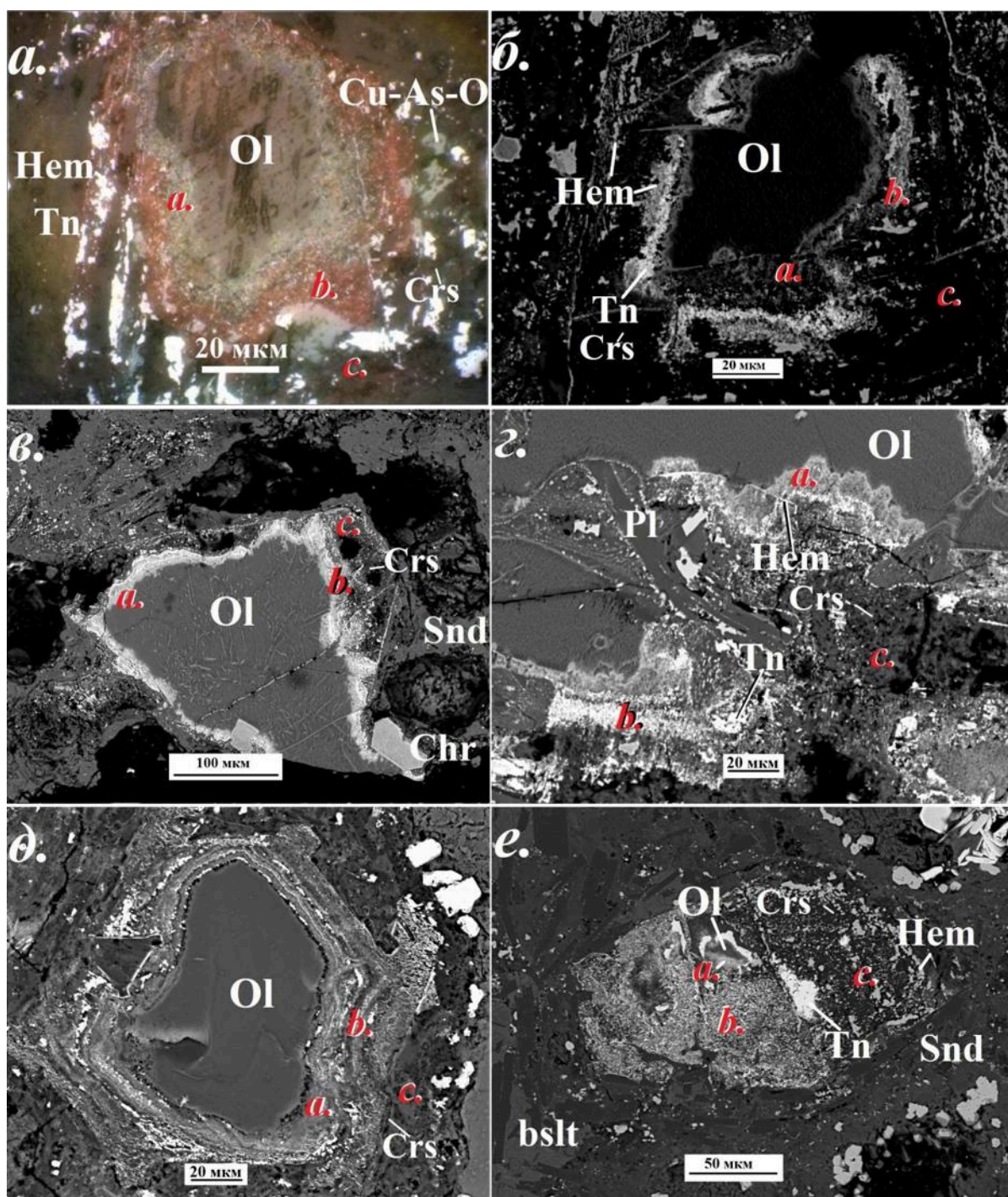


Рис. 5.33. Метасоматически измененные кристаллы оливина из образцов с инкрустациями медных арсенатов и минералов группы лангбейнита. Латинскими буквами обозначены: а – зона, обогащенная Cu и обедненная Mg с неясным фазовым составом на фронте замещения оливина; б – скопления гематита и тенорита в матрице кристобалита; с – агрегат кристобалита с включениями гематита, тенорита и сульфатов. Полированные срезы. а – фотография в отраженном свете, б–е – РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Оливин (обычно со структурами распада) сохраняется в центральных либо граничащих с незамещенным базальтом частях зерен. Такие незамещенные реликты оливина обрамляет тонкая (обычно <10–20 мкм) кайма, имеющая достаточно резкую внутреннюю границу и сложенная неразличимыми при используемых увеличениях минеральными фазами. Её средний химический состав таков (мас. %): 45.0 SiO<sub>2</sub>, 35.0 CuO и 11.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.5 K<sub>2</sub>O, 1.8 MgO, 1.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3 TiO<sub>2</sub>, 0.2 CaO и 3.0 SO<sub>3</sub>. Далее отмечаются зернистые выделения гематита и тенорита в матрице кремнезёма в виде прерывистых, иногда ритмично чередующихся слоев различной толщины – от 2–3 до 50 мкм. Слои оксидов сменяются затем существенно кремнезёмовой зоной со следующим усредненным химическим составом (мас. %): 79.2 SiO<sub>2</sub>, 5.1 K<sub>2</sub>O, 3.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.1 Na<sub>2</sub>O, 0.8 CuO, 0.5 ZnO, 0.3 CaO, 0.3 MgO, 0.3 Cs<sub>2</sub>O, 0.1 TiO<sub>2</sub>, 5.5 SO<sub>3</sub>. Согласно данным КР-спектроскопии (Приложение 5), этот агрегат состоит преимущественно из кристобалита. В нем местами отмечаются зерна гематита и тенорита (до 20 мкм), а также мельчайшие (до 10 мкм) включения кальциолангбейнита. В некоторых случаях среди кристобалита наблюдаются выделения разнообразных арсенатов, в катионной части которых могут присутствовать Cu, Na, Mg, Ca, Al. Как правило, они идентичны тем, что развиты вне псевдоморфозы, в порах вмещающего её минерального агрегата.

### **5.3.10 Минералогия инкрустаций, пространственно сопряженных с санидиновыми и санидин-фторфлогопитовыми газовыми метасоматитами**

Минеральный состав возгонов, сопутствующих санидиновым газовым метасоматитам, разнообразен. Опишем наиболее распространённые минеральные ассоциации.

#### ***Минеральные ассоциации нижней части зоны арсенатов группы аллюодита***

Переход от Na-санидиновых газовых метасоматитов к санидиновым осуществляется под описанными выше касситерит-гематитовыми и кальцийохиллеритовыми инкрустациями с ангидритом. Индикатором появления метасоматического санидина с незначительной концентрацией Na можно считать развитие в инкрустациях обильного фторфлогопита. Эта слюда здесь нарастает непосредственно на метасоматический санидин-фторфлогопитовый или санидиновый агрегат, образуя обширные скопления бесцветных, золотисто-жёлтых или густо-оранжевых псевдогексагональных тонкопластинчатых кристаллов величиной от первых десятков микрон до 0.5 мм. Чешуйки фторфлогопита поздних зарождений составляют хаотические сростки или розетки диаметром до 1–2 мм на агрегатах гематита, касситерита и арсенатов.

Далее вверх по разрезу нижней половины указанной зоны тоже прослеживаются как существенно арсенатные, так и почти безарсенатные касситерит-гематитовые инкрустации (рис. 5.34). Значительное распространение здесь, кроме фторфлогопита, получают фазы кремнезёма и минералы группы афтиталита, появляется сильвин (в т.ч. с ламеллями галита – результат распада высокотемпературного твердого раствора  $(K,Na)Cl$  – т.н. «сильвинит»), а роль ангидрита становится весьма незначительной.

В инкрустациях существенно арсенатного минерального состава, занимающих на стенках полостей значительные площади, главными минералами являются члены ряда кальцийохиллерит-бадаловит (рис. 5.34-а-в). Они образуют крупные щётки или разноориентированные агрегаты удлиненно-призматических кристаллов размером обычно до 2 мм, в некоторых образцах до 5 мм. Цвет их меняется от лазурно-синего (кальцийохиллерит) до коричневатого-зеленого и коричневого (бадаловит). Подложкой для этих корок может служить как чисто санидиновый, так и санидин-фторфлогопитовый агрегат. Реже они нарастают на скопления гематита (под ними, в свою очередь, по базальту могут быть развиты и санидин, и слюда). Совместно с представителями группы аллюодита в подчиненном количестве могут находиться F-содержащие арсенаты – тилазит, свабит, арсеновагнерит. Они наблюдаются преимущественно в виде мелких (обычно не более 100 мкм) кристаллов либо в виде ксеноморфных зерен. Иногда по микрозональности в порах можно однозначно заключить, что эти арсенаты начинают образовываться позже минералов группы аллюодита, иногда же последние обрастают и замещают их.

Для того и другого типа инкрустаций весьма типичны фазы кремнезёма, которые обычно слагают прерывистые рыжеватые корочки, покрывающие в основном участки апобазальтового санидинового агрегата, свободные от других минералов.

Встречаются здесь обогащенный As санидин (в арсенатных инкрустациях до филатовита) и минералы ряда гаюин-содалит (собственно эксгалационного, а не газовой-метасоматического происхождения), но значительных скоплений они не образуют. Санидин наблюдается в виде столбчатых кристаллов длиной до 0.5 мм или белых радиально-лучистых агрегатов диаметром до 1 мм, содалит и гаюин – в виде сростков изометричных желтоватых и розоватых кристаллов величиной  $< 0.5$  мм.

Беломаринаит и сильвин являются относительно поздними минералами инкрустаций: они нарастают поверх арсенатных, гематитовых, касситеритовых и кремнезёмных корочек. Как правило, они встречаются отдельно друг от друга, в разных участках фумарольных камер. Беломаринаит образует как тонкие ( $< 0.5$  мм) корочки, так и достаточно крупные (диаметром обычно до 5 мм, иногда до 2 см) гексагональные

тонкопластинчатые кристаллы, иногда скелетные (наподобие снежинок), которые прозрачны и бесцветны при извлечении образцов из горячих фумарольных камер, а при охлаждении мутнеют, приобретая молочно-белый цвет – в них начинается распад (подробнее см. работу Shchipalkina et al., 2021) (рис. 5.34).



Рис. 5.34. Инкрустации нижней части зоны арсенатов группы аллюодита: а) существенно арсенатные корки на стенках фумарольной камеры; б) участок эксгалиационной корки с неравномерным распределением кальцийохиллерита (синий), касситерита (рыжий) и беломаринаита (белый); в) агрегаты бадаловита (зеленый) и кальцийохиллерита (синий), обрастающие мелкими выделениями сульфата группы афтиталита; г) сплошная белесая корочка и крупные скелетные кристаллы беломаринаита на агрегате гематита; д) тонкопластинчатые кристаллы беломаринаита на агрегате гематита; е) футляровидные и нитевидные кристаллы сильвина.

Аналогичным образом изменяется богатый Na сильвин. Его кристаллы часто скелетные, реберные (в т.ч. футляровидные), иногда нитевидные, размером до 1 см (чаще 1–5 мм) (рис. 5.34-е).

Отдельного рассмотрения заслуживают существенно фторфлогопитовые инкрустации с гематитом, магнезиоферритом, красным форстеритом и фторапатитом (рис. 5.35), почти аналогичные тем, что описаны для более глубоких зон фумаролы, и отличающиеся, фактически, только обилием фторфлогопита и типом изменения базальта. Такие корки встречены в одной из полостей южной части Арсенатной.

Основная масса базальта здесь замещается санидин-фторфлогопитовым агрегатом, отдельными участками (площадью 1–5 см<sup>2</sup>) – только санидином; по вкрапленникам магматического оливина развиты диопсид либо клиноэнстатит.

Корка состоит из последовательно нарастающих на метасоматически измененный базальт слоя красного форстерита мощностью до 0.5 мм, магнезиоферрит-гематитового агрегата (до 0.2–1.0 мм), а также поздних выделений фторфлогопита и форстерита. В форстерите нередко наблюдается зональность по содержанию As, а также наличие / отсутствию структур окислительного распада (рис. 5.35-д). Некоторые участки измененного шлака покрыты только золотисто-желтыми и рыжевато-коричневыми скоплениями фторфлогопита.

Интересной находкой в образцах этого типа стал ксенолит, состоящий из серого тонкозернистого кварца (рис. 5.35-б). В изображениях его среза, полученных в отраженных электронах, просматриваются мелкие поры и трещинки, которые частично оказались заполнены сильвином (рис. 5.35-е). На контакте с санидин-фторфлогопитовым агрегатом в ксенолите наблюдается узкая (50–200 мкм) зона, состоящая из диопсида (достаточно химически чистого) и сменяющего его во внешней части санидина (тоже почти без примесей). Между поверхностью ксенолита и измененным базальтом находится зазор толщиной около 0.2 мм, который заполнен ажурными сростками хорошо ограниченных столбчатых кристаллов оливково-зелёного диопсида; этот пироксен нарастает и на открытые поверхности ксенолита.

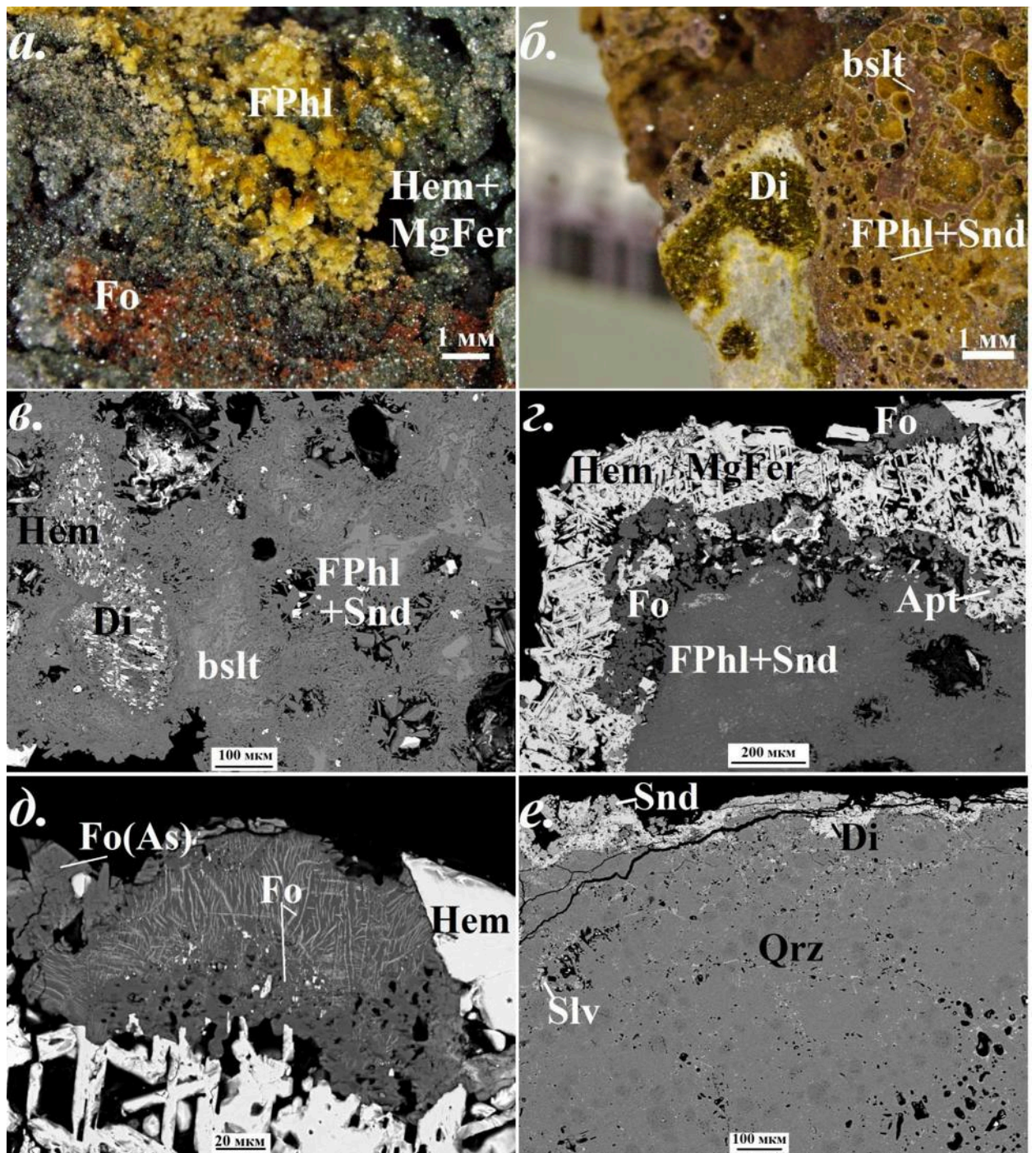


Рис. 5.35. Скопления форстерита и фторфлогопита на магнезиоферрит-гематитовой корке; б) кварцевый ксенолит, покрытый корочкой диопсида, среди базальта, частично замещенного агрегатом санидина и фторфлогопита; в) псевдоморфозы диопсида и гематита по кристаллам магматического оливина среди санидин-фторфлогопитового агрегата с реликтами базальта; г) корка из форстерита, гематита, магнезиоферрита и фторапатита на апобазальтовом агрегате санидина и фторфлогопита; д) зональный агрегат форстерита на гематите: форстерит  $Fo_{100}$  с 1 мас. %  $As_2O_5$  → форстерит со структурами окислительного распада → форстерит  $Fo_{100}$  с 6 мас. %  $As_2O_5$ ; е) ксенолит, сложенный кварцем с мельчайшими вкраплениями и прожилками сивьина, замещаемый по краю диопсидом и санидином. в–е – полированные срезы, РЭМ-изображения в отраженных электронах.



### *Минеральные ассоциации верхней части зоны арсенатов группы аллюодита*

Вверх по разрезу продолжают развиваться все те же минералы, что и в нижней части рассматриваемой зоны, но появляются представители группы аллюодита, обогащенные медью, – никенихит и йохиллерит, – а также кальциолангбейнит, получают распространение афтиталит, натроафтиталит и метатенардит (рис. 5.36).

Арсенаты группы аллюодита (бадаловит, никенихит, йохиллерит, кальцийохиллерит) здесь либо слагают совместно с другими минералами практически сплошные сине-сиреневые корки (рис. 5.37-а,в), покрывающие сотни квадратных сантиметров измененного шлака, либо образуют мелкие (от 1 до 5 мм) гнезда среди апобазальтового агрегата санидина. Морфология этих минералов здесь разнообразна: это пучки длиннопризматических кристаллов длиной от <0.05 мм до 3 мм (рис. 5.36-в), конвертообразные кристаллы величиной до 2 мм (нередко в различной мере расщепленные), тонкопластинчатые выделения наподобие яичной скорлупы (рис. 5.36-з), ксеноморфные зерна разного размера и массивные агрегаты. Подложкой для них служит санидиновый или санидин-фторфлогопитовый агрегат или корочка гематита (рис. 5.36-а-в); мелкие выделения, относящиеся к поздним зарождениям, могут находиться в срастаниях с сульфатами группы афтиталита и кальциолангбейнитом или нарастать на них (рис. 5.36-г,е). Возрастные соотношения между более и менее богатыми медью членами группы изменчивы в разных фумарольных полостях, как показано в работе (Кошлякова, 2019): наблюдалось даже обрастание йохиллерита кальцийохиллеритом. Как и в нижней части данной зоны, в этих корках нередки свабит, тилазит и арсеновагнерит.

Существенные скопления слагают минералы группы афтиталита. Остается распространенным беломаринаит; его ажурными корками из сrostков гексагональных пластинок инкрустированы потолочные части некоторых полостей; здесь наблюдается его нарастание в том числе непосредственно на апобазальтовый агрегат. Другие минералы системы  $K_2SO_4-Na_2SO_4$  представлены мутными бесформенными корками и отдельными «каплевидными» зернами со структурами распада твердого раствора (рис. 5.36-з), а также более поздними водяно-прозрачными таблитчатыми или бочонковидными с гексагональным сечением кристаллами величиной до 2 мм. Фазы, впоследствии претерпевшие распад, нарастали поверх ранних выделений арсенатов и могли, по-видимому, кристаллизоваться совместно с их поздними зарождениями.

В отдельных участках распространен сильвинит (рис. 5.37-з); встречаются волокнистые белые скопления флюоборита (см. Главу 4).

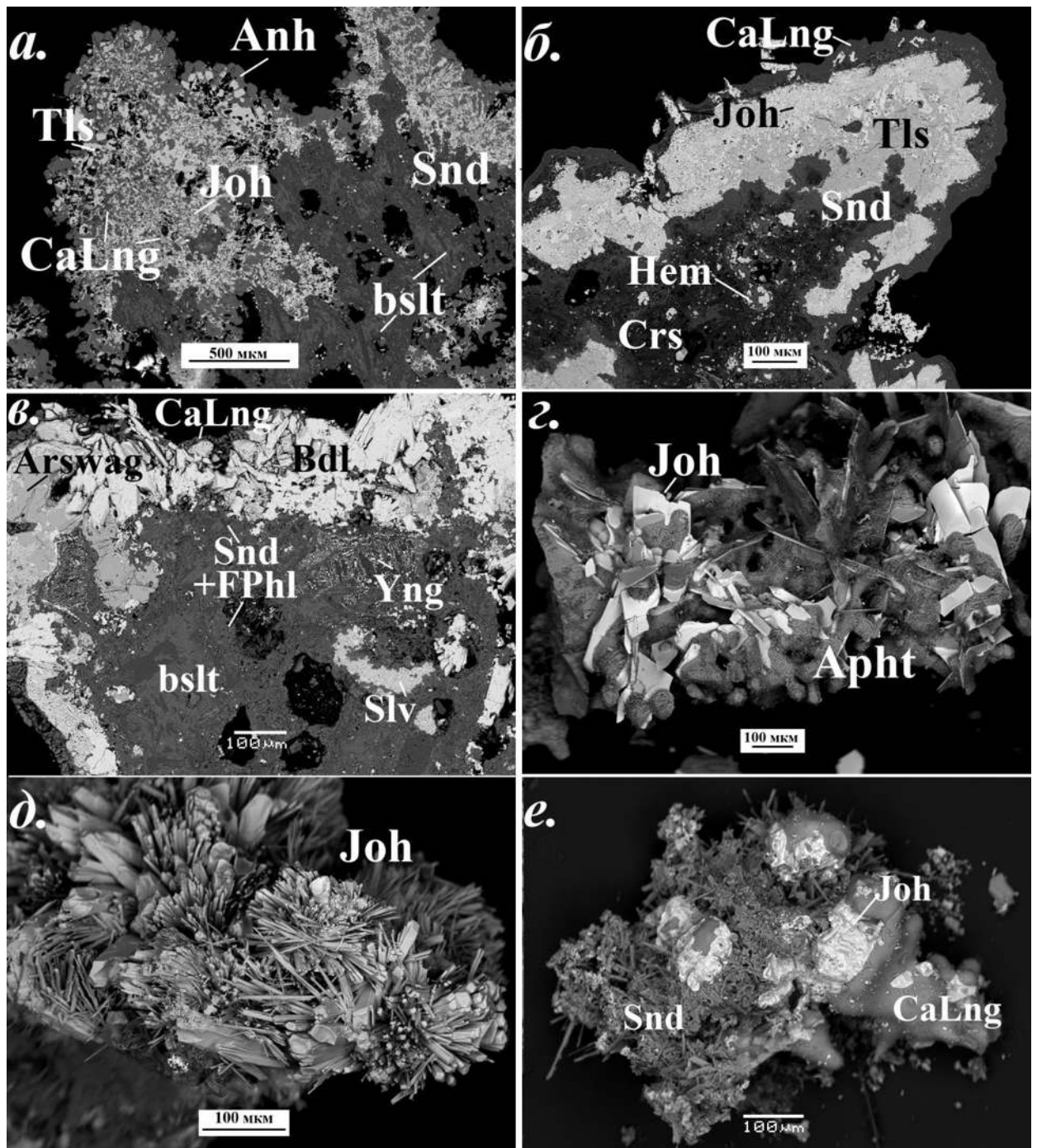


Рис. 5.36. а) Корка из йохиллерита, тилазита, кальциолангбейнита и ангидрита, нарастающая на агрегат санидина с реликтами базальта; б) агрегат йохиллерита с вростками тилазита, покрытый корочкой кальциолангбейнита с наростами позднего йохиллерита, на апобазальтовом агрегате санидина с участками кристобалита; в) корочка бадаловита с вростками арсеновагнерита, покрытая кальциолангбейнитом, на апобазальтовом агрегате санидина и фторфлогопита с псевдоморфозой янжуминита по оливину и заполняющим пору сильвином; г) агрегат скорлуповатых выделений йохиллерита и содержащего структуры распада «каплевидного» афтиталита (результат совместного роста?); д) агрегат длиннопризматических кристаллов йохиллерита; е) тонкие выделения позднего йохиллерита на массивной корочке кальциолангбейнита, обрастающие кристаллами санидина. а–в – полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Кальциолангбейнит (в том числе его ромбическая модификация) в этих инкрустациях встречается исключительно в виде тонких (<0.3 мм) корочек (рис. 5.36-а,б,в,е), нарастающих на метасоматический санидин, фазы кремнезема, арсенаты, ранний гематит, а также на продукты распада твердого раствора  $(K,Na)_2SO_4$ . В некоторых фумарольных полостях агрегаты арсенатов, ранних сульфатов группы афтиталита и кальциолангбейнита покрыты прозрачными корочками ангидрита, состоящими из мельчайших изометричных кристаллов. В некоторых участках встречаются скопления сильвина; он, как правило, поздний по отношению к арсенатам.

### ***Инкрустации полиминеральной зоны***

Здесь широкое распространение получают собственные минералы Cu. Из оксидов наряду с гематитом во всех камерах становится обилён тенорит, повсеместно образующий в инкрустациях зернистые скопления, пластинчатые (нередко сдвойникованные) и игольчатые кристаллы разных размеров и их сростки. Он отлагается, по-видимому, в течение всего процесса минералообразования и представлен несколькими зарождениями. Встречаются медные шпинелиды – купрошпинель и термаэрогенит, а также Cu-содержащий ганит; рутил, псевдобрукит, иногда касситерит. Арсенаты характеризуются широким набором видообразующих катионов, который включает Na, K, Ca, Mg, Cu, Al, Ti. Среди сульфатов наиболее распространены минералы групп лангбейнита и афтиталита, арканит, ангидрит, значительные скопления в некоторых камерах образует крашенинниковит. Из числа силикатов здесь развит, в первую очередь, обогащенный As санидин, реже встречаются фторфлогопит и содалит. К этой же зоне приурочены и скопления флюоборита. В некоторых участках корок обилён сильвин (в т.ч. «сильвинит»).

Наиболее распространенный тип инкрустаций представлен *полиарсенатной ассоциацией с сульфатами групп лангбейнита и афтиталита*. Из арсенатов в этих корках, наряду с членами группы аллюодита (йохиллеритом, брадачекитом, а также менее распространенными хатертитом, хреновитом, никенихитом, бадаловитом), в обилии находятся чисто медные арсенаты (ламмерит, ламмерит-β, поповит, эриклаксаманит, козыревскит) и достаточно большое число минералов с разнообразными комбинациями катионов. Йохиллерит и брадачекит представлены здесь призматическими (до игольчатых) и таблитчатыми кристаллами величиной до 2 мм, зёрнами неправильной формы, тонкими скорлуповатыми выделениями густо-синего, сизого, сине-фиолетового, красновато-коричневого цвета (рис. 5.37-б,д,е). Как и глубже по разрезу фумаролы, разные по составу представители группы аллюодита могут образовывать сложные сростания друг с другом или слагать зоны в пределах одного кристалла.

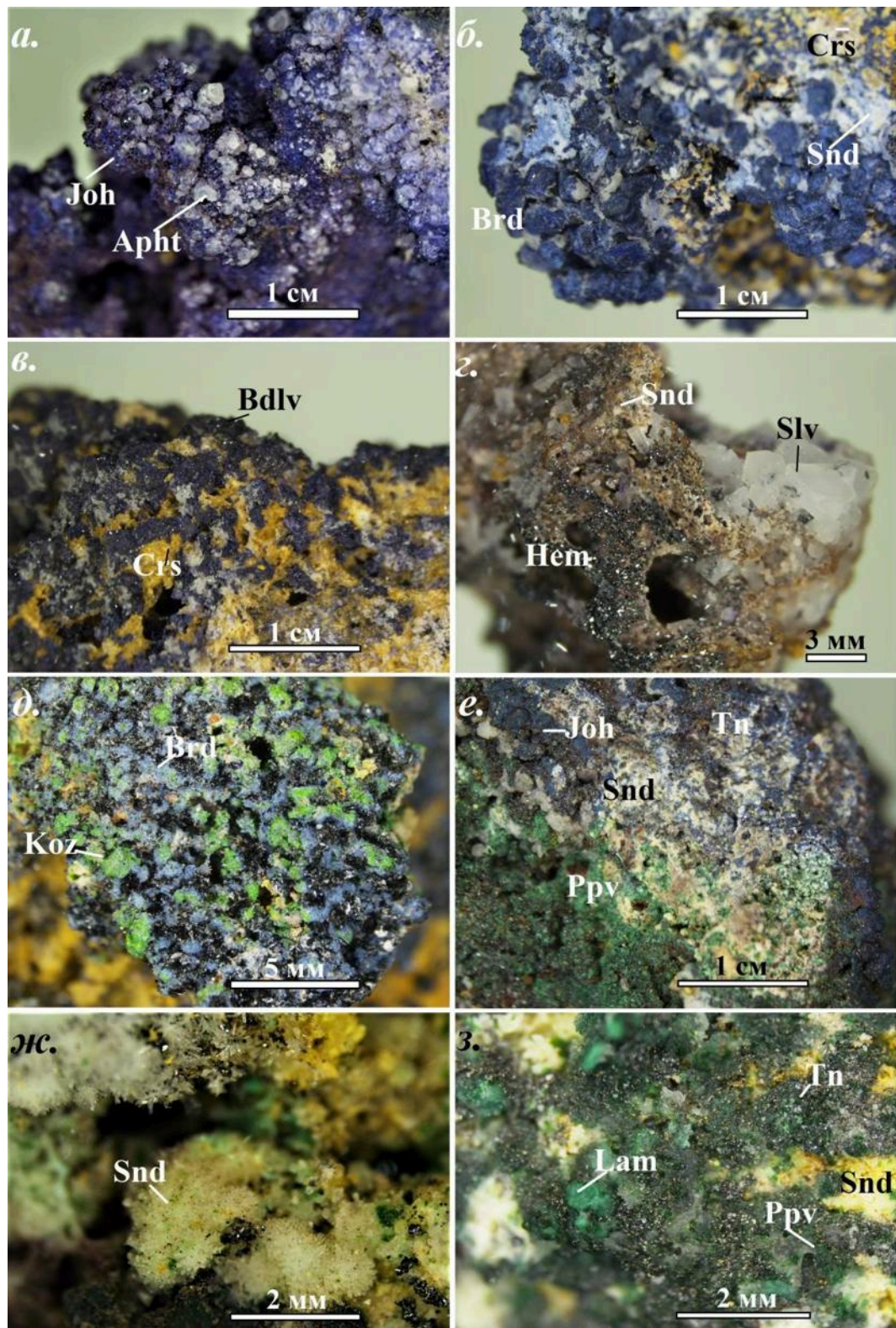


Рис. 5.37. Инкрустации верхней части зоны арсенатов группы аллюодита (а,в,г) и полиминеральной зоны: а) агрегат йохиллерита и нарастающие на него кристаллы сульфата группы афтиталита; б) конвертообразные кристаллы брадачекита в ассоциации с санидином и кристобалитом; в) расщепленные кристаллы бадаловита в ассоциации с кристобалитом; г) корочка «сильвинита» и гематита на апобазальтовом агрегате санидина; д) агрегат брадачекита и козыревскита; е) корочки йохиллерита, поповита и тенорита на метасоматическом агрегате санидина; ж) радиально-лучистые агрегаты санидина; з) корочка ламмерита, поповита и тенорита на метасоматическом агрегате санидина.

Ламмерит  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$  образует полупрозрачные густо-голубовато-зелёные короткостолбчатые, таблитчатые или пластинчатые кристаллы с ромбовидным сечением размером до 1 мм (рис. 5.37-з). Для ламмерита- $\beta$  характерны сростки пластинчатых, таблитчатых или столбчатых кристаллов, нередко в разной степени расщепленных, цвет которых меняется от бледно-жёлто-зелёного до бутылочно-зелёного. Поповит  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$  наблюдается в виде агрегатов мелких (обычно не более 50 мкм) короткопризматических или пластинчатых кристаллов жёлто-зелёных и оливково-зелёных оттенков (рис. 5.37-е,з). Эриклаксманиит  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$  (триклинная модификация) образует травяно-зелёные мелкие (до 0.1 мм) кристаллы таблитчатого облика или зерна неправильной формы. Козыревскит  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$  (ромбическая модификация) встречается в виде розеток или радиальных сростков (<1 мм величиной) уплощенных призматических кристаллов насыщенного яблочно-зелёного цвета (рис. 5.37-д).

Весьма распространенным арсенатом является урусовит  $\text{CuAl}[\text{AsO}_4]$ . Для него типичны сростки удлинённых, обычно расщепленных и слабо искаженных, светло-голубовато-зелёных кристаллов размером менее 1 мм. В изученных образцах часто встречается также аларсит  $\text{Al}[\text{AsO}_4]$ , наблюдающийся в основном в виде бесцветных или желтоватых тонкозернистых скоплений. Другие арсенаты более редки.

Как и в нижележащих зонах фумаролы, подложкой для арсенатных корок служит либо непосредственно апобазальтовый агрегат санидина (без фторфлогопита), либо слой гематита, имеющий толщину в разных образцах от 0.1 мм до 1.5 мм. Согласно результатам ранее проведенных наблюдений (Рекор et al., 2018a; Кошлякова, 2019), среди арсенатов в пределах полиминеральной зоны снизу вверх в целом прослеживается смена менее богатых медью представителей этого класса более богатыми: йохиллерит → брадачекит → урусовит → ламмерит → эриклаксманиит и козыревскит → поповит. В срезах наших образцов зональность корок чаще всего соответствует этой последовательности, но иногда встречается и обратная картина, в частности, замещение ламмерита урусовитом и нарастание йохиллерита на медные арсенаты.

Сульфаты группы лангбейнита, представленные здесь обогащенным Mg кубическим кальциолангбейнитом и Ca-содержащим лангбейнитом и образующие между собой тесные сростания, обычно образуют корки на арсенатных агрегатах, но и поверх этих сульфатов могут встречаться мелкие выделения медных арсенатов, йохиллерита или брадачекита поздних зарождений. Метатенардит, афтиталит, натроафтиталит и арканит обычно отлагаются позднее минералов группы лангбейнита.

Часто в этой ассоциации наблюдаются бесцветные длинностолбчатые кристаллы обогащенного As санидина, собранные в радиально-лучистые агрегаты диаметром до 2 мм

(рис. 5.37-жс). Санидин образует несколько зарождений и может встречаться как в виде вростков в медных арсенатах и минералах группы аллюодита, так и нарастать на корочки лангбейнита, кальциолангбейнита и афтиталита. Нередко отмечаются фазы кремнезёма (преимущественно кристобалит), образующие корочки как на апобазальтовом агрегате, так и на выделениях арсенатов и сульфатов.

Гнёздами встречаются участки инкрустаций, где развиты преимущественно арсенаты группы аллюодита, а медных арсенатов и урусовита почти нет. К верхней части полиминеральной зоны появляются, напротив, участки без арсенатов группы аллюодита.

Отдельно в этой зоне стоит выделить «арсмирандитовую» ассоциацию, которая встречается в фумарольных полостях небольшими «пятнами». Она отличается не только набором минеральных фаз, но и типом замещения магматического оливина: если под описанными выше полиарсенатными корками по оливины развивается агрегат кристобалита, гематита и тенорита (раздел 5.3.9), то в данном случае возникают сложные псевдоморфозы, состоящие из кристобалита в периферийных частях и янжуминита/фтортетраферрифлогопита в центральных.

Минеральный состав этих инкрустаций характеризуется широким видовым разнообразием. Из арсенатов отмечены минералы ряда йохиллерит-брадачекит, хатертит, медные арсенаты, тилазит, свабит, меланарсит, а также арсмирандит  $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$  и леманнит  $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$ , которые встречается только здесь, образуя тонкие корочки, состоящие из очень мелких (не более 20 мкм) изометричных кристаллов густо-оливково-зелёного цвета (рис. 5.38-а,б,е). Арсмирандит и леманнит поздние по отношению к другим арсенатам.

Сульфаты здесь представлены афтиталитом и натроафтиталитом (без структур распада), лангбейнитом и кальциолангбейнитом (Cu-содержащими), арканитом, пальмиеритом  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ , анлезитом, федотовитом  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  и халькокианитом  $\text{CuSO}_4$ .

Из алюмосиликатов, помимо As-санидина, в небольшом количестве присутствуют фторфлогопит и содалит; последний в этой ассоциации наблюдается преимущественно в тесных сростках с тилазитом. Существенные скопления слагают фазы кремнезёма. Вместе с гематитом и теноритом отмечаются мелкие выделения касситерита и псевдобрукита. Весьма обилён в этих инкрустациях сильвин.

Полную зональность эксгаляционных корок здесь проследить достаточно сложно из-за разнообразия фаз и их неравномерного распределения. Медные сульфаты и пальмиерит отмечаются не по всей площади инкрустаций, а пятнами в 1–5 см<sup>2</sup>. В срезах отчетливо видно, что эти фазы ранние: пальмиерит последовательно обрастает халькокианитом и

федотовитом, затем медными арсенатами, лангбейнитом/кальциолангбейнитом, афтиталитом (рис. 5.38-в,г), а на них, в свою очередь, встречаются наросты йохиллерита и брадачекита.

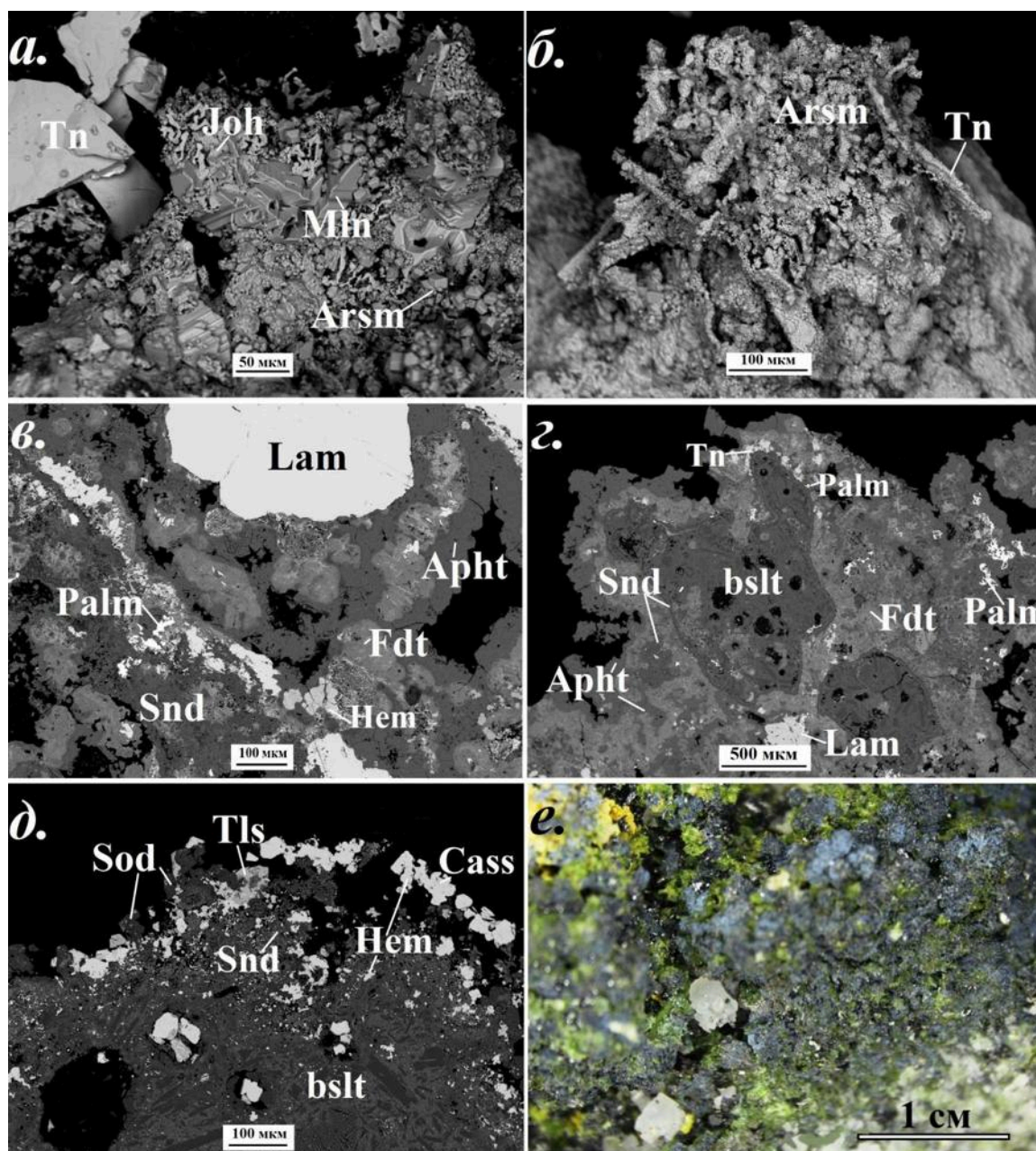


Рис. 5.38. «Арсмирандитовая» ассоциация: а) корка, состоящая из йохиллерита, мелантерита, арсмирандита и тенорита; б) арсмирандит, обрастающий пластинчатые кристаллы тенорита; в) скопления пальмиерита и гематита на апобазальтовом агрегате санидина с нарастающей на них коркой афтиталита, федотовита и ламмерита; г) реликты базальта среди метасоматического агрегата санидина, обрастающего коркой пальмиерита, тенорита, федотовита и афтиталита; д) корочка из содалита, тилазита, гематита и касситерита на развитом по базальту агрегате санидина на участке без сульфатных инкрустаций; е) кристаллы сильвина, нарастающие на корку арсмирандита и йохиллерита. в-д – полированные срезы. а-д – РЭМ-изображения в отраженных (а, в-г) и вторичных (б) электронах.

Вне этих участков образуют скопления арсенаты группы аллюодита, тилазит, свабит, фторфлогопит, содалит, фазы кремнезёма, тогда как K-Na и K-Mg-Ca сульфаты практически отсутствуют. Арсмирандит и леманнит встречаются и в тех, и в других корках; они достаточно поздние и нарастают на минералы группы аллюодита, афтиталит и даже на кристаллы позднего тенорита. Последним отлагается сильвин.

Кроме описанных, в полиминеральной зоне встречаются инкрустации с преобладанием сульфатов K, Na, Mg и Ca – лангбейнита, кальциолангбейнита, афтиталита, натроафтиталита, метатенардита, арканита, ангидрита, крашенинниковита и других. Сульфаты, содержащие щелочноземельные металлы, почти всегда являются более ранними по отношению к арканиту и минералам группы афтиталита, тогда как между собой могут находиться в разных возрастных отношениях.

#### ***Инкрустации «зелёной» зоны (зоны медных сульфатов)***

Чёткую границу между полиминеральной и «зелёной» зонами провести сложно: смена медных арсенатов медными сульфатами происходит постепенно.

Инкрустации «зелёной» зоны состоят преимущественно из медных сульфатов и оксосульфатов (эвхлорин, вульфит, хлоротионит, халькокианит, долерофанит, дравертит, федотовит и др.), лангбейнита, ангидрита, вантгоффита, англезита, тенорита, гематита, иногда встречаются флюорит, селлаит и галит; в малых количествах присутствуют минералы, типичные для более высокотемпературных ассоциаций (Cu-содержащие арсенаты, санидин, фторфлогопит, псевдобрукит) (рис. 5.39).

Эти минералы могут образовывать между собой сложные срастания, так что последовательность их кристаллизации достаточно трудно интерпретировать однозначно.

Мощность санидинового агрегата, замещающего основную массу базальта, под такими инкрустациями существенно меньше, чем в нижележащих зонах разреза: вокруг пор и под поверхностью эксгаляционной кристаллической корки санидин прослеживается обычно не более чем на 0.5 мм, а чаще зоны замещения имеют ширину менее 0.1 мм (рис. 5.40). Иногда по базальту здесь может развиваться и санидин-фторфлогопитовый агрегат (рис. 5.40-в). Эти типы газовых метасоматитов проявлены только в нижней части «зеленой» зоны: постепенно их сменяет следующий тип – описанные далее высококремнистые метасоматиты.



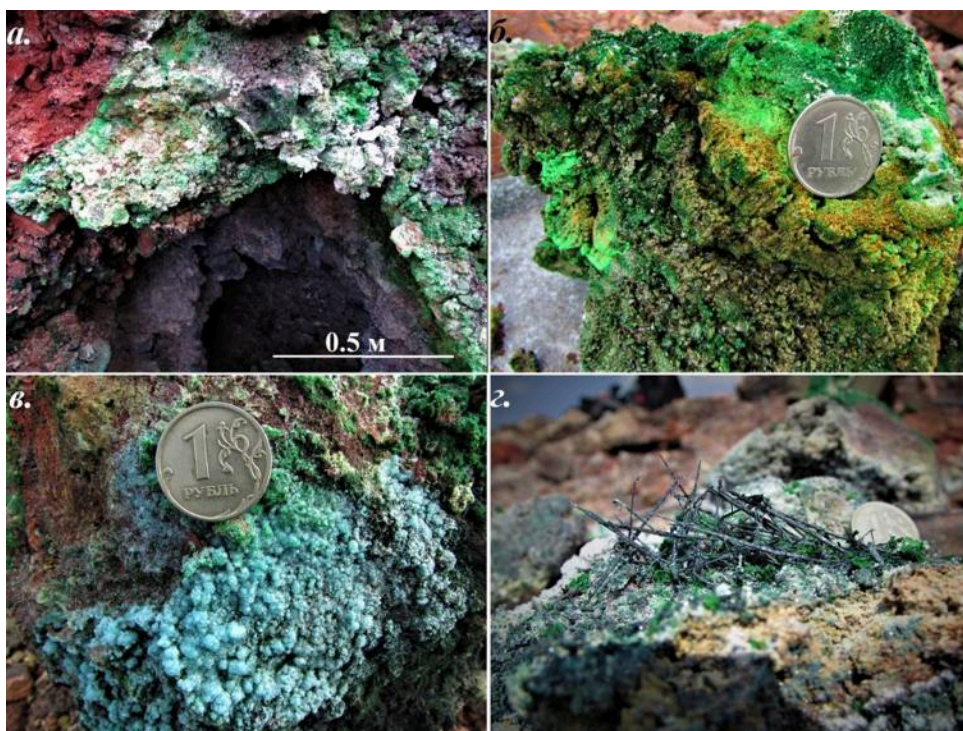


Рис. 5.39. Инкрустации зоны медных сульфатов («зелёной» зоны): а) корки медных сульфатов на стенках fumarольной камеры; б) коричневый долерофанит на зеленом эвхлорине; в) голубой метатенардит с эвхлорином; г) кристаллы тенорита, обрастающие и частично замещенные агрегатами медных сульфатов.

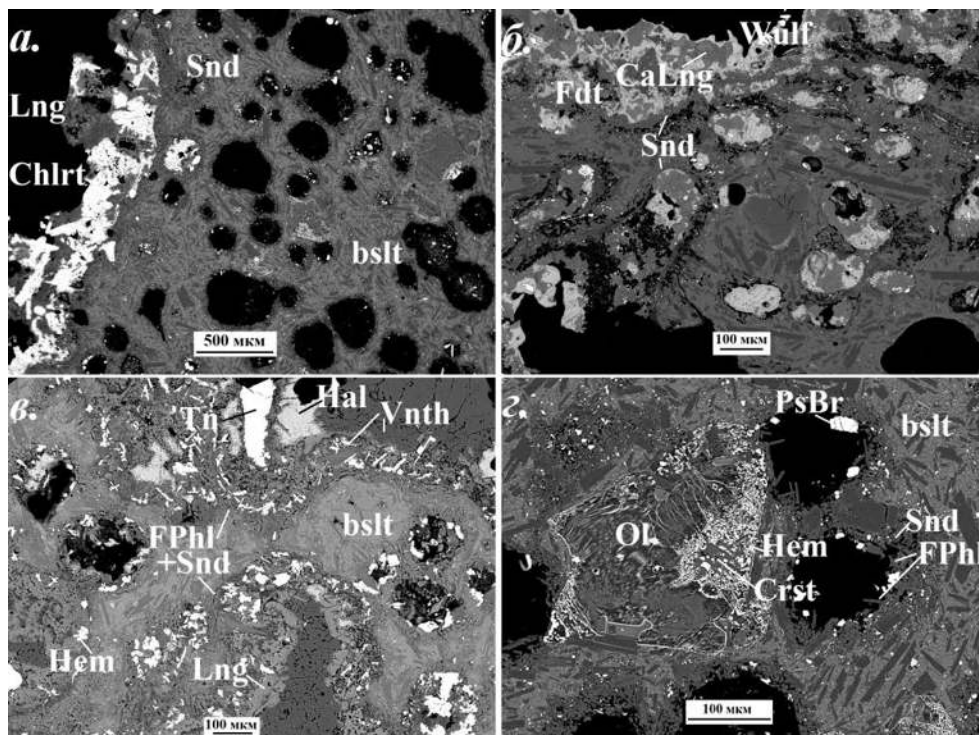


Рис. 5.40. Изменение базальта под инкрустациями «зеленой» зоны: а) тонкий слой санидинового агрегата под коркой хлоритионита и лангбейнита; б) каймы санидина вокруг пор и под коркой из федотовита, вольфита и кальциолангбейнита; в) каймы санидин-фторфлогопитового агрегата под корками лангбейнита, вантгоффита, гематита, тенорита и галита; г) санидин-фторфлогопитовые каймы вокруг пор рядом с вкрапленником оливина, частично замещенным агрегатом кристобалита и гематита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

### 5.3.11 Высокремнистые газовые метасоматиты

В большей части «зелёной» зоны по основной массе базальта развивается тонкопористый, плохо поддающийся полировке, агрегат, состоящий, главным образом, из разных фаз кремнезема (кристобалита, тридимита, аморфного  $\text{SiO}_2$  – по данным рамановской спектроскопии [см. Приложение 5]), нередко с вкраплениями гематита, придающего измененной породе кирпично-красный цвет. Зоны замещения по коркам возгонов имеют малую мощность – 0.01–0.1 мм (рис. 5.41, 5.42-а,б). В составе апобазальтовых агрегатов часто фиксируется  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (форма его нахождения не ясна), количество которого может составлять от 1 до 20 мас. %, а также примеси щелочных и щелочноземельных металлов, фтора, меди, титана (табл. 5.19, ан. 5–7).

В образце с гиалиновой структурой вулканической породы под коркой с медными сульфатами, ангидритом и флюоритом удается проследить последовательное развитие минеральной высококремнистой смеси по стеклу (рис. 5.41). Близ пор с сублиматами в стекловатой массе появляются хлопьевидные участки, в которых увеличивается содержание меди, а также фиксируются летучие элементы – F и Cl (точки 2 и 3 на рис. 5.41. и в табл. 5.19; точка 1 – неизменное стекло). На границе с агрегатом кремнезема стекло превращено в неоднородную тонкокристаллическую массу неясного фазового состава; химический состав здесь почти не меняется (точка 4). Далее развивается непосредственно минеральная смесь на основе фаз кремнезема (точка 5).

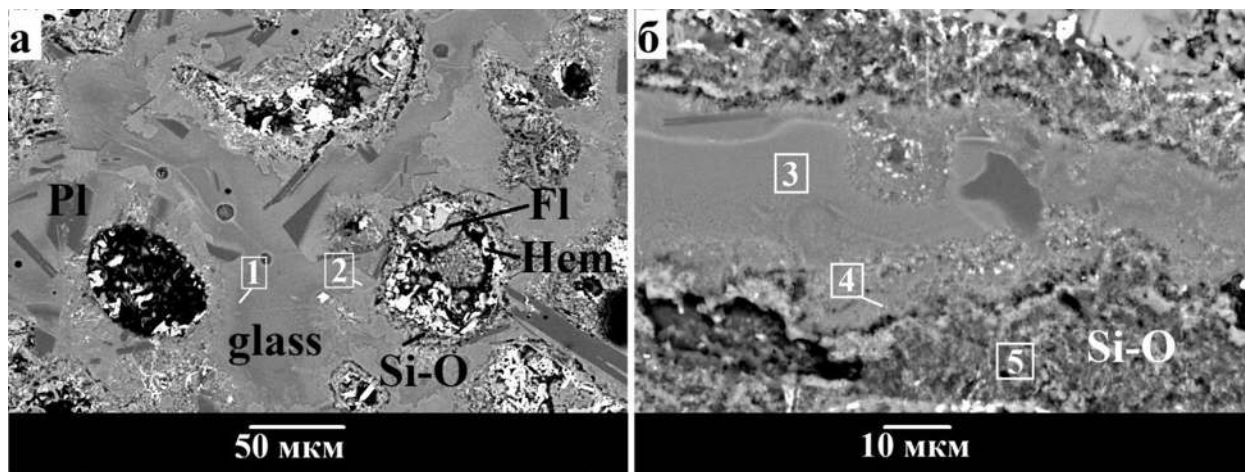


Рис. 5.41. Изменение стекла вокруг пор с сублиматами в базальте с гиалиновой структурой основной массы (пояснения в тексте). а – общий вид, б – укрупненный фрагмент. Цифрами обозначены точки анализов (табл. 5.19). Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Таблица 5.19. Химический состав различных участков стекловатой массы и продуктов ее изменения к рис. 5.41, а также высококремнистых метасоматитов из других образцов

	1	2	3	4	5	6	7
	ТОЛЬ 5798-18	ТОЛЬ 5798-04	ТОЛЬ 5798-11	ТОЛЬ 5798-10	ТОЛЬ 5798-9	АР30- 1_01	АР30- 3_02
	мас. %						
Na <sub>2</sub> O	0.37	1.51	1.10	1.69	0.55	0.40	0.70
K <sub>2</sub> O	1.00	0.36	2.06	1.09	0.20	0.91	0.51
CaO	8.79	10.74	5.57	2.33	0.53	1.02	0.55
MgO	5.23	5.24	5.32	4.39	0.57	0.56	0.69
MnO	0.23		0.21			0.06	0.12
CuO	1.04	4.75	3.92	9.44	5.82	3.01	4.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.54	15.67	16.48	15.62	6.16	9.01	18.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.42	7.88	10.29	7.11	1.28	0.92	2.03
SiO <sub>2</sub>	52.62	48.57	50.63	51.34	80.21	81.30	69.30
TiO <sub>2</sub>	1.75	1.53	1.51	1.36	1.07	1.22	1.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.52	0.45	0.44				
F		0.92	2.88	4.93	1.94	1.40	0.90
Cl		2.33	0.13	2.59	1.00	1.56	0.69
O=(F,Cl) <sub>2</sub>		-0.92	-1.24	-2.67	-1.05	-0.95	-0.54
<b>Сумма</b>	<b>99.51</b>	<b>99.95</b>	<b>99.30</b>	<b>99.22</b>	<b>98.28</b>	<b>100.42</b>	<b>98.20</b>

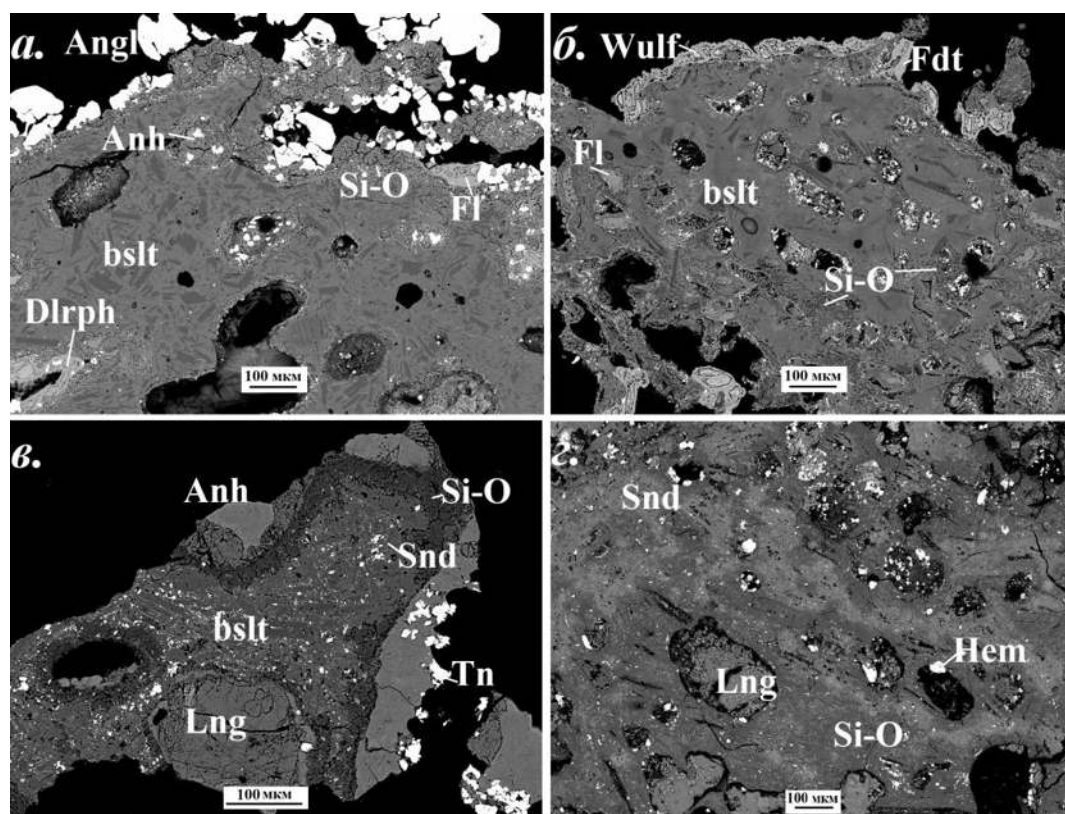


Рис. 5.42. Высококремнистые газовые метасоматиты: а) существенно кремнезёмовый агрегат под коркой англезита, долерофанита и флюорита; б) тонкие кремнезёмовые каймы под коркой вульфита, федотовита и флюорита; в) существенно кремнезёмовый агрегат, замещающий метасоматический санидин с реликтами микролитовой матрицы, под коркой лангбейнита, ангидрита и тенорита; г) то же, вокруг пор, заполненных лангбейнитом. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В ряде изученных образцов удалось наблюдать развитие агрегата кремнезёма не по базальту, а по заместившему его санидиновому агрегату (рис. 3.42-в,г). В этом случае агрегат кремнезёма наблюдается по краям пор и под наростами возгонов, а далее внутри образца сохраняется санидин, среди которого заключены реликты микролитовой и стекловатой матрицы. По кристаллам оливина здесь образуются псевдоморфозы кристобалита, гематита и тенорита, как и под арсенатными инкрустациями полиминеральной зоны.

#### **5.4 Продукты изменения базальта на поверхности Главного фумарольного поля**

Изменённые лавовые глыбы, вулканические бомбы и шлак в пределах поля на глубину около 30 см от дневной поверхности частично превращены в лёгкие пористые корки с пёстрыми окрасками от белых, пепельно-серых и жёлтых до зеленовато-серых и вишнёво-красных оттенков (рис. 5.43). Окрашивание породы связано, как было установлено ранее (Сандалов, 2020), с её частичной опализацией.

Изучение полированных срезов показало, что разные цвета породы соответствуют различным степеням её изменения. Коричнево-серые участки сложены неизменным базальтом. В вишнёво-красных и охристо-жёлтых участках в основной массе наблюдается девитрификация стекла и развитие гематита по магнетиту, а также образование по некоторым кристаллам плагиоклаза и оливина частичных или полных псевдоморфоз опала (такую картину условно будем считать первой стадией опализации – рис. 5.44-а-в). Серые и зеленоватые оттенки породы соответствуют второй ступени её метасоматического преобразования. Весь плагиоклаз здесь уже замещен фазой кремнезёма, отчасти начинает замещаться и диопсид-авгит; гематит почти полностью исчезает (рис. 5.44-а,б). По стекловатой матрице местами тоже развит агрегат фазы кремнезёма; там же, где она сохраняется, в ней появляются мелкие – величиной в несколько микрон – полости. Участки жёлтого и белого цвета почти нацело состоят из опала с редкими реликтами диопсид-авгита и стекла в виде включений неправильной формы, что соответствует конечной третьей стадии опализации (рис. 5.44-г).

Мощность и распределение этих участков изменчивы и зависят от степени пористости породы, а также от положения кусков породы относительно газовых струй. Иногда II и III стадии опализации прослеживаются в кусках шлака и вулканических бомбах лишь на первые миллиметры от поверхности, а иногда на 2–3 см. Изменение породы может быть отчетливо зональным, с сохранением неизменного или слабо измененного базальта в центральных частях образцов (рис. 5.43-б,г), либо проявляться неравномерно с разных сторон (рис. 5.43-в).

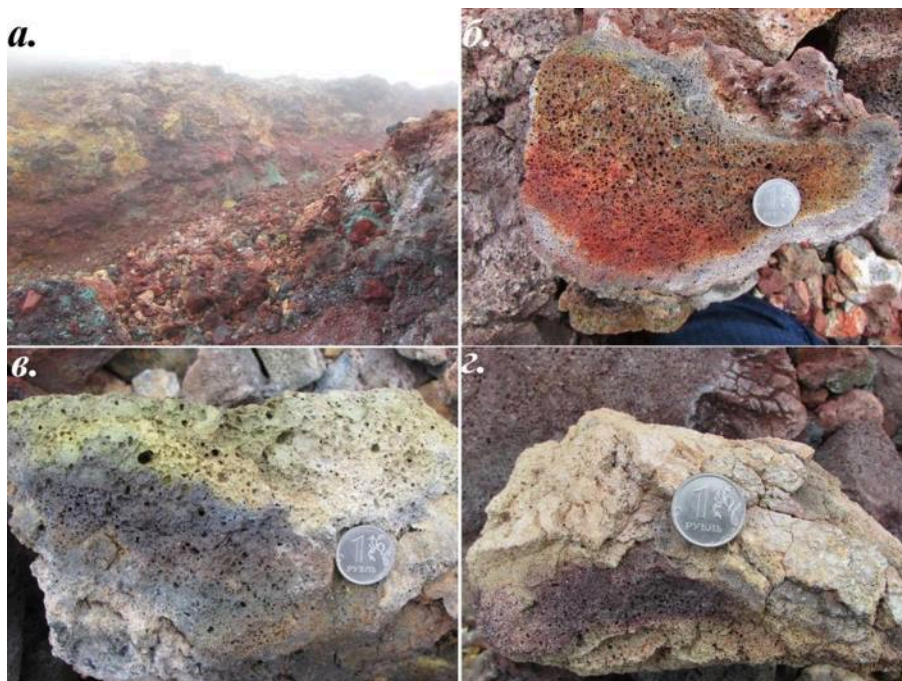


Рис. 5.43. а) Участок микроэрозии на кромке кратера Второго конуса СП БТТИ, где расположена фумарола Арсенатная (высота бортов около 3 м); б) скол частично опализированной вулканической бомбы; в-г) частично опализированные вулканические бомбы.

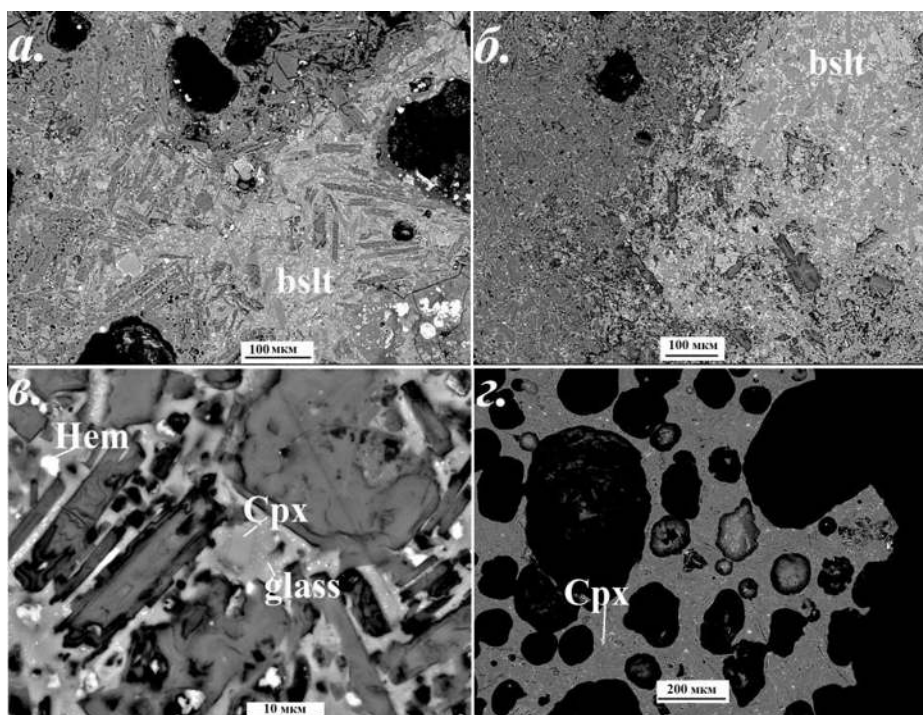


Рис. 5.44. Изменение базальта на поверхности Главного фумарольного поля Второго конуса: а-б) граница между слабо измененным базальтом с псевдоморфозами фазы кремнезема по кристаллам плагиоклаза (I стадия опализации) и существенно кремнезёмовым агрегатом с остатками диопсид-авгита и девитрифицированного стекла (II стадия); в) псевдоморфозы фазы кремнезема по кристаллам плагиоклаза среди частично сохранившейся стекловатой массы; г) полностью опализированная порода с мельчайшими реликтами диопсид-авгита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

По данным предыдущих исследований (Сандалов, 2020), опал здесь представлен КТ-разновидностью; с этим согласуются и результаты проведенной нами КР-спектроскопической диагностики (см. Приложение 5). Из примесей в опале зафиксированы  $\text{TiO}_2$  в количестве до 2.7 мас. %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1.6 мас. %,  $\text{Cl}_2$  – 0.5 мас. %, а также  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  – по 0.2 мас. %. На  $\text{SiO}_2$  приходится около 81 мас. % (отклонение суммы компонентов от 100 % связано с присутствием воды).

## **5.5 Газовые метасоматиты и инкрустации других фумарол**

### **5.5.1 Фумарола Ядовитая**

Инкрустации изученных в данной работе образцов из этой фумаролы по минеральному составу напоминают «зелёную» и отчасти полиминеральную зону фумаролы Арсенатной. Главными минералами в них являются гематит, тенорит, лангбейнит, кубическая модификация кальциолангбейнита, ангидрит, сульфаты группы афтиталита, арканит; обильные скопления образуют разнообразные медные сульфаты и оксосульфаты – эвхлорин, вульфит, федотовит, хлоротионит, пийпит, – а также пальмиерит, аларсит, ламмерит. Кроме того, в отличие от фумаролы Арсенатной, здесь встречаются ванадаты с  $\text{Cu}$  в качестве видообразующего катиона, такие как лионсит  $\text{Cu}_{3+x}(\text{Fe}^{3+}_{4-2x}\text{Cu}_{2x})(\text{VO}_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), ленинградит  $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ , староваит  $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$ , цизит  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Под этими корками наблюдается развитие по базальту санидиновых и высококремнистых газовых метасоматитов (рис. 5.45, 5.46).

Концентрация примесных компонентов в метасоматическом санидине варьирует в широких пределах (табл. 5.20); здесь встречается в т.ч. As-санидин с содержанием до 23 мас. %  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Весьма распространена в этой фумароле комбинация санидиновых и высококремнистых метасоматитов (рис. 5.46): вокруг участков незамещенного базальта наблюдаются зоны мощностью от 0.02 до 0.5 мм, в которых микролиты плагиоклаза замещаются и обрастают санидином, а по стекловатой массе и диопсид-авгиту развивается агрегат на основе кремнезема. Далее по направлению к поверхностям пор и кристаллических наростов следует зона шириной 0.02–0.2 мм, состоящая из существенно кремнезёмового агрегата. Химический состав высококремнистого метасоматического агрегата весьма изменчив. Некоторые его анализы приведены в таблице 5.21; там же показаны для сравнения анализы стекловатой массы базальта. Очевидно, этот агрегат представляет собой смесь фазы кремнезема с K-Na и, возможно, медными сульфатами, гематитом, а также некой фазой глинозема – содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может даже превышать количество  $\text{SiO}_2$ .

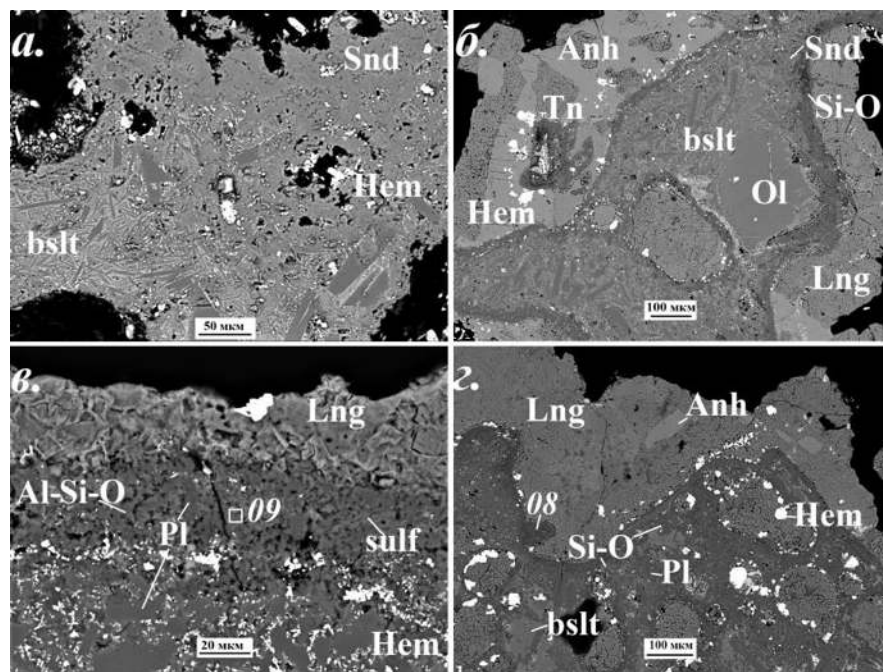


Рис. 5.45. Изменение базальта в fumarоле Ядовитой: а) агрегат санидина, развитый по основной массе базальта; б) кайма, состоящая преимущественно из кремнезема и обрамляющая участок базальта, частично замещенный санидиновым агрегатом; в) агрегат фаз глинозема и кремнезема с включениями неидентифицированных сульфатов, замещающий основную массу базальта под коркой лангбейнита; г) существенно кремнезёмовый агрегат с включениями неизменных кристаллов магматического лабрадора, развитый вокруг остатков базальта. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах. Цифрами показаны точки анализов из таблицы 5.21.

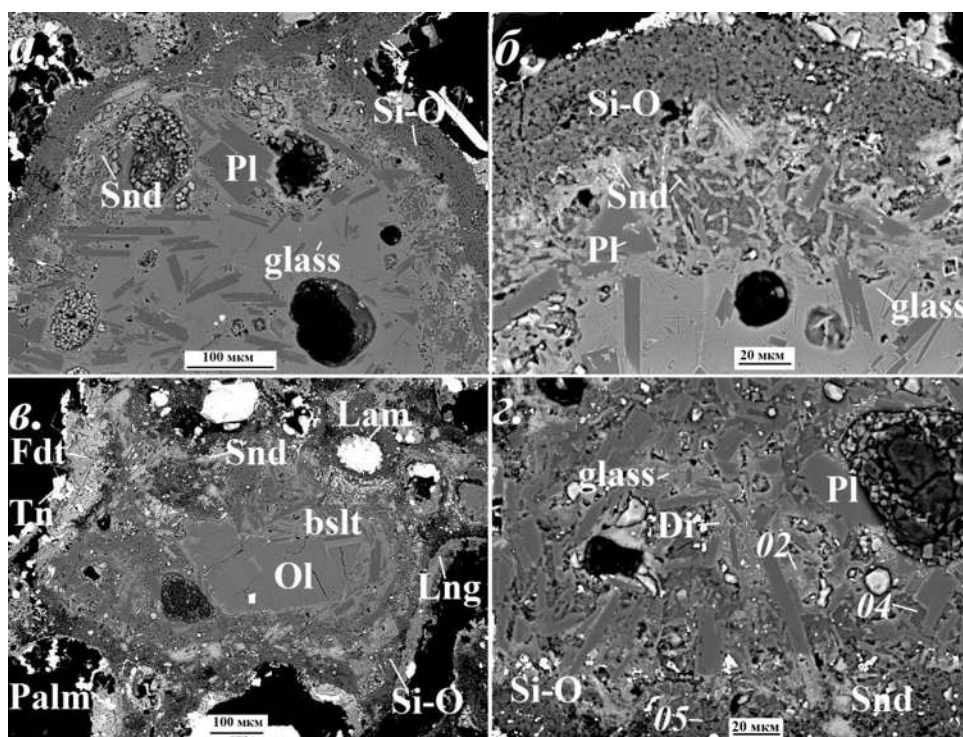


Рис. 5.46. Изменение базальта в fumarоле Ядовитой: зональный апобазальтовый агрегат: обрамляющая неизменный базальт зона с санидином, замещающим микролиты лабрадора, и агрегатом кремнезема в интерстициях, во внешней зоне сменяющаяся существенно кремнезёмовым агрегатом. (б) и (г) – увеличенные фрагменты фотографий (а) и (в) соответственно. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах. Цифрами показаны точки анализов из таблицы 5.21.

Таблица 5.20. Химический состав метасоматических санидина, As-санидина и Na-санидина из фумарол Ядовитой и безымянной

	Фумарола Ядовитая					Безымянная фумарола			
	L1-05	J1-12	J1-3	J3-03	J3-08	ТОЛЬ 5836-05	ТОЛЬ 5836-26	F3-04	F3-05
	мас. %								
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.26	0.51	0.22	0.40	3.03	3.01	3.89	4.07
K <sub>2</sub> O	16.07	14.59	15.72	13.72	14.23	11.97	12.07	11.09	10.88
CaO		0.18	1.26			0.51	0.45		0.17
CuO		0.49		0.76	0.69				
ZnO				0.39					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.68	23.64	21.69	28.60	26.28	18.58	18.02	21.47	21.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.01	0.45	0.40	0.47	1.39	0.94	0.64	0.60
SiO <sub>2</sub>	62.48	48.77	57.16	28.90	38.46	64.28	63.62	62.39	63.08
TiO <sub>2</sub>						0.08	0.09		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.00	3.95	2.16	3.15	2.61			1.85	1.71
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0.10					
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.83	4.94	1.97	22.33	18.29				
<b>Сумма</b>	<b>100.25</b>	<b>97.83</b>	<b>100.92</b>	<b>98.57</b>	<b>101.43</b>	<b>99.84</b>	<b>98.20</b>	<b>101.33</b>	<b>101.67</b>
	Формула в расчете на 8 атомов O								
Na	0.02	0.02	0.05	0.02	0.04	0.27	0.27	0.34	0.35
K	0.95	0.90	0.93	0.90	0.89	0.70	0.72	0.64	0.62
Ca		0.01	0.06			0.03	0.02		0.01
$\sum A$	<b>0.97</b>	<b>0.93</b>	<b>1.04</b>	<b>0.92</b>	<b>0.93</b>	<b>1.00</b>	<b>1.01</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>
Cu		0.02		0.03	0.03				
Zn				0.01					
Al	1.07	1.35	1.19	1.74	1.52	1.01	0.99	1.14	1.11
Fe <sup>3+</sup>		0.04	0.02	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.02
Si	2.88	2.36	2.66	1.49	1.88	2.95	2.96	2.80	2.82
Ti									
P	0.04	0.16	0.09	0.14	0.11			0.07	0.06
V				0.00					
As	0.02	0.12	0.05	0.60	0.47				
$\sum T$	<b>4.01</b>	<b>4.05</b>	<b>3.99</b>	<b>4.04</b>	<b>4.02</b>	<b>4.01</b>	<b>3.98</b>	<b>4.03</b>	<b>4.01</b>
Ab	2	2	5	2	4	27	27	35	36

$\sum A = K+Na+Ca$ ,  $\sum T = Si+Al+Cu+Zn+Fe+Ti+P+V+As$ . Ab – содержание альбитового компонента, мол. %.

Таблица 5.21. Химический состав стекла и высококремнистых газовых метасоматитов фумаролы Ядовитой

	Стекло			Высококремнистые газовые метасоматиты						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	J3_01	J3_05	J3_09	J3_04	J3_07	J1_11	J1_18	J1_14	L20_04	L21_08
	мас. %									
Na <sub>2</sub> O	0.33	0.46	0.33	1.66	0.86	0.30	0.55	1.22	1.80	
K <sub>2</sub> O	3.36	4.78	4.00	3.49	2.89	1.19	1.64	3.99	2.62	1.80
CaO	6.95	5.03	6.62	0.18			0.24		0.28	0.79
MgO	4.07	3.95	4.05	0.23						
FeO	12.86	11.90	12.53	1.86	0.33	0.59	0.83	1.05	5.23	6.71
MnO	0.23	2.26	0.18							
CuO	0.12	0.51		0.87	1.13	0.84	1.09	1.05	1.04	1.91
ZnO				3.69		0.40		0.36		3.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.56	14.76	14.60	6.91	0.51	0.84	10.98	18.98	41.70	17.84
SiO <sub>2</sub>	52.92	53.88	53.58	74.94	90.90	92.04	78.42	67.05	37.80	59.84
TiO <sub>2</sub>	2.34	2.22	2.26				0.50	0.22	2.21	0.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.72	0.78	0.80					0.45	1.32	0.29
SO <sub>3</sub>				5.28	4.21	1.84	2.86	5.81	7.39	5.19
<b>Сумма</b>	<b>98.48</b>	<b>100.53</b>	<b>98.95</b>	<b>99.10</b>	<b>100.83</b>	<b>98.04</b>	<b>97.11</b>	<b>100.18</b>	<b>101.39</b>	<b>98.64</b>



### 5.5.2 Фумарола Пятно

Из этой фумаролы изучен один образец, в котором измененный шлак покрыт бесцветным тонким (до 0.1 мм) слоем из смеси ангидрита и корякита  $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2[\text{SO}_4]_6$ .

Зона изменений в базальте в среднем имеет небольшую мощность – около 30–50 мкм – и наблюдается в виде белесого агрегата, состоящего преимущественно из фазы кремнезема и реликтов магматического плагиоклаза (рис. 5.47). При микрондовом анализе площадкой в составе агрегата зафиксированы следующие компоненты (в мас %): 79.0  $\text{SiO}_2$ , 11.1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.8  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.3  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.6  $\text{TiO}_2$ , 1.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.5  $\text{CuO}$ , 1.3  $\text{ZnO}$ , 0.9  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 2.9  $\text{SO}_3$ . Граница с неизменной вулканической породой при используемых увеличениях выглядит нечеткой.

Вкрапленники оливина, наблюдающиеся в образце, не замещены другими фазами; в них проявлен только окислительный распад с образованием форстерита  $\text{Fo}_{90-94}$ , «магнезиального лайхунита» и гематита.

Корякит и ангидрит заполняют поры в базальте (рис. 5.47). Корякит может нарастать на ангидрит либо непосредственно на высококремнистый агрегат; иногда он отмечается в тонкой смеси с неидентифицированным медным сульфатом. Поверх этого слоя формируется корочка из густо-травяно-зеленого таблитчатого эвхлорина и бесцветного прозрачного англезита в виде хорошо образованных кристаллов до 0.3 мм.

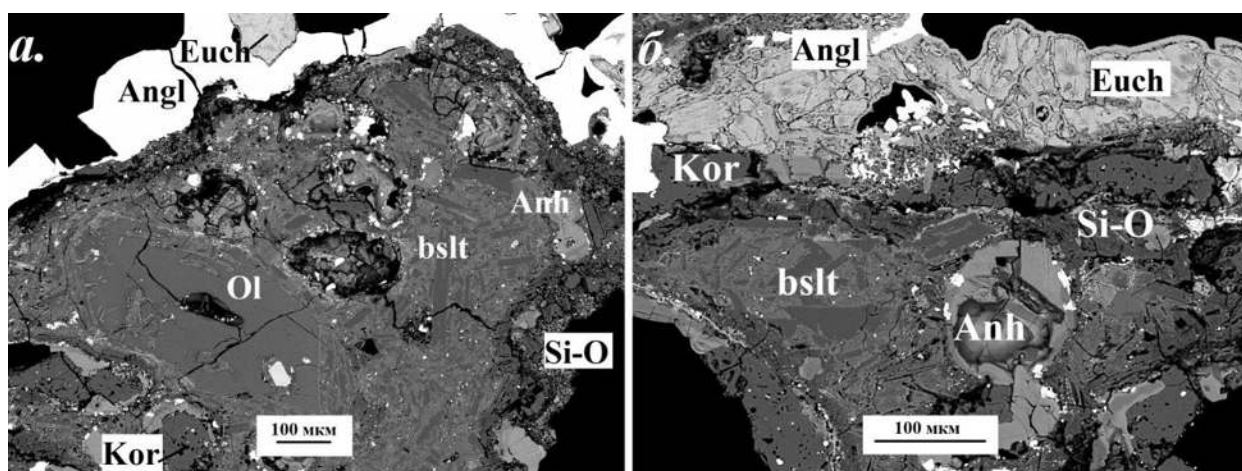


Рис. 5.47. Изменение базальта и инкрустации в образце из фумаролы Пятно: а) зона изменения, развитая на границе эвхлорин-англезитовой корочки с основной массой базальта и состоящая из высококремнистого агрегата с реликтами плагиоклаза; среди основной массы базальта – вкрапленник оливина; б) ангидрит и корякит, покрывающие тонкую высококремнистую зону на границе с основной массой базальта и обрастающие эвхлорином. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

### 5.5.3 Безымянная фумарола

Инкрустации этой фумаролы представлены в основном розоватым ангидритом и гематитом.

В изученных образцах в шлаке под гематит-ангидритовыми инкрустациями визуально изменения незаметны. Под электронным микроскопом видно, что под ангидритовой коркой и по краям пор основная масса базальта на 0.01–0.15 мм вглубь замещается агрегатом К-На полевого шпата, содержащего 27–36 мол. % минала  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (рис. 5.48-а-в; табл. 5.20), т.е. обогащенным Na санидином и Na-санидином, если придерживаться классификации (Deer et al., 2001).

В порах на полевошпатовый метасоматит местами нарастают редкие пластинки фторфлогопита. Типичный состав этой слюды соответствует эмпирической формуле  $(\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.87}(\text{Mg}_{2.92}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma 3.00}[(\text{Si}_{3.13}\text{Al}_{0.80}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{P}_{0.02})_{\Sigma 4.00}\text{O}_{10}](\text{F}_{1.82}\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{0.16})_{\Sigma 2.00}$ ; иногда отмечается Cu до 0.04 а.ф.

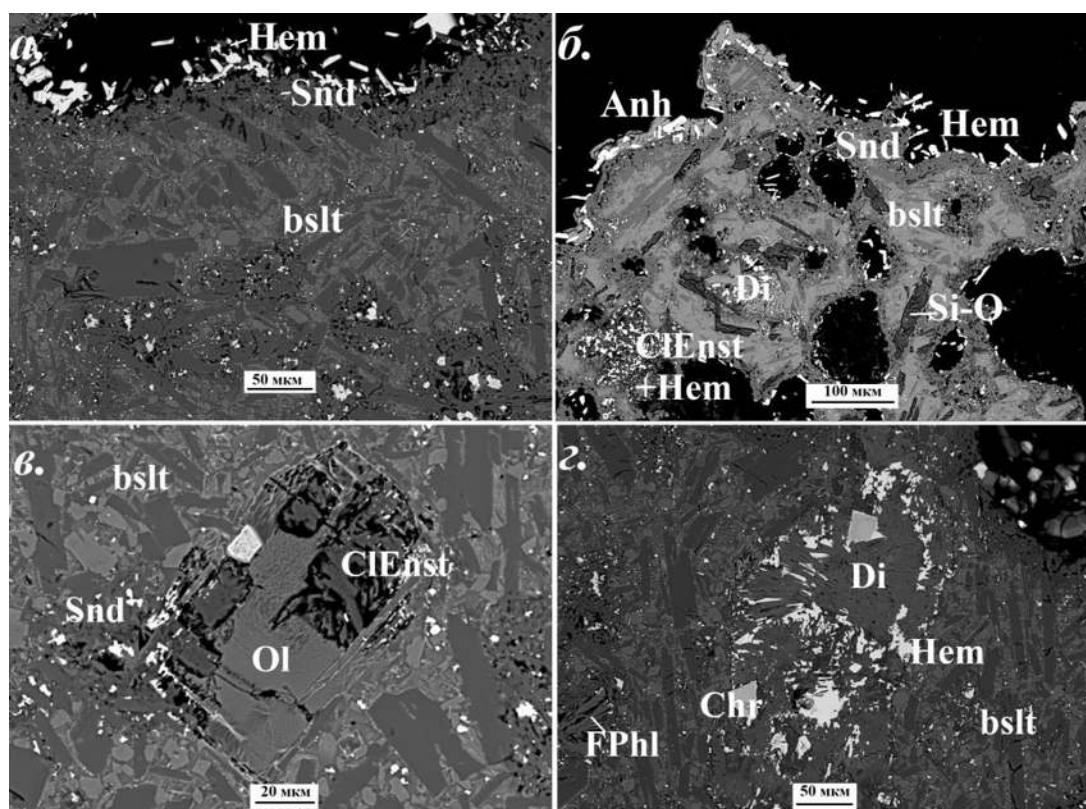


Рис. 5.48. Изменение породы в безымянной фумароле: а) агрегат обогащенного Na санидина, развитый по основной массе базальта под корочкой гематита; б) санидиновый агрегат, развитый по базальту, псевдоморфозы диопсида, клиноэнстатита и гематита по кристаллам оливина и микролиты лабрадора, замещенные фазой кремнезема, под корочкой гематита и ангидрита; в) частичная псевдоморфоза клиноэнстатита по оливину; г) полная псевдоморфоза диопсида и гематита по оливину. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В одном из образцов часть кристаллов плагиоклаза среди неизменных микролитов клинопироксена и раскристаллизованной стекловатой матрицы оказалась замещена Al-содержащей фазой кремнезема; при этом под инкрустациями и по краям пор, как и в других образцах, развит богатый Na санидин (рис. 5.48-б). Очевидно, такая картина возникла вследствие наложения разновременных, различных по температуре, процессов изменения породы.

В кристаллах магматического оливина проявлен окислительный распад с образованием  $Fe_{95-98}$  (см. раздел 5.2). Форстерит в кристаллах частично или полностью замещается клиноэнстатитом (рис. 5.48-в) либо диопсидом (рис. 5.48-г).

Инкрустации состоят преимущественно из пластинчатых и игольчатых кристаллов ангидрита до 5 мм длиной, собранных в метельчатые или сноповидные агрегаты (рис. 5.49) и представляющих собой псевдоморфозы обезвоживания по гипсу, вследствие чего этот ангидрит, в отличие от «белой» зоны фумаролы Арсенатной, не бесцветный и полупрозрачный, а фарфоровидный, кремово-белого или нежно-розового оттенка. Ангидрит может нарастать непосредственно на апобазальтовый полевошпатовый агрегат либо на корочку зернистого гематита с размером индивидов менее 0.5 мм. Среди инкрустаций ангидрита иногда встречаются очень тонкие просвечивающие вишнево-красные гексагональные пластинки гематита диаметром до 3 мм.

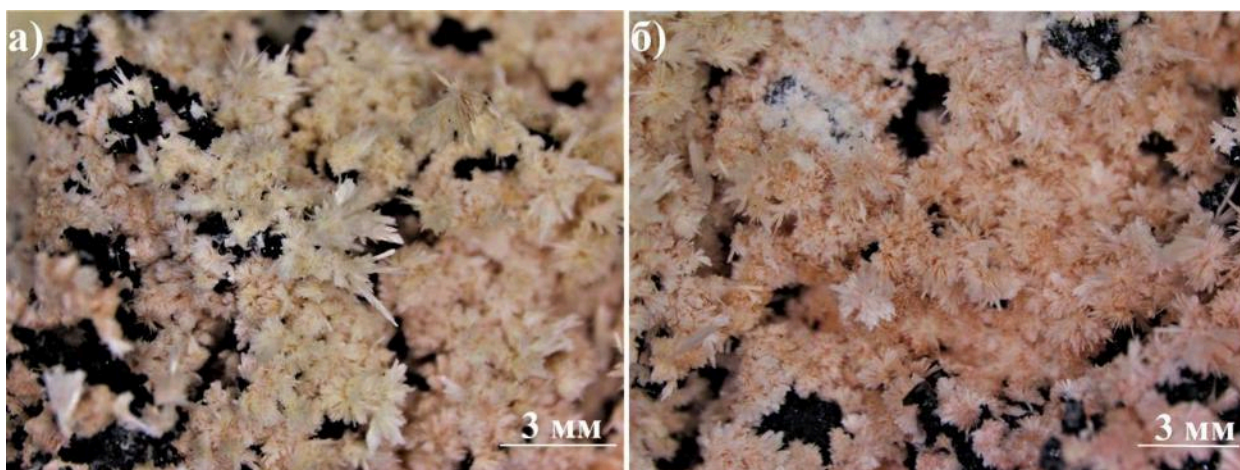


Рис. 5.49. Агрегаты ангидрита (псевдоморфозы обезвоживания по гипсу) и гематита на измененном шлаке безымянной фумаролы.

#### 5.5.4 Фумарола Главная Теноритовая

Стенки полостей, куски шлака и бомб в этой фумароле покрыты преимущественно сростками кристаллов тенорита разнообразной морфологии, местами наблюдаются очень тонкие белесые корочки ангидрита, розоватые и светло-коричневые почки лангбейнита и вантгоффита, травяно-зеленые выделения медных сульфатов (рис. 5.50-а,б).

В образцах, отобранных с глубины до 0.5 м от дневной поверхности, изменения в шлаке практически не выражены. Только при электронно-микроскопических исследованиях под сульфатными корками обнаружены тонкие – до 50 мкм – каймы, где по основной массе базальта развит агрегат либо фаз кремнезема (рис. 5.50-г), либо селлаита и флюорита (рис. 5.50-в). В последнем случае фториды находятся в очень тонком срастании друг с другом или образуют отдельные зерна величиной до 10 мкм; иногда среди них встречаются выделения ангидрита. Случаи замещения оливина в изученных образцах не выявлены; в его кристаллах здесь наблюдаются только слабые проявления окислительного распада с образованием «магнезиального лайхунита».

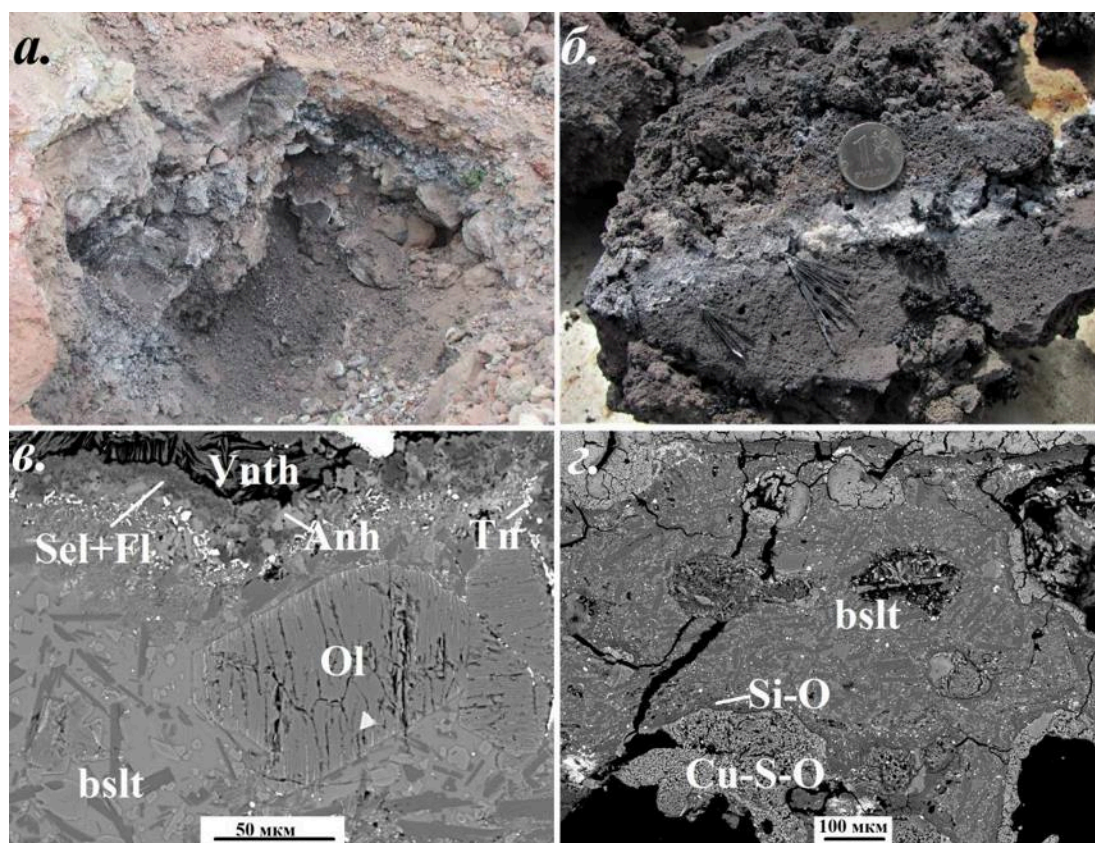


Рис. 5.50. а) Минерализация на стенках полости Главной Теноритовой фумаролы (глубина около 0.5 м); б) сростки кристаллов тенорита и корочка ангидрита на шлаке из Главной Теноритовой фумаролы; в) кайма, состоящая из селлаита, флюорита и ангидрита, развитая под коркой вантгоффита по основной массе базальта; г) каймы, состоящие из фаз кремнезема, развитые по базальту под корками медного сульфата. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

## ГЛАВА 6. Газовые метасоматиты других фумарольных полей вулкана Толбачик

### 6.1 Газовые метасоматиты активных фумарольных полей Первого конуса Северного прорыва БТТИ

Образцы измененной породы были отобраны в пределах Северного фумарольного поля, а также с восточной кромки кратера Первого конуса СП БТТИ (рис. 6.1-а). Реликты магматической породы в изученных образцах представлены афировыми оливин-плагиоклаз-пироксеновыми базальтами. Плагиоклаз содержит 64–74 мол. % анортитового компонента (табл. 6.1) и находится в породе только в виде микролитов размером до 0.2 мм. Клинопироксен – диопсид-авгит (табл. 6.1) – представлен микролитами и субфенокристаллами размером 0.2–1 мм.

Таблица 6.1. Химический состав плагиоклаза и клинопироксена из базальтов Первого конуса СП БТТИ и конуса им. С.И. Набоко

	Плагиоклаз						Диопсид-авгит				
	Первый конус			Конус Набоко			Первый конус				
	F2_06	F2_16	5720_13	KN-5_01	KN-5_08		ТОЛБ 4503-05	ТОЛБ 4503-08	F2-05	F2_25	ТОЛБ 5720-11
	мас. %										
Na <sub>2</sub> O	3.90	2.84	3.63	4.50	5.19	Na <sub>2</sub> O	0.14	0.12	0.30	0.25	0.43
K <sub>2</sub> O	0.41	0.18	0.34	0.54	0.76	MgO	17.49	17.97	14.48	14.85	12.61
CaO	12.68	14.84	12.90	11.06	9.60	CaO	19.81	21.18	21.17	21.64	18.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.01	31.60	30.08	28.30	27.18	MnO	0.18		0.22		0.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.58	1.28	1.15	1.38	0.99	FeO	5.73	4.25	4.53	3.91	10.98
SiO <sub>2</sub>	51.47	48.03	50.38	52.94	54.16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.38	1.54	5.12	4.84	6.83
TiO <sub>2</sub>				0.19	0.14	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.56		1.15	
<b>Сумма</b>	<b>100.05</b>	<b>98.78</b>	<b>98.48</b>	<b>98.91</b>	<b>98.02</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51		3.57	2.22	
						SiO <sub>2</sub>	52.43	54.05	48.64	48.79	47.54
						TiO <sub>2</sub>	0.44	0.30	0.92	0.98	2.20
						<b>Сумма</b>	<b>99.29</b>	<b>99.97</b>	<b>98.94</b>	<b>98.64</b>	<b>99.10</b>
	Формула в расчете на 8 атомов O						Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4				
Na	0.35	0.26	0.33	0.40	0.46	Na	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03
K	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04	Ca	0.78	0.82	0.85	0.87	0.74
Ca	0.62	0.74	0.64	0.54	0.47	Mg	0.96	0.97	0.81	0.83	0.71
$\Sigma A$	<b>0.99</b>	<b>1.01</b>	<b>0.99</b>	0.97	0.97	Mn	0.01		0.01		0.01
Al	1.61	1.73	1.64	1.53	1.48	Fe <sup>2+</sup>	0.18	0.13	0.14	0.12	0.35
Fe <sup>3+</sup>	0.05	0.04	0.04	0.05	0.03	Al	0.03	0.04	0.04	0.04	0.10
Si	2.35	2.23	2.33	2.43	2.50	Cr <sup>3+</sup>	0.01	0.02		0.03	
Ti				0.01	0.00	Fe <sup>3+</sup>	0.01		0.10	0.06	
$\Sigma T$	<b>4.01</b>	<b>4.00</b>	<b>4.01</b>	<b>4.02</b>	<b>4.01</b>	Ti	0.01	0.01	0.03	0.03	0.06
An	64	74	66	56	48	$\Sigma(M2, M1)$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
						Si	1.93	1.97	1.82	1.83	1.80
						Al	0.07	0.03	0.18	0.17	0.20
						$\Sigma T$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>

Для плагиоклаза  $\Sigma A = Na+K+Ca$ ,  $\Sigma T = Si+Al+Fe+Ti$ , An – содержание минала Ca[Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>].

Для пироксена  $\Sigma(M2, M1) = Na+Ca+Mg+Mn+Fe+Al+Cr+Ti$ ,  $\Sigma T = Si+Al$ .

Количества лабрадора и диопсид-авгита в породе приблизительно равны, иногда преобладает плагиоклаз. Содержание стекла – от 5 до 40 об. %, часто оно девитрифицировано (химический состав см. в табл. 6.2, ан 1–3). Оливин состава  $Fe_{0.79-0.87}$  образует вкрапленники величиной 0.1–1 мм. Акцессорные минералы представлены титаномагнетитом.

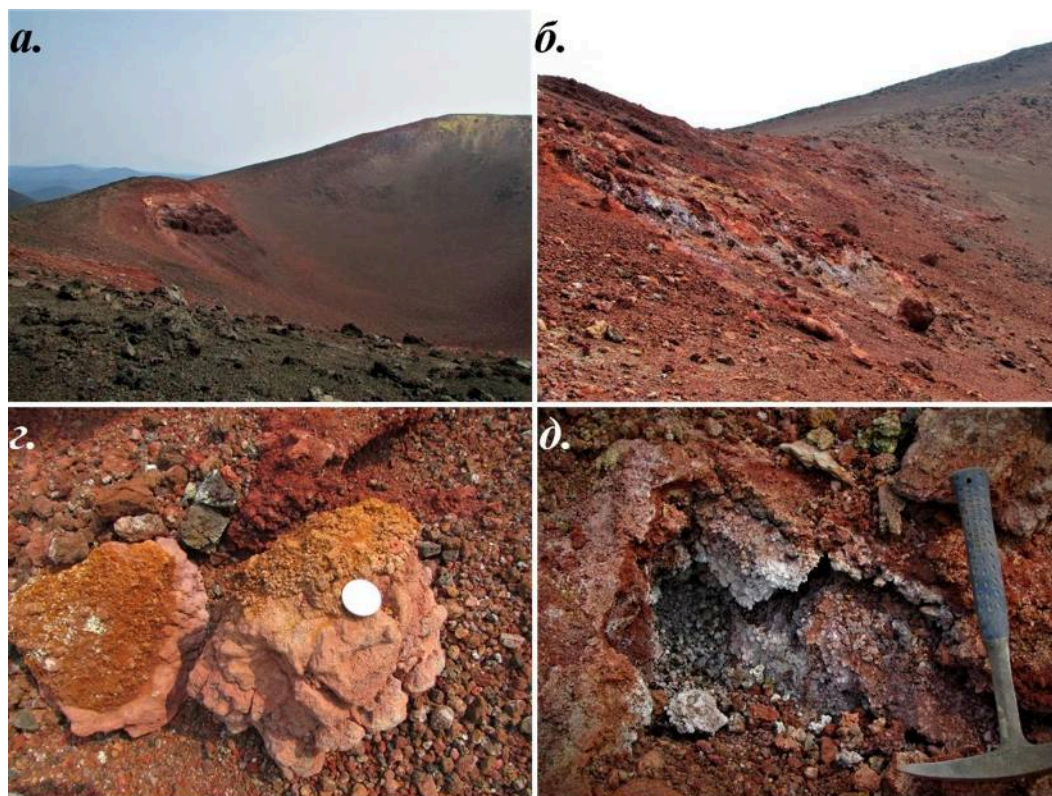


Рис. 6.1. Фумаролы Первого конуса СП БТТИ: а) вид с западной кромки кратера Первого конуса на Северное фумарольное поле и восточную кромку кратера; б) Северное фумарольное поле; в) куски шлака, покрытые корками хлоридов железа; д) фумарола с фторидными и хлоридными возгонами на Северном фумарольном поле. Июль 2021 г.

На **восточной кромке кратера** базальтовый шлак превращен в пористые ярко-желтые корки, состоящие практически только из опала.

Опаловый агрегат по химическому составу и в отраженных электронах неоднородный, что хорошо видно под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов (рис. 6.2). В его пористой основной массе (развитой по стекловатой и плагиоклаз-пироксеновой матрице), стабильно содержащей 1–2 мас. %  $TiO_2$ , с многочисленными реликтами стекла и диопсид-авгита, наблюдаются овальные или угловатые включения величиной до 1 мм, где опал волокнистый, без каких-либо реликтов и примеси  $Ti$  – вероятно, это псевдоморфозы по кристаллам магматического оливина (рис. 6.2-б); такие же обособления, но состоящие из  $Ti$ -содержащего опала с остатками

диопсид-авгита, можно считать псевдоморфозами по вкрапленникам клинопироксена (рис. 6.2-а). В составе опалового агрегата в малом количестве (менее 1 мас. % каждого компонента) иногда фиксируются  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, MgO (возможно, отчасти связанные с реликтами магматических фаз); кроме того, постоянной примесью является Si в количестве до 0.3–3.6 мас. % (табл. 6.2, ан. 5–7).

Процесс опализации основной массы базальта здесь протекает в той же последовательности, что и на поверхности Главного фумарольного поля Второго конуса СП БТТИ: сначала замещению опалом подвергается плагиоклаз, затем стекло, а в последнюю очередь – диопсид-авгит. В кристаллах магматического оливина признаков окислительного распада не отмечено; непосредственно по железистому форстериту развивается агрегат кремнезема почти без включений гематита – железо сразу выносится из породы.

Существенных скоплений минералов возгонов, кроме гипсовых корочек, на восточной кромке кратера Первого конуса в настоящее время нет.

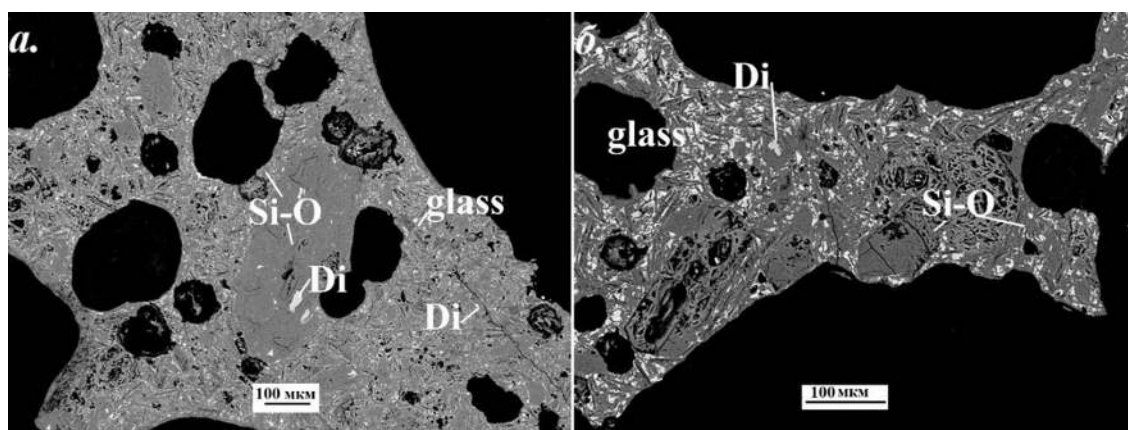


Рис. 6.2. Развитый по базальту опал с восточной кромки Первого конуса СП БТТИ. Белые («яркие») включения – реликты вулканического стекла и диопсид-авгита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В пределах **Северного фумарольного поля** покрывающие шлак возгоны представлены белесыми и чуть розоватыми массивными корками, состоящими главным образом из гипса, флюорита, селлаита и галита, иногда с включениями псевдокотуннита, а также охристо-желтыми порошковатыми агрегатами неустойчивых на воздухе хлоридов железа (рис. 6.1-з,д).

Измененный шлак под корками возгонов имеет кирпично-красный, рыжий или темно-желтый цвет. Переработанная газом порода состоит из остатков микролитовой и стекловатой матрицы базальта, заключенных в достаточно рыхлом агрегате, который сложен либо опалом (табл. 6.2, ан. 14) с реликтами диопсид-авгита (рис. 6.3-а), как на

восточной кромке кратера, либо тонкими минеральными смесями на основе фторидов с тем или иным количеством фаз кремнезема (рис. 6.3-б,г; табл. 6.2, ан. 8–13). Основная часть фторидов здесь – это, по-видимому, флюорит, селлаит и ральстонит, которые впервые были определены в подобной измененной породе рентгенографически С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983), а нами идентифицированы по химическому составу.

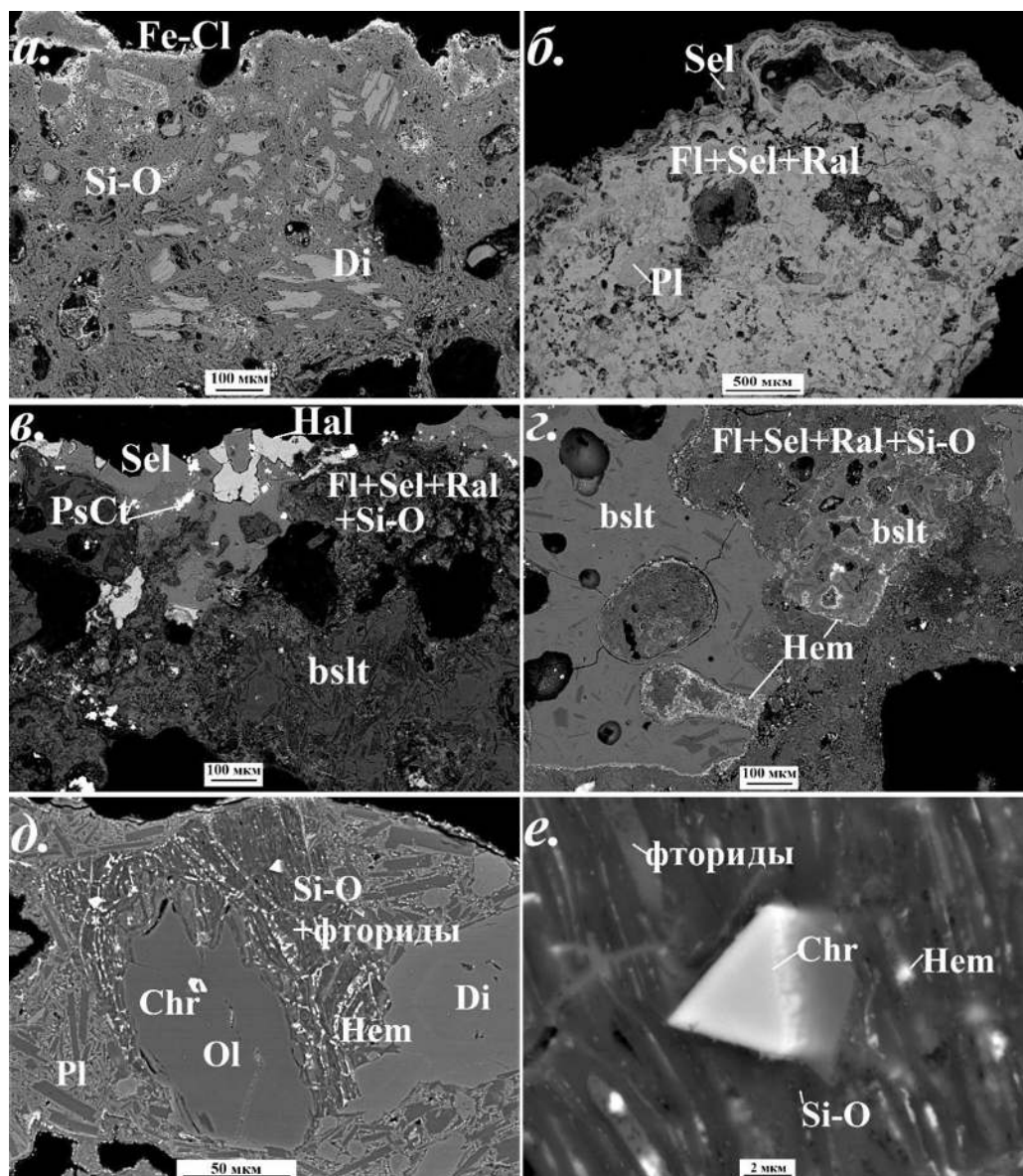


Рис. 6.3. Метасоматически измененная порода с Северного fumarольного поля Первого конуса СП БТТИ: а) опал с реликтами диопсид-авгита под коркой фазы хлорида железа; б) агрегат, состоящий преимущественно из тесно срастающихся фториов – флюорита, селлаита и ральстонита, – с реликтами магматического плагиоклаза; в) замещение микролитовой матрицы базальта кремнисто-фторидным агрегатом под коркой галита, нарастающего на селлаит с включениями псевдокунзита; г) каймы гематита на фронте замещения базальта фторидным агрегатом; д) кристалл оливина, частично замещенный агрегатом из чередующихся слоев фазы кремнезема и фторидной смеси с вкраплениями гематита; е) увеличенный фрагмент рис. (д) с включением магматического хромита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.



Таблица 6.2. Химический состав стекла (ан. 1–4) и апобазальтовых агрегатов с восточной кромки кратера и Северного fumarольного поля Первого конуса СП БТТИ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	F2-24	K1- 5_03	ТОЛБ 5720_10	F2_21	ТОЛБ 4503_ 01	ТОЛБ 4503_ 02	ТОЛБ 4503_ 04	F2_17	F2_18	F2_19	K1- 5_01	ТОЛБ 5720_ 02	ТОЛБ 5720_ 03	ТОЛБ 5720_ 04	F2_11	F2_13
Na <sub>2</sub> O	0.55	0.57	2.15	1.55				1.85	2.93	4.50	4.44	0.29	1.65		1.79	0.52
K <sub>2</sub> O	1.37	2.29	4.37	2.34		0.08					10.37	0.93	4.58	0.60	1.87	1.41
CaO	10.93	5.65	7.66	8.96		0.25		11.48	10.15	18.60	7.04	0.73	3.41		9.32	2.00
MgO	5.62	3.04	3.30	4.99		0.32	0.47	23.90	11.23	9.25	9.25	1.01	1.97		10.95	4.67
MnO	0.25	0.32						0.31			0.15					
CuO													0.94			
ZnO								1.06	0.92		0.33					1.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.03	16.00	14.02	14.92	0.89	0.73	0.08	26.16	30.68	24.65	27.99	1.93	10.67		39.45	5.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.68	13.33	13.50	11.63		0.49	0.24	1.94	14.58	2.76		0.65	8.66		2.62	3.59
SiO <sub>2</sub>	51.30	54.07	51.63	50.94	73.41	80.14	85.94	3.93	10.88	17.46	7.99	86.39	63.51	94.60	13.34	72.32
TiO <sub>2</sub>	1.32	2.55	2.27	1.74	1.82	1.43						0.35	2.16	1.37		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.69	0.69										0.63			
SO <sub>3</sub>												0.72	0.27			
F				1.56				42.10	28.77	40.92	55.64	1.24	1.54		32.04	5.41
Cl				0.27	3.61	2.87	1.44	2.15	1.84	1.50	3.05	0.19	0.30	0.34	2.61	1.27
O=				-0.72	-0.83	-0.66	-0.33	-18.22	-12.53	-17.57	-24.13	-0.57	-0.72	-0.08	-14.09	-2.57
(F,Cl) <sub>2</sub>																
<b>Сумма</b>	<b>98.35</b>	<b>98.51</b>	<b>99.95</b>	<b>98.17</b>	<b>78.90</b>	<b>85.65</b>	<b>87.84</b>	<b>96.66</b>	<b>99.43</b>	<b>102.08</b>	<b>102.12</b>	<b>93.86</b>	<b>99.57</b>	<b>96.83</b>	<b>99.90</b>	<b>95.36</b>

Во втором случае в новообразованном агрегате встречаются реликты лабрадора (рис. 6.3-б), т. е. в данном процессе плагиоклаз более устойчив по сравнению с клинопироксеном. Вдоль фронта замещения стекловатой и микролитовой матрицы часто наблюдаются каймы (толщиной до 20 мкм) тонкозернистого гематита (рис. 6.3-з). В анализах стекловатой массы реликтов базальта отмечается фтор (до 2 мас. %). По оливину здесь развит агрегат из очень тонких (1–2 мкм) слоев фазы кремнезема или опала (табл. 6.2, ан. 16), перемежающихся со слоями фторидной смеси (табл. 6.2, ан. 15) и тонкозернистого гематита (рис. 6.3-д,е). Иногда фторидные апобазальтовые агрегаты наблюдаются в поверхностных частях кусков шлака, а на глубине 1–5 мм их сменяет опал.

## **6.2 Газовые метасоматиты активных фумарольных полей конуса им. С.И. Набоко**

Вулканическая порода конуса им. С.И. Набоко представлена высокоглиноземистыми андезибазальтами (Добрецов и др., 2016). Основная масса породы в изученных образцах имеет гиалиновую или гиалопилитовую микроструктуру и состоит из стекла (более 45 % в объеме породы), микролитов плагиоклаза (30–50 об. %) и оливина (5–10 об. %), а также акцессорного титаномагнетита (рис. 6.5-а). Химический состав стекла показан в таблице 6.3 (ан. 1–3). Плагиоклаз содержит 48–60 мол. % анортитового компонента  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  и относится, таким образом, к андезину и лабрадору (табл. 6.1). Микролиты оливина представлены железистым форстеритом состава  $\text{Fo}_{67-70}$ ; здесь его особенностью является присутствие примеси фосфора в количестве около 0.3 мас. %  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.01$  а.ф.  $\text{P}^{5+}$  (табл. 6.4).

Образцы с *Западного фумарольного поля* отобраны при температуре  $\sim 210^\circ\text{C}$  с поверхности, а также из небольшой фумарольной полости (рис. 6.5-а,б). Эксгалиационные инкрустации представлены бесцветными или кремово-белыми, иногда чуть розоватыми, тонкокристаллическими корочками толщиной до 3 мм, мелкими почками (1–2 мм), а также щеточками и кустистыми сростками досчатых, иногда расщепленных, кристаллов (до 2 мм в длину) гипса либо ангидрита – в образцах встречается как тот, так и другой (рис. 6.5-б-д), причем ангидрит обычно образует псевдоморфозы дегидратации (обжига) по гипсу. Совместно с этими сульфатами отмечаются бесцветные корочки толщиной до 0.2 мм (рис. 6.5-д), имеющие такой усредненный состав (мас. %): 45.8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4.2  $\text{SiO}_2$ , 1.3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.5  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 14.3  $\text{SO}_3$ , 2.5 F, 2.2 Cl ( $-\text{O} = (\text{F}_2, \text{Cl}_2) = -1.56$ ), сумма 70.24. Эти корочки могут служить как подложкой для сульфатов, так и нарастать на их агрегаты.

Таблица 6.3. Химический состав вулканического стекла и метасоматических высококремнистых агрегатов из образцов с фумарольных полей конуса им. С. И. Набоко

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	KN-7_07	KN-7_05	KN-5_04	KN-5_03	KN-5_02	KN-5_09	KN-5_17	KN-3_01	KN-7_03	KN-7_04	KN-7_09
	мас. %										
Na <sub>2</sub> O	1.11	1.48	3.90	2.58	2.53	0.21	7.29	5.69			
K <sub>2</sub> O	3.20	3.88	1.41	3.49	3.85	0.45	0.83	1.34	0.39		
CaO	6.75	6.60	3.32		0.19	1.57	1.93	2.19	1.79	0.78	0.25
BaO								1.08			
MgO	3.33	3.50	2.86		1.22	1.93	0.30	1.13	0.76	0.25	1.21
MnO	0.13	0.19	0.23		0.24	0.05					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.54	15.36	14.69	15.27	16.22	2.91	19.35	15.50	7.53	1.23	0.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.48	11.18	15.56	20.96	13.92	3.34	2.48	6.45	2.54	1.34	2.15
SiO <sub>2</sub>	55.60	54.64	52.84	56.25	57.43	76.75	51.89	62.07	72.29	81.53	83.32
TiO <sub>2</sub>	1.92	2.50	2.38	2.05	2.64	0.51	0.31	1.42	1.55	0.73	0.27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.77	0.96	1.00	1.03	1.09	0.15	0.37	0.36	0.55		
SO <sub>3</sub>						0.14	4.07	0.64			
F						0.55					
Cl						2.93	0.17	0.11	1.18	1.16	2.53
O=(F,Cl) <sub>2</sub>						-0.90	-0.04	-0.03	-0.27	-0.27	-0.58
<b>Сумма</b>	<b>99.83</b>	<b>100.29</b>	<b>98.19</b>	<b>101.62</b>	<b>99.33</b>	<b>90.59</b>	<b>88.95</b>	<b>97.95</b>	<b>88.31</b>	<b>86.75</b>	<b>89.92</b>

Таблица 6.4. Химический состав магматического оливина и продуктов его окислительного распада из образцов с фумарольных полей конуса им. С. И. Набоко

	Первичный форстерит		Форстерит – продукт окислительного распада	«Магнезиальный лайхунит»
	KN-7_02	KN-5_07	KN-5_06	KN-5_05
	мас. %			
CaO	0.38	0.29	0.23	0.37
MgO	34.83	31.89	53.98	18.98
MnO	0.52	0.48	0.82	0.63
FeO	26.18	27.84	2.72	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				40.14
SiO <sub>2</sub>	37.06	37.35	42.14	38.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0.24	0.31	
<b>Сумма</b>	<b>99.23</b>	<b>98.09</b>	<b>100.20</b>	<b>98.66</b>
	Формула в расчете на 4 атома O			
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	1.39	1.30	1.91	0.75
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.02	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.59	0.63	0.05	
Fe <sup>3+</sup>				0.80
<b>ΣM</b>	<b>2.00</b>	<b>1.95</b>	<b>1.99</b>	<b>1.57</b>
Si	0.99	1.02	1.00	1.02
P <sup>5+</sup>	0.01	0.01	0.01	
<b>ΣT</b>	<b>1.00</b>	<b>1.03</b>	<b>1.01</b>	<b>1.02</b>
Mg#	0.70	0.67	0.96	

Для форстерита все железо формально рассчитано как Fe<sup>2+</sup>, для лайхунита – как Fe<sup>3+</sup>.  $\Sigma M = Mg+Fe+Mn+Ca$ ;  $\Sigma T = Si+P$ .  $Mg\# = Mg : (Mg+Fe^{2+})$ .



Рис. 6.4. а) Западное фумарольное поле конуса им. С. Набоко; б) фумарольная камера с инкрустациями гипса на Западном фумарольном поле; в-г) инкрустации гипса на андезибазальтовом шлаке конуса им. С. Набоко; д) гипс и высокоглиноземистая фаза, покрывающие слабо измененный андезибазальт; е) опализированный шлак с Северного фумарольного поля конуса им. С. И. Набоко.

Все стекло здесь девитрифицированное, с тончайшей эмульсионной вкрапленностью гематита (по данным КР-спектроскопии), за счет чего шлак имеет кирпично-красный цвет. По краям пор и вокруг некоторых микролитов на РЭМ-изображениях в отраженных электронах наблюдаются неоднородные светлые каймы, обогащенные железом (по сравнению с остальной стекловатой массой) и существенно обедненные СаО и MgO (табл. 6.3, ан. 4–5; рис. 6.5-а,б). Метасоматические изменения в базальте проявлены слабо, на глубину не более 1 мм от поверхности образцов; часто корочки возгонов нарастают на незамещенную матрицу девитрифицированного стекла и микролитов. Метасоматический агрегат состоит преимущественно из фаз кремнезема (местами – из опала); также в его химическом составе присутствуют и другие компоненты (табл. 6.3, ан. 6–8). Замещению в

первую очередь подвергаются микролиты плагиоклаза, тогда как заключающее их стекло сохраняется дольше (рис. 6.5-б,в).

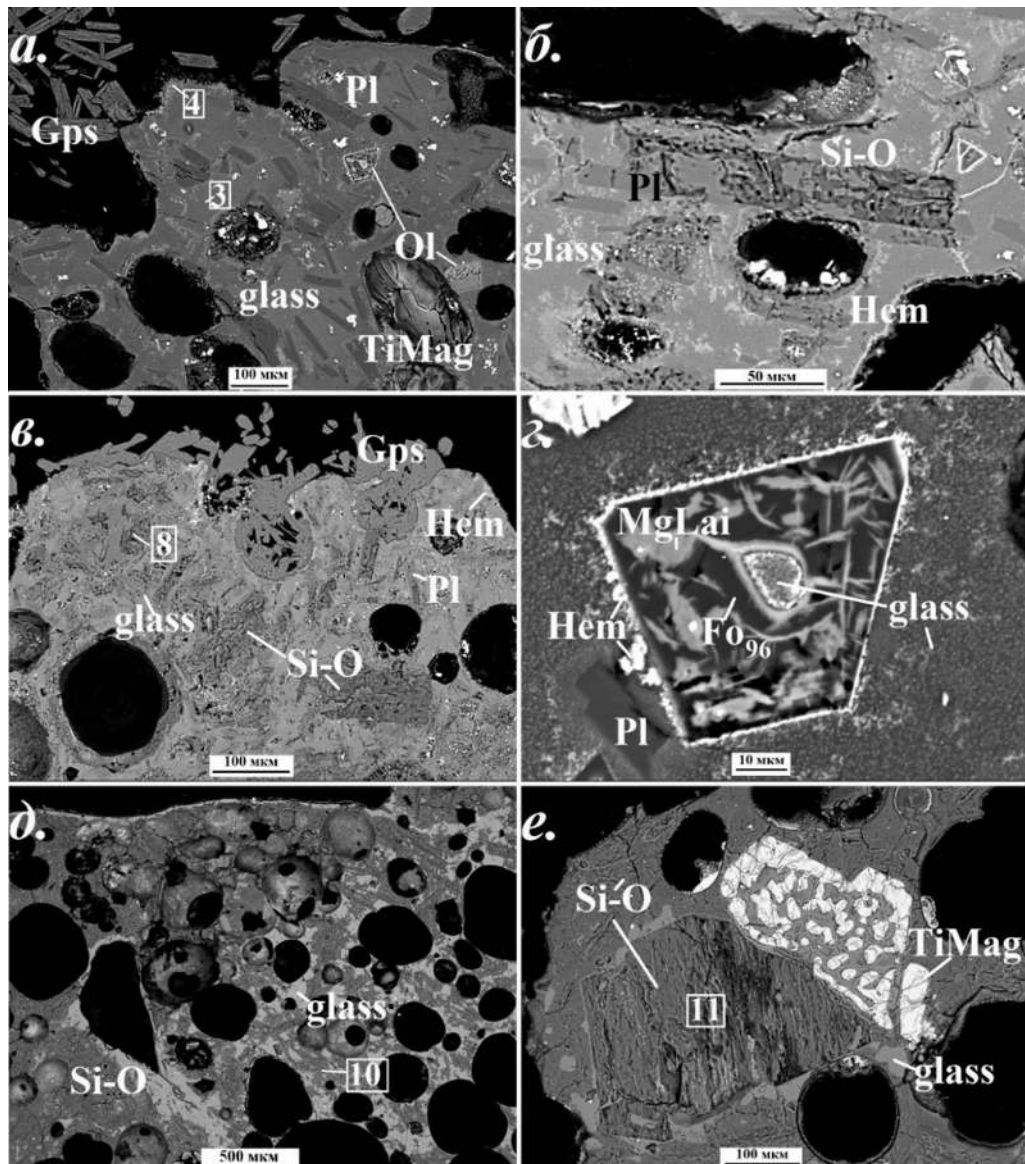


Рис. 6.5. Измененный андезибазальт fumarольных полей конуса им. С. Набоко: а) незамещенная матрица андезибазальта, состоящая из девитрифицированного стекла, микролитов плагиоклаза, оливина и вкраплений титаномагнетита, под коркой гипса; б) кристалл магматического плагиоклаза, частично замещенный высококремнистым агрегатом на основе фазы кремнезема, среди девитрифицированного стекла; в) развитие высококремнистого агрегата по микролитам плагиоклаза и частично по стеклу; г) кристалл магматического оливина, претерпевший окислительный распад на форстерит состава  $Fo_{96}$  и «магнезиальный лайхунит» (в центре кристалла – включение вулканического стекла); д) опализованный андезибазальт с реликтами стекловатой матрицы; е) основная масса породы и кристалл магматического оливина (в сростке с титаномагнетитом), замещенные опалом. Цифры соответствуют точкам анализов в таблице 6.3. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В кристаллах оливина наблюдаются продукты его окислительного распада, иногда занимающие весь объем кристалла – высокомагнезиальный форстерит  $Fo_{96}$  (табл. 6.4)

тонкозернистый гематит и хлопьевидные выделения либо ламелли толщиной 1–3 мкм «магнезиального лайхунита» (табл. 6.4; рис. 6.5-з). Случаи замещения магматического оливина или продуктов его распада какими-либо другими фазами в образцах с этого фумарольного поля не выявлены.

В образцах, отобранных с поверхности *Северного фумарольного поля* при температуре около 150°C, по андезибазальту на разную глубину от поверхности кусков шлака развит белый или светло-желтый опал (рис. 6.4-д) с широким набором примесных компонентов, вероятно, входящих в состав механических примесей (табл. 6.3, ан. 9–11). Замещение происходит в порядке плагиоклаз → оливин → стекло. В оливине нет признаков окислительного распада; его кристаллы в большинстве своем замещены волокнистым опалом (рис. 6.5-е).

### **6.3 Газовые метасоматиты палеофумарольных полей конуса Высота 1004 (г. 1004)**

#### **6.3.1 Особенности базальта г. 1004**

Поверхность фумарольных (палеофумарольных) полей этого конуса сложена бомбами, шлаком и пеплом, состоящими из субафирового базальта, заключающего единичные фенокристаллы (величиной > 1 мм) оливина и, реже, диопсид-авгита (этими же минералами представлены и субфенокристаллы размером 0.2–1 мм). Основная масса базальта в изученных образцах сложена стеклом (10–60 об. % в породе), микролитами диопсид-авгита (35–50 об. %) и лабрадора (20–50 об. %) с подчиненным количеством микролитов оливина и железистого энстатита (бронзита) (< 15 об. %). Согласно данным из монографии (Большое..., 1983), эта порода соответствует магнезиальному базальту умеренной щелочности. Химический состав вулканического стекла, магматических пироксенов и плагиоклаза из базальта г. 1004 приведен в таблице 6.5, оливина – в таблице 6.6.

#### **6.3.2 Южное палеофумарольное поле**

Базальт значительной части вулканических бомб и шлака на площади этого поля, занимающего узкую длинную площадку на кромке южного кратера, в различной степени метасоматически изменен. Здесь выявлено несколько типов апобазальтовых газовых метасоматитов (см. ниже), весьма близких к тем, что описаны для фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ.

Таблица 6.5. Химический состав стекла, магматических пироксенов и плагиоклаза из базальтов г. 1004

	Стекло				Лабрадор				Диопсид-авгит				Энстатит
	ЗФП	ЮФП	ЗФП		ЮФП	ЗФП	ЗФП		ЗФП	ЗФП	ЮФП	ЮФП	ЗФП
	ТОЛБ 5745-01	1004- 25/3_01	1004- 9_05		1004- 5_11	1004- 9_03	ТОЛБ 5745-02		1004- 9_02	1004- 9_06	1004- 5_12	1004- 42_02	1004- 9_01
мас. %													
Na <sub>2</sub> O	3.77	3.17	2.69	Na <sub>2</sub> O	3.83	3.91	3.41	Na <sub>2</sub> O	0.11	0.20	0.37	0.23	
K <sub>2</sub> O	0.65	1.60	0.51	K <sub>2</sub> O	0.91		0.32	MgO	17.55	16.88	15.08	15.18	25.52
CaO	9.80	8.53	8.42	CaO	12.22	12.55	13.20	CaO	19.90	19.25	19.72	20.66	2.12
MgO	5.47	4.57	4.90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.66	29.91	29.31	MnO	0.22	0.22	0.23	0.17	0.48
FeO	11.73	11.92	12.75	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44	1.13	1.16	FeO	6.22	7.97	6.53	6.29	16.74
MnO	0.16	0.22	0.24	SiO <sub>2</sub>	51.98	51.59	50.49	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.24	3.05	4.51	4.64	1.20
CuO			0.99	TiO <sub>2</sub>		0.06	0.11	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88		0.14		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.97	15.02	15.33	<b>Сумма</b>	<b>100.04</b>	<b>99.15</b>	<b>98.00</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.00	1.01	
SiO <sub>2</sub>	51.47	51.39	53.25		Формула в расчете на 8 атомов О			SiO <sub>2</sub>	52.10	51.41	49.95	50.23	54.09
TiO <sub>2</sub>	1.56	1.89	1.81	Na	0.34	0.35	0.31	TiO <sub>2</sub>	0.53	0.76	1.12	1.13	0.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40	0.50	0.51	K	0.05		0.02	<b>Сумма</b>	<b>99.75</b>	<b>99.70</b>	<b>98.65</b>	<b>99.54</b>	<b>100.55</b>
<b>Сумма</b>	<b>99.98</b>	<b>98.81</b>	<b>101.40</b>	Ca	0.60	0.62	0.66	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4					
				$\sum A$	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	Na	0.01	0.01	0.03	0.02	
				Al	1.59	1.61	1.61	Ca	0.78	0.76	0.79	0.82	0.08
				Fe <sup>3+</sup>	0.05	0.04	0.04	Mg	0.96	0.93	0.84	0.84	1.38
				Si	2.37	2.36	2.35	Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
				Ti			0.01	Fe <sup>2+</sup>	0.19	0.24	0.20	0.19	0.51
				$\sum T$	<b>4.01</b>	<b>4.01</b>	<b>4.00</b>	Al	0.01	0.03	0.07	0.06	0.01
				An	60	64	68	Cr <sup>3+</sup>	0.03				
								Fe <sup>3+</sup>			0.03	0.03	
								Ti	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01
								$\sum(M2, M1)$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
								Si	1.91	1.90	1.87	1.86	1.96
								Al	0.09	0.10	0.13	0.14	0.04
								$\sum T$	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>

Фумарольные поля: ЗФП – Западное, ЮФП – Южное. Для пироксенов:  $\sum(M2, M1) = Na+Ca+Mg+Mn+Fe+Al+Cr+Ti$ ,  $\sum T = Si+Al$ .

Для плагиоклаза:  $\sum A = Na+K+Ca$ ,  $\sum T = Si+Al+Fe+Ti$ , An – содержание минала анортита Ca[Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>].

Первичный магматический оливин как среди метасоматически преобразованной породы, так и среди незамещенного базальта довольно редок: почти все вкрапленники оливина имеют густо-красный цвет, приобретенный вследствие окислительного распада, и полностью состоят из продуктов этого процесса (рис. 6.6), которые представлены почти безжелезистым форстеритом состава  $Fo_{98-99}$  (табл. 6.6) и неоднородными хлопьевидными обособлениями, состоящими из Fe-Mg оксидов (аналогичными тем, что описаны в разделе 5.2).

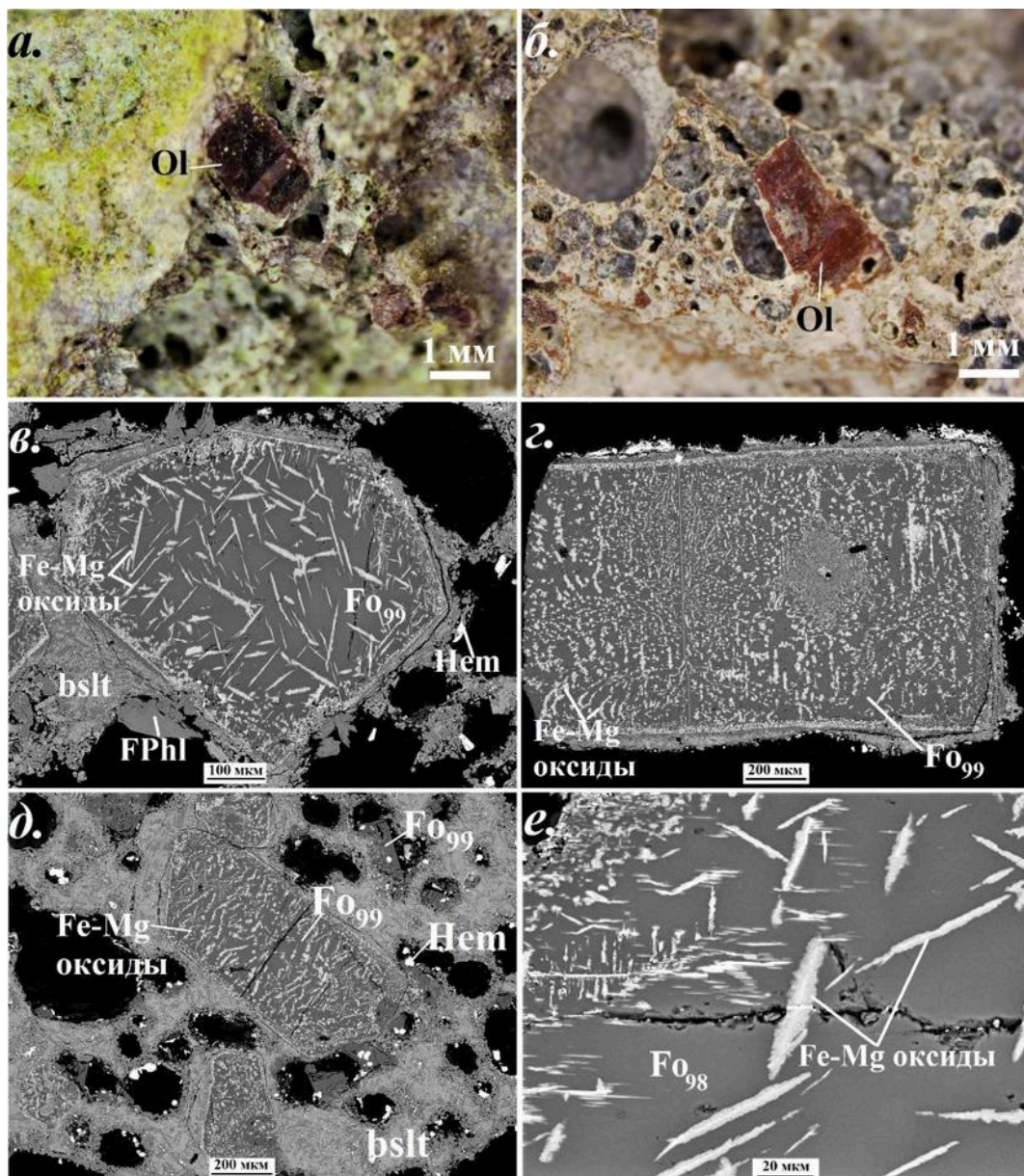


Рис. 6.6. «Окисленный» оливин из базальта и газовых метасоматитов Южного фумарольного поля конуса Высота 1004: форстерит состава  $Fo_{98-99}$  с агрегатами Fe-Mg оксидов в виде «перьев» и «хлопьев». На рис. (д) в порах находятся кристаллы эксгалационного (кристаллизовавшегося из газовой фазы) форстерита с вкраплениями гематита. в-е – полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.



Таблица 6.6. Химический состав магматического оливина, а также продуктов его окислительного распада – высокомагнезиального форстерита и «магнезиального лайхунита» с Южного (ЮФП), Западного (ЗФП) и Юго-Западного (ЮЗФП) палеофумарольных полей г.1004

	Магматический оливин		Форстерит – продукт окислительного распада магматического оливина					Экзгальционный форстерит				«Магнезиальный лайхунит»			
	ЮФП		ЮФП		ЗФП	ЮЗФП		ЮФП				ЮЗФП		ЗФП	
	1004-25/3_02	1004-25/1_02	1004-4_02	1004-15_02	1004-31_05	1004-48_03	1004-48_09	1004-35_04	1004-5_02	1004-4_03	1004-5_02	1004-48_04	1004-48_07	1004-48_08	1004-31_06
	мас. %														
CaO	0.25	0.17		0.09	0.08	0.16	0.16			0.11		0.31	0.18	0.38	0.39
MgO	42.25	47.67	55.50	54.90	55.90	57.28	54.37	57.44	56.13	55.58	56.69	10.37	21.84	9.56	11.91
MnO	0.29	0.18	0.30	0.22	0.20	0.21	0.21	0.52	0.63	0.56	0.61	0.19	0.14	0.10	
FeO	15.11	10.73	0.66	1.65	0.97	0.68	2.32	0.41	0.56	0.63	0.58				
NiO	0.08	0.20		0.25	0.25	0.25	0.34								
CuO			0.29					0.31		0.37					
ZnO															
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *												52.21	39.00	53.10	48.84
SiO <sub>2</sub>	41.31	40.04	41.98	41.26	41.68	42.72	41.03	42.15	41.18	41.37	41.08	37.84	36.67	38.68	38.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								0.51	0.78	0.55	1.88				
<b>Сумма</b>	<b>99.29</b>	<b>98.99</b>	<b>98.73</b>	<b>98.37</b>	<b>99.08</b>	<b>101.30</b>	<b>98.43</b>	<b>101.34</b>	<b>99.28</b>	<b>99.17</b>	<b>100.84</b>	<b>100.92</b>	<b>97.83</b>	<b>101.82</b>	<b>99.23</b>
	Формула в расчете на 4 атома O														
Ca	0.01	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00			0.00		0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	1.59	1.77	1.97	1.97	1.99	1.99	1.96	1.99	1.98	1.97	1.97	0.41	0.87	0.37	0.48
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.00	0.01		0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	
Fe <sup>2+</sup>	0.32	0.22	0.01	0.03	0.02	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01				
Ni <sup>2+</sup>	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.01								
Cu <sup>2+</sup>			0.01					0.01		0.01					
Zn <sup>2+</sup>															
Fe <sup>3+</sup>												1.04	0.78	1.05	0.98
<b>∑M</b>	<b>1.93</b>	<b>1.99</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.01</b>	<b>2.00</b>	<b>2.02</b>	<b>2.02</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>1.99</b>	<b>1.46</b>	<b>1.66</b>	<b>1.43</b>	<b>1.47</b>
Si	1.04	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.96	1.01	0.98	1.02	1.02
p <sup>5+</sup>								0.01	0.02	0.01	0.04				
<b>∑T</b>	<b>1.04</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>1.01</b>	<b>0.98</b>	<b>1.02</b>	<b>1.02</b>
Mg#	0.83	0.89	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98	1.00	0.99	0.99	0.99				

\* Для форстерита все железо формально рассчитано как Fe<sup>2+</sup>, для лайхунита – как Fe<sup>3+</sup>.

∑M = Ca+Mg+Mn+Fe+Ni+Cu+Ni, Mg# = Mg : (Mg+Fe<sup>2+</sup>).

**Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты** встречаются в нескольких участках Южного поля. Новообразованный агрегат имеет горчично-желтый или желто-коричневый цвет (рис. 6.7-а) и наблюдается в объеме кусков шлака на глубину 0.5–7 см от поверхности образцов. На РЭМ-изображениях полированных срезов в отраженных электронах эти метасоматиты выглядят аналогично диопсид-эссенеитовым метасоматитам из активной фумаролы Арсенатной (см. раздел 5.3.1): это агрегат, состоящий из ксеноморфных зерен новообразованного клинопироксена с разным количеством реликтов первичных минералов базальта (рис. 6.8-а-г). Магматический лабрадор здесь тоже частично замещается анортитом (рис. 6.8-б), а по оливину образуются псевдоморфозы энстатита или диопсида с гематитом и магнезиоферритом (рис. 6.8-в,г).

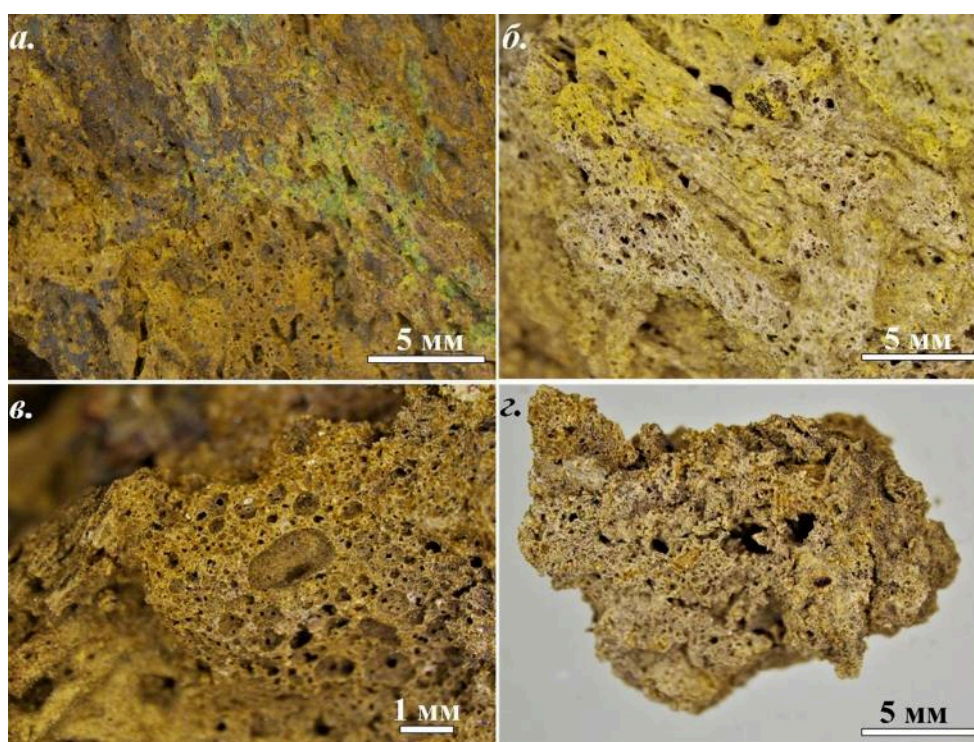


Рис. 6.7. Метасоматически измененный вулканический шлак с Южного палеофумарольного поля г. 1004: а) диопсид-эссенеитовый апобазальтовый агрегат с корочками гематита и фольбортита (зеленый), б) К-Na-полевошпатовый апобазальтовый агрегат; в) фторфлогопитовый апобазальтовый агрегат; г) санидин-фторфлогопитовый апобазальтовый агрегат.

Новообразованный клинопироксен, развитый по основной массе базальта (не по оливину), обогащен эссенеитовым компонентом до 62 мол. %  $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ , однако, судя по рассчитанным эмпирическим формулам, почти не содержит Al в октаэдрических позициях (табл. 6.7), что отличает его от пироксена из аналогичных газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной. Значительная (21 мол. %) доля минала кушироита

$\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$  отмечена только в одном образце. Диопсид из псевдоморфоз по оливину характеризуется очень низкими концентрациями как Al, так и Fe (табл. 6.7).

В одном из образцов среди апобазальтового агрегата встречены единичные ксеноморфные выделения андрадита (табл. 6.8) величиной 10–15 мкм (рис. 6.8-б). Возможно, гранат тоже развивается здесь метасоматическим путем, но не совсем ясно, что служит для него протолитом.

Обнаружение метасоматического андрадита, а также указанные выше различия в составе клинопироксенов из диопсид-эссенеитовых апобазальтовых метасоматитов Второго конуса СП БТТИ и Южного палеофумарольного поля г. 1004 вызывают вопрос – не является ли богатый кушироитовым миналом пироксен из фумаролы Арсенатной тонким сростанием диопсида или эссенеита с гранатами серии андрадит-гроссуляр? Для проверки этой возможности образцы апобазальтовых агрегатов из фумаролы Арсенатной были изучены методом КР-спектроскопии. Эти исследования не подтвердили предполагаемое присутствие граната: в спектрах выявлены только полосы клинопироксена (см. Приложение 5).

Из эксгальционных инкрустаций, образовавшихся непосредственно в период активности фумарол г. 1004 и связанных с этим типом метасоматитов, до наших дней здесь сохранились главным образом корочки, сложенные кристаллами гематита различной величины и морфологии (рис. 6.8-д,е). Кроме того, стенки пор измененной породы нередко покрыты желтыми ажурными кристаллическими агрегатами диопсида и/или анортита, где размер индивидов обычно не превышает 0.5 мм. Распространен фторапатит, наблюдающийся в виде зерен до 0.3 мм величиной и иногда содержащий включения гематита (рис. 6.8-а,д,е). Из других минералов, относящихся, очевидно к высокотемпературному эксгальционному парагенезису, встречены фторфлогопит (здесь он обычно нарастает на корочки гематита или диопсида) и минерал группы гумита – норбергит  $\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]\text{F}_2$  (табл. 6.8), образующий мелкие (до 0.1 мм) светло-коричневые кристаллы на корочках гематита (рис. 6.8-е).

В западной части палеофумарольного поля образцы этих газовых метасоматитов покрыты яркими желто-зелеными корочками и мелкими почками водного ванадата меди – фольбортита (рис. 6.8-а)  $\text{Cu}_3[\text{V}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Этот минерал, очевидно, вторичный, образовавшийся за счет каких-либо эксгальционных фаз Cu и V.

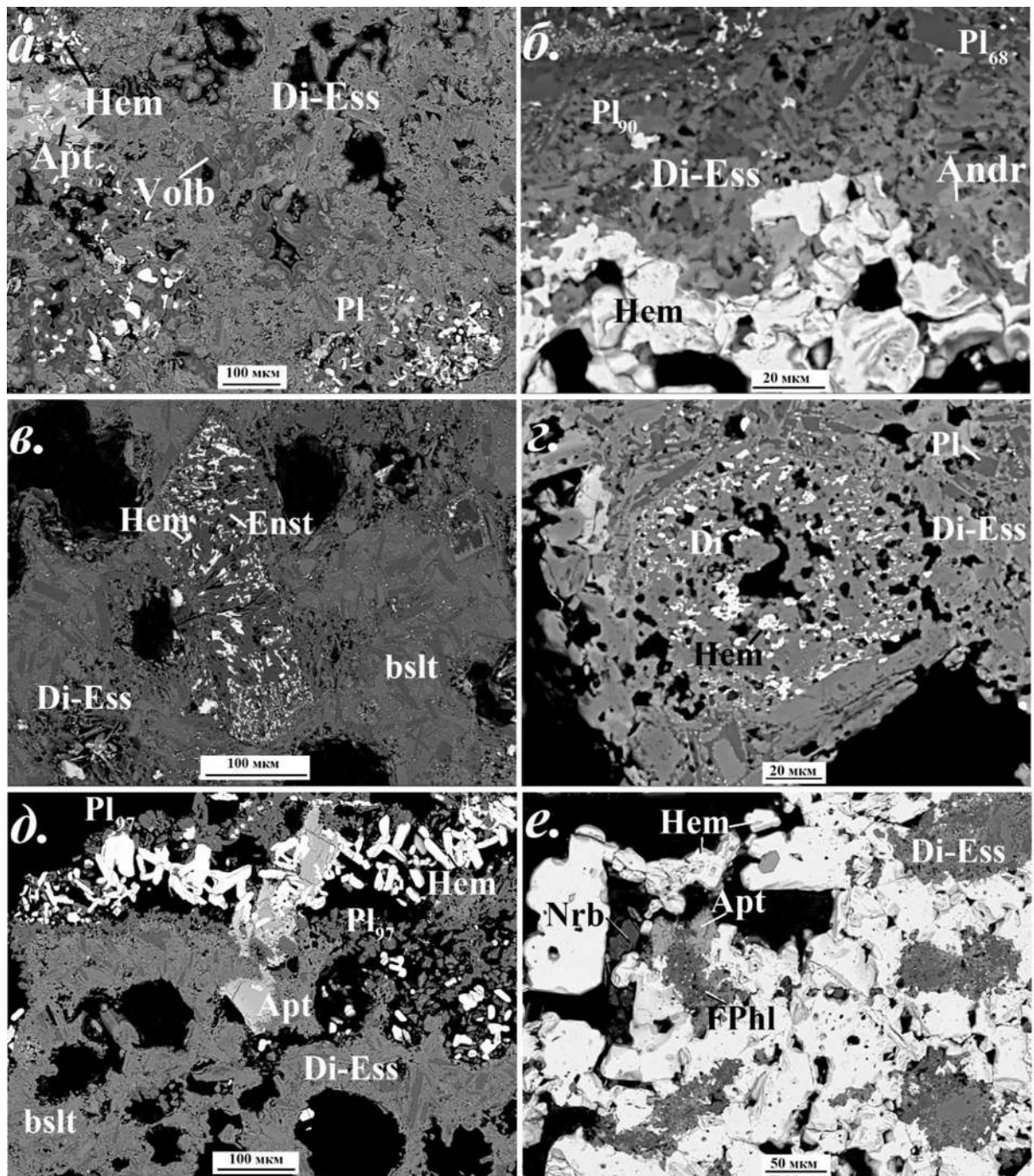


Рис. 6.8. Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты и сопряженные с ними инкрустации Южного фумарольного поля г. 1004: а) апобазальтовый клинопироксеновый агрегат с реликтами лабрадора, а также с фторапатитом, гематитом и фольбортитом, заполняющими поры; б) апобазальтовый агрегат клинопироксена с выделениями новообразованных андрадита и анортита, а также с реликтами магматического лабрадора под коркой гематита; в) псевдоморфоза энстатита и гематита по вкрапленнику оливина; г) псевдоморфоза энстатита и гематита по вкрапленнику оливина среди апобазальтового агрегата; д) корочка, состоящая из гематита, анортита и фторапатита, на апобазальтовом клинопироксеновом агрегате; е) корочка, состоящая из гематита, фторапатита, норбергита и фторфлогопита, на апобазальтовом клинопироксеновом агрегате. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Таблица 6.7. Химический состав клинопироксена из диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов Южного поля г. 1004

	Клинопироксен, развитый по основной массе базальта							Диопсид из инкрустаций				Диопсид по оливину			Энстатит по оливину	
	1004-1/1_02	1004-37_03	1004-1_02	1004-1_05	1004-1_04	1004-29_01	1004-29_02	1004-1/2_03	1004-12_05	1004-31_03	1004-48_06	1004-42_06	1004-1_06	1004-1/2_01	1004-35_10	1004-37_11
	мас. %															
Na <sub>2</sub> O	0.94	0.59	0.38	0.24		0.47	0.26	1.19	0.80	0.62	0.82	1.02	0.20	0.51	0.19	
MgO	13.71	6.91	7.75	7.19	7.01	5.23	4.35	17.53	16.13	17.34	18.01	16.18	16.31	16.81	35.66	35.28
CaO	21.16	23.78	21.67	22.68	23.61	22.29	22.28	19.85	21.53	23.48	21.65	22.31	24.37	22.30	0.71	0.88
MnO	0.37	0.22	0.27	0.41	0.29	2.44	2.40	0.82	0.39	0.24	0.35	0.24	0.30	0.41	0.69	0.19
FeO	0.19		5.35	1.17	0.60			0.83		0.55	0.45		0.63			3.59
CuO																0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.50	9.31	14.38	10.93	11.63	13.05	16.01	1.88	3.70	0.36	2.00	1.23	0.34	0.71	2.35	0.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.00	19.62	7.64	18.82	20.10	20.13	20.60	4.40	5.79	2.15	4.42	6.11	5.30	6.08	4.80	2.34
SiO <sub>2</sub>	46.74	36.96	40.38	36.86	36.09	32.67	30.75	53.04	50.00	54.06	53.66	50.83	51.80	51.34	54.92	56.64
TiO <sub>2</sub>	0.76	1.50	0.70	0.59	0.51	1.95	2.00	0.38	0.67		0.30	0.08	0.21	0.31		
<b>Сумма</b>	<b>99.37</b>	<b>98.89</b>	<b>98.53</b>	<b>98.89</b>	<b>99.78</b>	<b>98.23</b>	<b>98.64</b>	<b>99.91</b>	<b>99.01</b>	<b>98.81</b>	<b>101.64</b>	<b>98.00</b>	<b>99.46</b>	<b>98.47</b>	<b>99.45</b>	<b>99.03</b>
	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4															
Na	0.07	0.05	0.03	0.02		0.04	0.02	0.08	0.06	0.04	0.06	0.07	0.01	0.04	0.01	
Ca	0.85	1.01	0.89	0.96	0.99	0.96	0.96	0.77	0.85	0.92	0.83	0.90	0.97	0.89	0.03	0.03
Mg	0.76	0.41	0.45	0.42	0.41	0.31	0.26	0.95	0.89	0.95	0.96	0.90	0.90	0.93	1.83	1.83
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.01		0.17	0.04	0.02			0.03		0.02	0.01		0.02			0.10
Cu																0.00
Al	0.03		0.21					0.01	0.01							
Fe <sup>3+</sup>	0.25	0.48	0.22	0.53	0.55	0.55	0.62	0.12	0.16	0.06	0.12	0.13	0.08	0.11	0.11	0.03
Ti	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06	0.01	0.02		0.01	0.00	0.01	0.01		
<b>∑(M2, M1)</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.01</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>
Si	1.74	1.46	1.56	1.46	1.42	1.31	1.24	1.93	1.85	1.98	1.92	1.91	1.92	1.91	1.89	1.97
Al	0.26	0.43	0.44	0.51	0.54	0.62	0.76	0.07	0.15	0.02	0.08	0.05	0.01	0.03	0.10	0.00
Fe <sup>3+</sup>		0.11		0.03	0.04	0.07						0.04	0.07	0.06	0.01	0.03
<b>∑T</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>

$$\sum(M2, M1) = Na + Ca + Mg + Mn + {}^MFe + Cu + {}^MAl + Ti, \sum T = Si + {}^TAl + {}^TFe.$$

Таблица 6.8. Химический состав анортита и андрадита из диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов, а также минералов группы гумита из инкрустаций и псевдоморфоз по оливину из палеофумарол г. 1004

<i>Анортит</i>			<i>Андрадит</i>			<i>Норбергит</i>			<i>Хондродит</i>		
	1004- 23_03	1004- 1_03		1004- 37_04	1004- 37_06		1004- 37_01	1004- 48_10	1004- 48_11		
	мас. %										
Na <sub>2</sub> O	0.79	0.28	CaO	33.05	31.14	CaO					
CaO	18.72	18.91	MgO	0.58	0.46	MgO	58.00	56.47	57.46		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.45	36.82	MnO		0.25	MnO	0.13		0.14		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.38	1.87	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.86	1.42	CuO	0.25				
SiO <sub>2</sub>	43.44	43.78	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.66	31.71	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.21	2.65	1.90		
<b>Сумма</b>	<b>98.70</b>	<b>101.66</b>	SiO <sub>2</sub>	35.37	34.36	SiO <sub>2</sub>	31.07	33.99	34.63		
			TiO <sub>2</sub>	0.87	0.44	TiO <sub>2</sub>	0.05				
Формула в расчете на 8 атомов O			<b>Сумма</b>	<b>99.39</b>	<b>99.78</b>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.45				
			на 12 атомов O					F	11.97	9.98	10.41
Na	0.07	0.02	Ca	2.90	2.82	O=F <sub>2</sub>	-5.04	-4.20	-4.38		
Ca	0.95	0.92	Mg	0.07	0.06	<b>Сумма</b>	<b>98.09</b>	<b>99.29</b>	<b>100.43</b>		
$\sum A$	<b>1.02</b>	<b>0.94</b>	Mn		0.02	Формула на 3 M- на 5 M- в расчете катиона катионов					
Al	1.81	1.98	Al	0.65	0.04	Mg	2.96	4.88	4.91		
Fe <sup>3+</sup>	0.12	0.06	Fe <sup>3+</sup>	1.33	2.02	Mn	0.00		0.01		
Si	2.06	2.00	Ti	0.05	0.03	Cu	0.01				
			$\sum(A,B)$	<b>5.00</b>	<b>4.99</b>	Fe <sup>3+</sup>	0.03	0.12	0.08		
$\sum T$	<b>3.99</b>	<b>4.04</b>	Si	2.89	2.90	Ti	0.00				
An	93	97	Al	0.11	0.10	$\sum M$	3.00	5.00	5.00		
			$\sum T$	<b>3.00</b>	<b>3.00</b>	Si	1.06	1.97	1.99		
						P <sup>5+</sup>	0.01				
						$\sum T$	<b>1.07</b>	<b>1.97</b>	<b>1.99</b>		
						F	1.30	1.83	1.89		

Для анортита  $\sum A = Na+K+Ca$ ,  $\sum T = Si+Al+Fe+Ti$ , An – содержание минала Ca[Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>];  
 для андрадита  $\sum(A,B) = Ca+Mg+Mn+Al+Fe+Ti$ ;  $\sum T = Si+^TAl$ ;  
 для минералов группы гумита  $\sum M = Mg+Mn+Cu+Fe+Ti$ ;  $\sum P = Si+P$ .

**Полевошпатовые – санидиновые и Na-санидиновые – газовые метасоматиты** встречаются в тех же участках Южного фумарольного поля, что и диопсид-эссенеитовые. Области замещения, визуально наблюдающиеся в виде желтых или кремово-белых пористых агрегатов (рис. 6.7-б), прослеживаются в базальте вокруг пор на небольшую глубину – обычно на 0.1–0.2 мм. Границы между неизмененным базальтом и апобазальтовым агрегатом неровные, извилистые, без переходных зон, видимых при используемых увеличениях (рис. 6.9-а,б). В некоторых случаях в полевошпатовом агрегате сохраняются отдельные субфенокристаллы и крупные микролиты магматического диопсид-авгита (рис. 6.9-в).

В изученных образцах содержание альбитового минала Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] в большей части метасоматического полевого шпата меняется в пределах от 0 до 34 мол. %, и лишь в одном анализе достигает 49 мол. % (табл. 6.9); причем «обычный» санидин встречается в тех же кусках измененного шлака, что и обогащенный Na. Примеси мышьяка и фосфора,

типичные для санидина из фумаролы Арсенатной, здесь отмечены в небольших концентрациях и в сумме составляют не более 0.5 мас. % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Таблица 6.9. Химический состав санидина и Na-санидина из газовых метасоматитов Южного (ЮФП), Западного (ЗФП) и Юго-Западного (ЮЗФП) палеофумарольных полей г. 1004

	ЮФП								ЗФП	ЮЗФП	
	1004-40/2_03	1004-5_01	1004-12_03	1004-35_06	1004-35_12	1004-1/1_10	1004-1/1_07	1004-4_04	1004-31_07	1004-48_01	1004-48_05
	мас. %										
Na <sub>2</sub> O		0.68	1.38	2.20	3.04	3.10	3.72	5.79	5.70	3.10	3.42
K <sub>2</sub> O	15.07	15.92	13.99	13.79	12.17	9.86	8.98	9.24	5.72	11.87	10.76
CaO	0.29	0.07	1.30	0.60	0.59	1.41	2.18		2.16	0.35	0.63
CuO				0.35							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.70	17.73	18.26	18.65	19.09	17.85	19.21	22.64	20.01	19.02	18.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.66	1.53	2.36	0.77	0.72	1.07	1.15	0.74	1.58	0.95	0.96
SiO <sub>2</sub>	62.31	63.71	62.10	62.77	65.01	64.67	63.54	60.43	63.15	65.03	63.66
TiO <sub>2</sub>	0.50		0.16		0.16	0.24	0.17			0.09	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						0.19	0.43	0.24			
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						0.18	0.41				
Сумма	<b>99.53</b>	<b>99.64</b>	<b>99.55</b>	<b>99.13</b>	<b>100.78</b>	<b>98.57</b>	<b>99.79</b>	<b>99.08</b>	<b>98.32</b>	<b>100.41</b>	<b>98.16</b>
	Формула в расчете на 8 атомов O										
Na		0.06	0.13	0.20	0.27	0.28	0.33	0.52	0.51	0.27	0.31
K	0.90	0.95	0.83	0.82	0.70	0.58	0.52	0.54	0.33	0.69	0.64
Ca	0.01	0.00	0.07	0.03	0.03	0.07	0.11		0.11	0.02	0.03
$\Sigma A$	<b>0.91</b>	<b>1.01</b>	<b>1.03</b>	<b>1.05</b>	<b>1.00</b>	<b>0.93</b>	<b>0.96</b>	<b>1.06</b>	<b>0.95</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>
Cu				0.01							
Al	1.03	0.98	1.01	1.03	1.02	0.97	1.03	1.23	1.08	1.02	1.02
Fe <sup>3+</sup>	0.09	0.05	0.08	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03
Si	2.91	2.97	2.90	2.93	2.95	2.97	2.89	2.78	2.89	2.96	2.95
Ti	0.02		0.01		0.01	0.01	0.01			0.00	
P						0.01	0.02	0.01			
As						0.00	0.01				
$\Sigma T$	<b>4.05</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.05</b>	<b>4.02</b>	<b>4.01</b>	<b>4.00</b>
An	2	0	6	3	3	7	11	0	11	2	3
Ab	0	6	12	19	27	30	34	49	53	30	32

$\Sigma A = Na+K+Ca$ ,  $\Sigma T = Al+Si+Fe+Cu+Ti+P+As$ . Ab – количество минала альбита Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], An – количество минала анортита Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], мол. %.

В одном из образцов с этим типом изменения породы отмечено частичное замещение фенокристалла диопсид-авгита энстатитом (либо клиноэнстатитом – полиморфная модификация в данном случае не определена) состава (Mg<sub>1.92</sub>Ca<sub>0.03</sub>Mn<sub>0.03</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.01</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.01</sub>) $\Sigma$ <sub>2.00</sub>[Si<sub>1.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>6</sub>] (формула дана в расчете на сумму всех катионов, равную 4), заключающим вкрапления гематита (рис. 6.9-з). Замещение проявлено по краям вкрапленника, а также отдельными участками вдоль трещин в его объеме. По новообразованной энстатитоподобной фазе местами развит санидин.

По кристаллам магматического оливина здесь образуются псевдоморфозы диопсида или энстатита (либо клиноэнстатита) с гематитом.

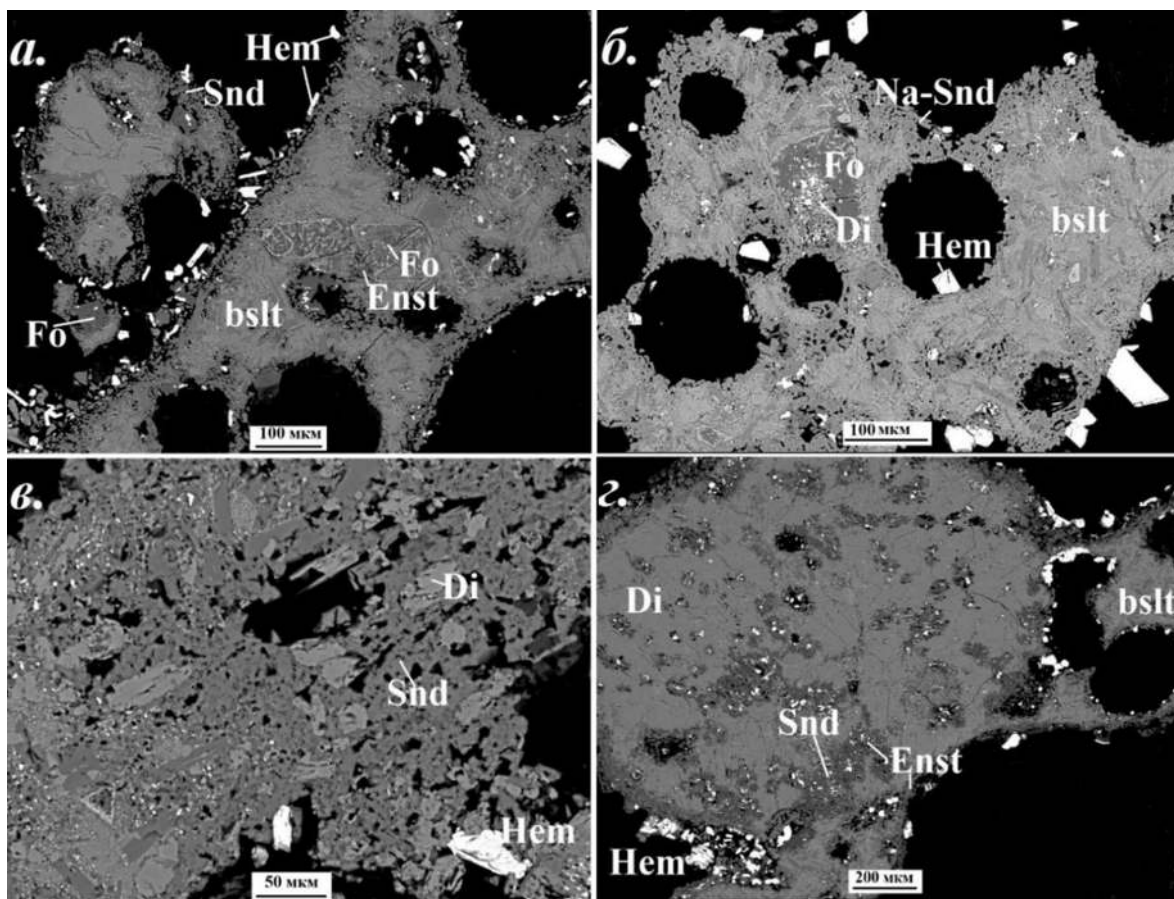


Рис. 6.9. Санидиновые и Na-санидиновые газовые метасоматиты Южного фумарольного поля г. 1004: а) узкие зоны санидинового апобазальтового агрегата с инкрустациями форстерита и гематита, а также с вкрапленником претерпевшего окислительный распад магматического оливина, частично замещенного энстатитом; б) Na-санидиновый апобазальтовый агрегат с частичной псевдоморфозой диопсида по вкрапленнику оливина; в) реликты микролитов диопсид-авгита в метасоматическом санидиновом агрегате; з) фенокристалл диопсид-авгита, частично замещенный энстатитом (или клиноэнстатитом?), по которому, в свою очередь, развит санидин. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Сохранившиеся эксгальационные инкрустации, сопряженные с древними К-Na-полевошпатовыми газовыми метасоматитами, представлены, во-первых, кристаллическими корочками гематита, диопсида и анортита с отдельными кристаллами фторapatита (рис. 6.10-а,б). Метасоматический санидин под такими инкрустациями развит в малых масштабах, а отдельные участки базальта здесь же замещены диопсид-эссенеитовым агрегатом. Возможно, что такое сочетание возникло в результате наложения более позднего газово-метасоматического процесса, приводящего к формированию полевошпатовых метасоматитов, на более высокотемпературный ранний диопсид-эссенеитовый агрегат.

Вторая разновидность инкрустаций – это корочки, состоящие из бесцветных кристаллов (<0.2 мкм) почти безжелезистого форстерита (рис. 6.10-в,г, табл. 6.6). Весьма



часто эксгальционный оливин обрастает незамещенные вкрапленники «окисленного» магматического оливина. Иногда совместно с форстеритом встречаются мелкие (до 0.1 мм) зерна тенорита, частично замещенные вторичным атакамитом (рис. 6.10- з).

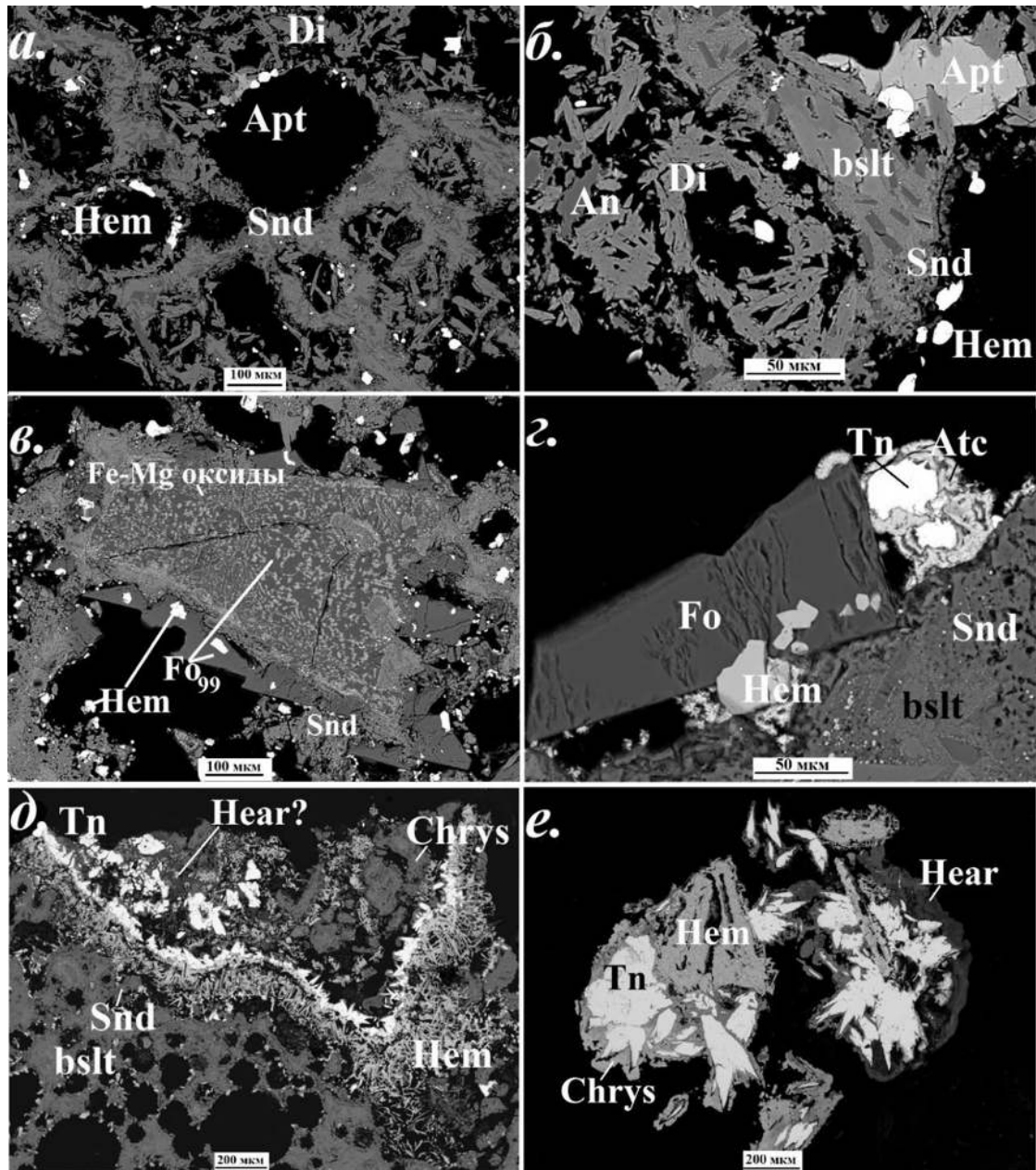


Рис. 6.10. Инкрустации, сопряженные с полевошпатовыми газовыми метасоматитами Южного фумарольного поля г. 1004: а) ажурные агрегаты диопсида с вростками гематита и фторапатита; б) ажурные сrostки диопсида, анортита и фторапатита; в) корочки, состоящие из кристаллов форстерита и гематита, обрастающие вкрапленник претерпевшего окислительный распад магматического оливина; г) форстерит, обрастающий гематит, в ассоциации с теноритом, частично замещенным вторичным атакамитом; д) корка, состоящая из гематита, тенорита, хризоколлы и геарксутита(?); е) фрагмент корки, состоящей из гематита с нарастающим на него теноритом, который в свою очередь покрыт корочками хризоколлы и геарксутита (?). Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В-третьих, с этим типом метасоматитов связаны корки гематита и тенорита, иногда со шпинелью, встреченные в закопушке на небольшом участке в восточной части фумарольного поля (рис. 6.11). Тенорит здесь образует сростки пластинчатых кристаллов до 5 мм величиной и нарастает как на метасоматически измененный и неизменный базальтовый шлак, так и на корки гематита толщиной 0.2–1 мм, состоящие в данном случае преимущественно из агрегатов скелетных кристаллов (рис. 6.10-д). Тенорит с поверхности частично обрастает и замещается сине-зелеными корочками вторичных хризоколлы и атакамита (рис. 6.10-д,е; рис. 6.11). Местами наблюдаются белые или чуть розоватые матовые корочки фазы состава (мас. %): 23.2 CaO, 23.9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.7 CuO, 33.8 F (O= F<sub>2</sub> = -14.2), сумма 67.4; вероятно, это гипергенный геарксутит CaAl(F,OH)<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O.



Рис. 6.11. Гематит-теноритовые инкрустации с вторичными водными минералами меди (хризоколлой и атакамитом) в восточной части Южного палеофумарольного поля г. 1004.

В западной части поля, приблизительно в пяти метрах от участка с теноритом, в изобилии встречаются обломки шлака, по которым развиты **санидин-фторфлогопитовые** и **фторфлогопитовые газовые метасоматиты**. Слюдяные агрегаты, покрывающие и замещающие основную массу базальта, имеют светло-медово-желтый цвет (рис. 6.7-в,г). Микростроение апобазальтовых агрегатов (рис. 6.12) аналогично описанному в разделе 5.3.8 для фумаролы Арсенатной. Отдельные чешуйки фторфлогопита, выросшие в порах, иногда достигают в диаметре 1 мм.

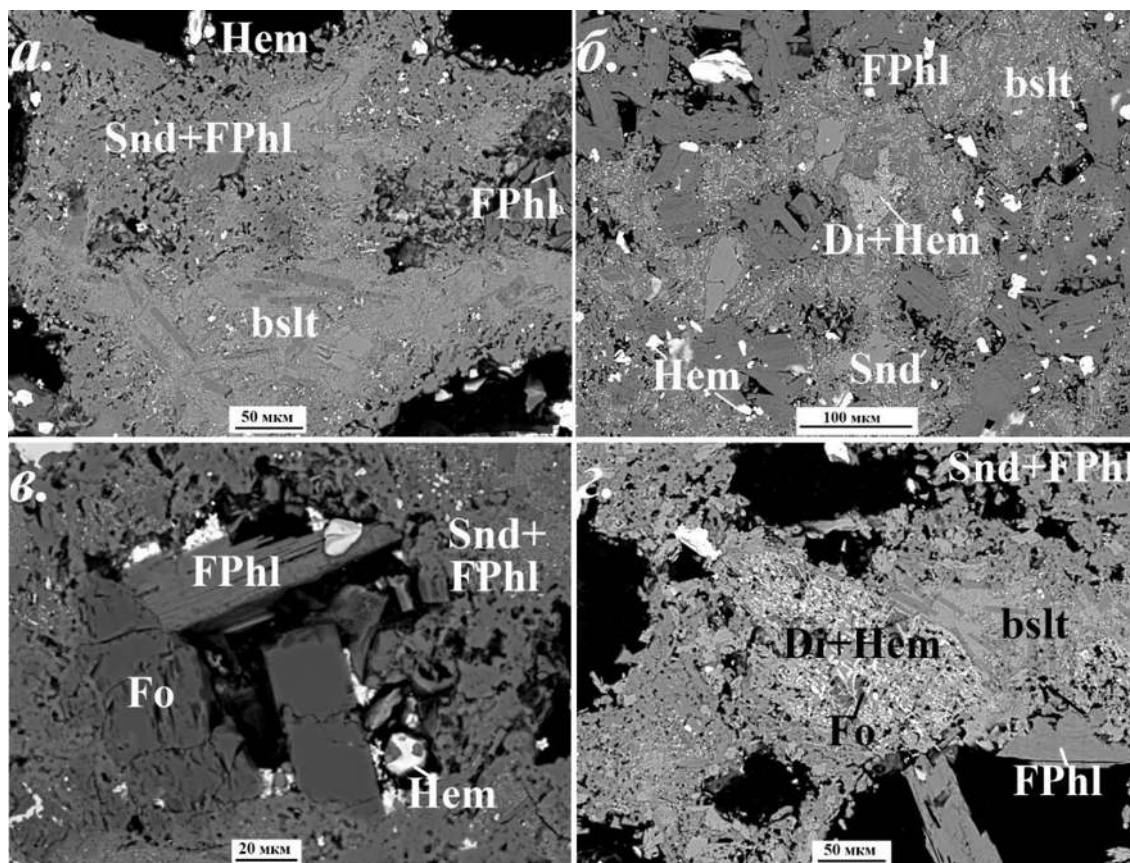


Рис. 6.12. Санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты и сопряженные с ними инкрустации Южного фумарольного поля г. 1004: а) апобазальтовый агрегат, состоящий из санидина и фторфлогопита, находящихся в тонких срастаниях друг с другом; б) агрегаты фторфлогопита в порах базальта, обрамленные тонкими каймами развития санидин-фторфлогопитовых газовых метасоматитов; в) кристаллы форстерита, фторфлогопита и гематита в поре санидин-фторфлогопитового апобазальтового агрегата; г) псевдоморфоза диопсида и гематита по кристаллу магматического оливина среди санидин-фторфлогопитового апобазальтового агрегата, инкрустированного фторфлогопитом. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

По химическому составу метасоматический фторфлогопит близок к кристаллизовавшемуся в свободном пространстве (табл. 6.10): оба характеризуются сравнительно низким содержанием железа (0.07–0.20 а.ф.  $Fe^{3+}$ ), присутствием примесей Mn (до 0.02 а.ф.), Cu (до 0.03 а.ф.), а также Ti, наибольшая концентрация которого (0.17–0.36 а.ф.) типична для кристаллов из пустот (в метасоматическом фторфлогопите она составляет 0.04 – 0.16 а.ф.).

В порах иногда встречается бесцветный форстерит, находящийся в сростках со слюдой (рис. 6.12-в). Повсеместно развит гематит. Вкрапленники магматического оливина здесь, как и в полевошпатовых газовых метасоматитах, замещаются агрегатами диопсида (рис. 6.12-г) или энстатита / клиноэнстатита с гематитом.

Таблица 6.10. Химический состав фторфлогопита из апобазальтовых газовых метасоматитов (ан. 2, 4, 6, 7, 9-11) и сопряженных с ними инкрузаций (1, 3, 5, 8) Южного (ЮФП), Западного (ЗФП) и Юго-Западного (ЮЗФП) палеофумарольных полей г. 1004

	ЮФП							ЗФП			ЮЗФП
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	1004-30_01	1004-45_01	1004-40/2_01	1004-42_07	1004-35_03	1004-35_07	1004-20_05	1004-31_02	1004-31_04	1004-31_08	1004-48_13
Na <sub>2</sub> O	0.35	0.50	0.78	0.75	0.67	0.56	0.37	0.67	0.17	0.40	0.39
K <sub>2</sub> O	10.58	10.36	9.69	10.11	9.89	10.49	10.77	8.13	8.95	9.20	9.42
CaO			0.11	0.06	0.07	0.08	0.10	0.47			0.20
MgO	25.11	26.26	25.15	26.41	22.45	27.06	25.94	26.34	27.14	25.98	28.29
MnO		0.32	0.29	0.26	0.33	0.20	0.13	0.23	0.43	0.39	
CuO		0.52	0.39		0.48	0.33	0.37				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.08	11.96	11.87	11.17	13.54	11.12	10.99	12.46	8.69	9.00	9.74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.92	3.03	2.38	2.25	3.70	1.28	1.67	1.54	1.69	1.52	0.75
SiO <sub>2</sub>	41.42	42.06	42.02	42.19	39.30	41.71	43.16	43.90	49.24	46.94	47.49
TiO <sub>2</sub>	3.86	0.84	3.10	1.86	6.58	1.00	2.49	2.03	0.43	1.03	0.16
F	6.42	7.53	6.64	7.43	4.97	8.00	7.12	9.11	8.45	7.21	8.54
Cl	0.07	0.08	0.07				0.06		0.09	0.13	0.05
O=(F, Cl) <sub>2</sub>	-2.72	-3.19	-2.82	-3.13	-2.09	-3.37	-3.01	-3.84	-3.56	-3.04	-3.61
<b>Сумма</b>	<b>101.09</b>	<b>100.27</b>	<b>99.68</b>	<b>99.36</b>	<b>99.89</b>	<b>98.46</b>	<b>100.16</b>	<b>101.04</b>	<b>101.70</b>	<b>98.73</b>	<b>101.42</b>
	Формула в расчете на $\sum(O, F, Cl) = 12$										
K	0.95	0.94	0.88	0.92	0.91	0.96	0.98	0.71	0.78	0.83	0.82
Na	0.05	0.07	0.11	0.10	0.09	0.08	0.05	0.09	0.02	0.05	0.05
Ca			0.01		0.01	0.01	0.01	0.03			0.01
$\sum I$	<b>1.00</b>	<b>1.01</b>	<b>1.00</b>	<b>1.02</b>	<b>1.01</b>	<b>1.05</b>	<b>1.04</b>	<b>0.83</b>	<b>0.80</b>	<b>0.88</b>	<b>0.88</b>
Mg	2.65	2.78	2.68	2.81	2.43	2.90	2.74	2.70	2.75	2.74	2.88
Mn <sup>2+</sup>		0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	
Cu <sup>2+</sup>		0.03	0.02		0.03	0.01	0.02				
Al	0.02				0.01			0.02	0.05	0.07	0.03
Fe <sup>3+</sup>	0.16	0.15	0.13	0.07	0.20	0.01	0.07	0.08	0.09	0.08	0.04
Ti	0.21	0.04	0.17	0.10	0.36	0.05	0.16	0.10	0.02	0.05	0.01
$\sum M$	<b>3.04</b>	<b>3.02</b>	<b>3.02</b>	<b>3.00</b>	<b>3.05</b>	<b>2.98</b>	<b>3.00</b>	<b>2.91</b>	<b>2.93</b>	<b>2.96</b>	<b>2.96</b>
Si	2.93	2.99	3.00	3.01	2.85	3.00	3.06	3.01	3.35	3.32	3.25
Al	1.07	1.00	1.00	0.94	1.15	0.94	0.92	0.99	0.65	0.68	0.75
Fe <sup>3+</sup>		0.01		0.05		0.06	0.02				
$\sum T$	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>
F	1.43	1.69	1.50	1.68	1.14	1.82	1.60	1.98	1.82	1.61	1.85
Cl	0.01	0.01	0.01				0.01		0.01	0.02	0.01

$$\sum I = K + Na + Ca, \sum M = Mg + Mn + Cu + Al + Fe + Ti; \sum T = Si + Al + Fe + P + V + As$$

### 6.3.3 Западное палеофумарольное поле

В пределах Западного поля наблюдаются участки площадью несколько квадратных метров, в пределах которых тефра покрыта и сцементирована минеральными агрегатами, состоящими преимущественно из тенорита, хризоколлы, флюорита; местами обилён линарит PbCu(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub> (рис. 6.13).

Тенорит представлен пластинчатыми кристаллами, двойниками прорастания размером обычно 1–2 мм либо тоннокристаллическими агрегатами. С поверхности он

обрастает и частично замещается полупрозрачной хризоколлой разных оттенков и насыщенности голубовато-зеленого цвета (рис. 6.13, 6.14-а,з). Хризоколла, кроме псевдоморфоз по тенориту, наблюдается и в виде массивных светло-зеленовато-голубых матовых корок толщиной до 1 см и почек диаметром до 2 мм, нарастающих на базальт (рис. 6.13, 6.14-в). В этих же агрегатах, обычно в виде наростов на хризоколле, встречаются бледно-желтые зерна виллемита (диагностика подтверждена методом КР-спектроскопии)  $Zn_2[SiO_4]$  величиной до 0.5 мм (табл. 6.11; рис. 6.14-а,з) и перламутровые белые почки флюорита диаметром до 3 мм. Отмечены также сине-зеленые корочки минерала состава (мас. %): 57.8 CuO, 12.8 ZnO, 2.8 MgO, 15.3 Cl<sub>2</sub> (-O= Cl<sub>2</sub> = -3.5), сумма 85.2 – вероятно, атакамита (он ранее был идентифицирован рентгенографически: Серафимова и др., 1994); в них заключены мелкие ламеллы тенорита 6.14-б), придающие этим агрегатам густой серый оттенок. Отметим, что эти минералы в большинстве своем вторичные, возникшие в результате гипергенного преобразования эксгалационных отложений.



Рис. 6.13. Минерализация Западного палеофумарольного поля г. 1004: а-б) плиты на поверхности поля, состоящие из вулканического шлака, сцементированного теноритом, хризоколлой, атакамитом и флюоритом; в-з) корочки голубовато-зеленой хризоколлы, черного тенорита и белого флюорита на базальтовом шлаке.

Под этими корками в базальте чаще всего не отмечается каких-либо существенных признаков изменения помимо интенсивной девитрификации стекла.

Оливин здесь не претерпевал окислительный распад – его кристаллы зеленовато-желтые, полупрозрачные, не содержащие оксидных включений; однако для них оказалась характерна интересная особенность – присутствие достаточно широких размытых зон, обогащенных Zn – до 0.4 мас.% ZnO (рис. 6.14-ж,з; табл. 6.11).

Таблица 6.11. Химический состав оливина (в т.ч. Zn-содержащего) из базальта и вторичного виллемита с Западного фумарольного поля конуса Высота 1004.

	Оливин								Виллемит	
	ТОЛБ 5745_14	ТОЛБ 5745_08	ТОЛБ 5745_15	1004- 9_08	1004- 9_11	1004- 9_14	1004- 9_15	1004- 9_16	1004- 9_04	1004- 9_07
	мас. %									
CaO	0.20	0.36	0.20	0.19	0.27	0.24	0.24	0.22		
MgO	43.23	46.89	47.65	48.10	34.91	48.07	46.49	46.43		
MnO	0.20	0.24	0.15	0.16	0.49	0.20	0.25	0.19	0.42	0.47
FeO	16.07	13.35	11.73	10.82	25.20	12.48	13.09	12.55		
NiO	0.22		0.27	0.25		0.22	0.17			
CuO									2.27	0.97
ZnO					0.37	0.20	0.17		69.89	70.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0.11			0.74	0.26
SiO <sub>2</sub>	40.20	39.75	40.86	40.45	38.23	40.33	39.36	40.12	24.26	26.65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0.22				1.20	0.38
<b>Сумма</b>	<b>100.12</b>	<b>100.59</b>	<b>100.86</b>	<b>99.97</b>	<b>99.69</b>	<b>101.85</b>	<b>99.77</b>	<b>99.51</b>	<b>98.78</b>	<b>99.57</b>
	Формула в расчете на 4 атома О									
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
Mg	1.62	1.74	1.74	1.77	1.38	1.75	1.74	1.73		
Mn <sup>2+</sup>		0.01		0.00	0.01	0.00	0.01	0.00		
Fe <sup>2+</sup>	0.34	0.28	0.24	0.22	0.56	0.26	0.27	0.26	0.01	0.01
Ni <sup>2+</sup>			0.01	0.00		0.00				
Cu <sup>2+</sup>									0.06	0.03
Zn <sup>2+</sup>					0.01	0.00	0.00		1.94	1.94
<b>∑M</b>	<b>1.97</b>	<b>2.02</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>1.97</b>	<b>2.02</b>	<b>2.03</b>	<b>2.00</b>	<b>2.01</b>	<b>1.98</b>
Al						0.00			0.03	0.01
Si	1.01	0.99	1.00	1.00	1.01	0.99	0.99	1.00	0.92	0.99
P <sup>5+</sup>					0.00				0.04	0.01
<b>∑T</b>	<b>1.01</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>1.01</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>1.01</b>
Mg#	0.83	0.86	0.88	0.89	0.71	0.87	0.86	0.87		

$$\sum M = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Ni} + \text{Cu} + \text{Zn}, \quad \sum T = \text{Si} + \text{Al} + \text{P}.$$

$$\text{Mg\#} = \text{Mg} : (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}).$$

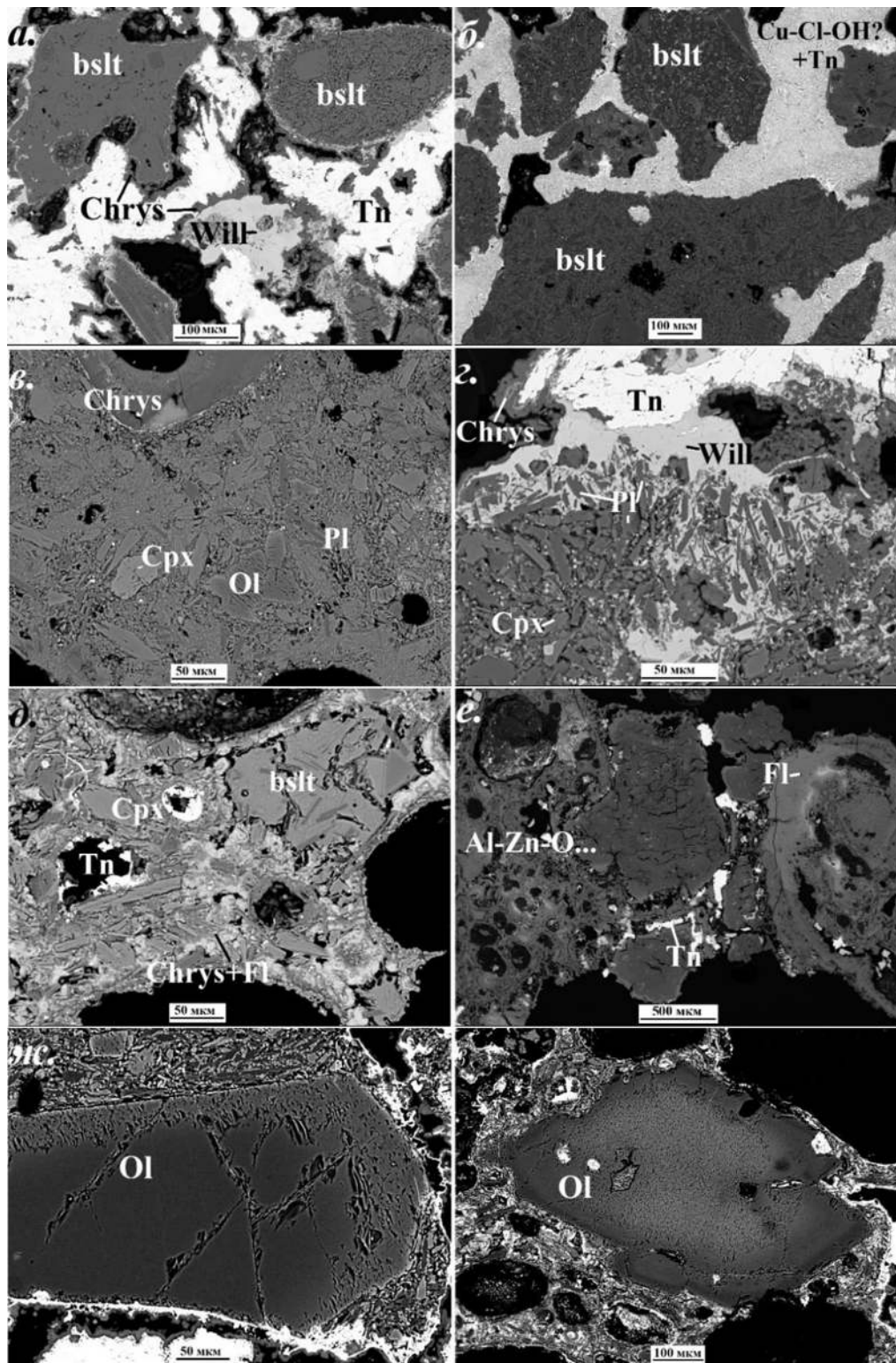


Рис. 6.14. а) Частицы неизмененного базальта, сцементированные агрегатами тенорита, обрастающего хризокolloй, и виллемита; б) частицы базальта, сцементированные агрегатами атакамита с реликтовыми ламеллями тенорита; в) базальт с девитрифицированной стекловатой матрицей под коркой хризокolloй; г) кристаллы магматического плагиоклаза в агрегате виллемита под коркой тенорита, обрастающего хризокolloй; д) частицы базальта и микролиты в агрегате хризокolloй и флюорита; е) высокоглиноземистый агрегат, развитый по базальту и образующий корки, в ассоциации с флюоритом; ж-з) кристаллы магматического оливина с зонами, обогащенными Zn (более светлые). Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В образцах, представляющих собой спекшийся или сцементированный вулканический пепел, отдельные микролиты, фрагменты стекловатой массы, фено- и субфенокристаллы оливина и пироксена могут быть заключены в массивном агрегате хризоколлы или виллемита (рис. 6.14-*з, д*), что отчасти напоминает картину метасоматического изменения базальта; однако в действительности вторичные минералы в этом случае, скорее всего, являются лишь цементом для сильно резорбированных частиц тефры. Возможно, метасоматическое происхождение имеют светло-бежевые участки в базальте, которые местами наблюдаются с поверхности образцов на глубину до 3 мм. Они сложены тонкопористым агрегатом, сохраняющим текстурные особенности базальта и содержащим в среднем (мас. %) 44.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.7 ZnO, 6.9 SiO<sub>2</sub>, 6.9 CuO, 8.2 MgO, 4.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 MnO, 0.2 CaO (сумма 81.9). Агрегат такого же состава наблюдается и в виде сплошных корочек. Вероятно, он является минеральной смесью, хотя в отраженных электронах выглядит весьма однородным (рис. 6.14-*е*).

Уступ конуса, расположенный в 2–3 м от одной из площадок с корками тенорита и хризоколлы, сложен кусками осветленного с поверхности базальтового шлака, который покрыт тончайшими чешуйками серебристо-белой и бледно-желтой слюды с достаточно редкими мелкими (< 0.5 мм) кристаллами гематита (рис. 6.15-*а*). Других минеральных корок здесь нет. Вся слюда здесь представлена высокомагнезиальным фторфлогопитом (табл. 6.10). Его агрегаты не только инкрустируют поверхности пор, но и замещают стекло и микролитовую матрицу базальта (рис. 6.15-*б-г*). Метасоматический агрегат с разным количеством реликтов первичной вулканической породы прослеживается на глубину около 3 мм под поверхностью кусков шлака. В некоторых участках по базальту развит санидин или Na-санидин, содержащий до 53 мол. % компонента Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] (рис. 6.15-*в*; табл. 6.9). Весь магматический оливин здесь претерпел окислительный распад на почти безжелезистый форстерит Fo<sub>99</sub>, гематит и «магнезиальный лайхунит» (табл. 6.6). Некоторые его кристаллы частично замещены агрегатом диопсида и гематита (рис. 6.15-*г*).

#### **6.3.4 Юго-Западное палеофумарольное поле**

Образцы измененной породы с этого фумарольного поля визуально схожи с теми, что отобраны с уступа Западного фумарольного поля: это куски осветленного шлака, покрытые тонкочешуйчатыми агрегатами серебристо-белой слюды – фторфлогопита. Магматический оливин здесь тоже «окисленный», кирпично-красный: продукты его окислительного распада представлены форстеритом Fo<sub>98-99</sub> (рис. 6.16-*б-г*; табл. 6.6),



тонкозернистым гематитом, развитым в мелких трещинах, а также «хлопьями» Fe-Mg оксидов либо ламеллями магнезиального лайхунита (табл. 6.6). Некоторые кристаллы частично или полностью замещены клиноэнстатитом (рис. 6.16-в) состава  $(Mg_{1.94}Ca_{0.02}Mn_{0.02}Fe^{2+}_{0.01}Fe^{3+}_{0.01})_{\Sigma 2.00}[Si_{1.98}Al_{0.01}Fe^{3+}_{0.01}O_6]$  (формула рассчитана на сумму всех катионов, равную 4), иногда – хондродитом  $Mg_5[SiO_4]_2F_2$  (рис. 6.16-г; табл. 6.8) с включениями гематита (рис. 6.16-з).

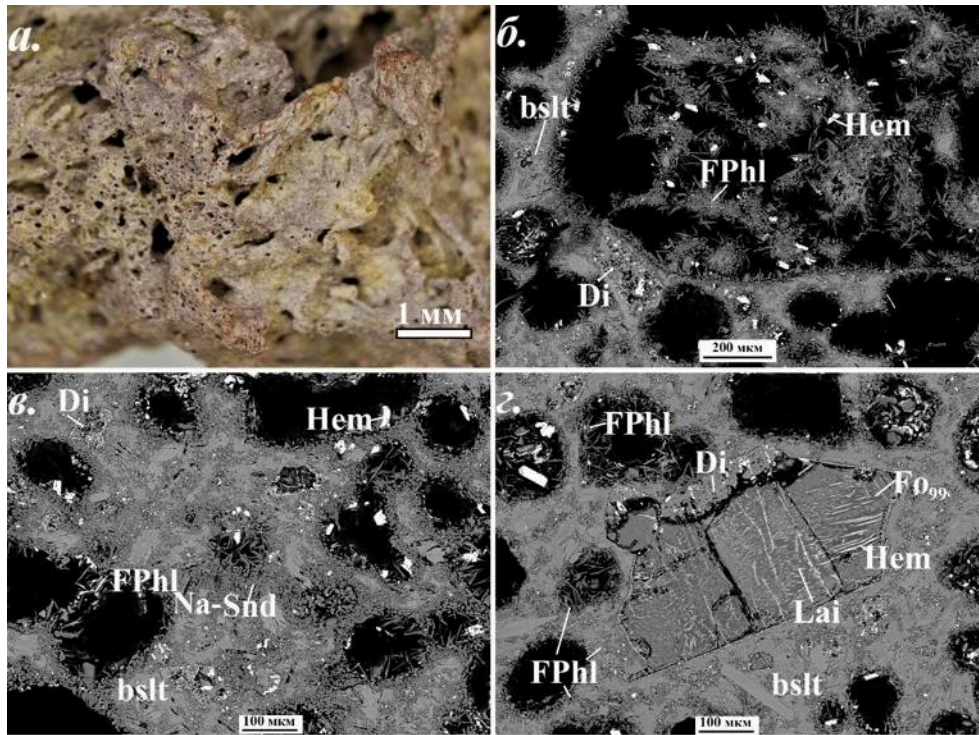


Рис. 6.15. Метасоматически измененный базальт с уступа Западного фумарольного поля: а) базальтовый шлак, частично замещенный белым агрегатом санидина и покрытый скоплениями бесцветного и бледно-желтого фторфлогопита; б) фторфлогопит, совместно с гематитом инкрустирующий поры и частично замещающий стекловатую и микролитовую матрицу базальта, и гематит-диопсидовая псевдоморфоза по кристаллу магматического оливина; в) метасоматические агрегаты санидина и фторфлогопита с реликтами базальта и гематит-диопсидовой псевдоморфозой по оливину; г) продукты окислительного распада оливина: форстерит состава  $Fo_{99}$ , гематит и «магнезиальный лайхунит»; край кристалла оливина частично замещен диопсидом с включениями гематита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

По микролитовой и стекловатой матрице базальта в разных случаях развиты агрегаты Na-санидина (рис. 6.16-а,б) с 30–32 мол. %  $Na[AlSi_3O_8]$  (табл. 6.9) и/или высокомагнезиального фторфлогопита (рис. 6.16-в,г), в котором суммарное содержание примесей  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  составляет менее 1 мас. % (табл. 6.10). Стенки пор в метасоматически измененной породе инкрустированы только редкими зернами гематита

размеров менее 0.1 мм, чешуйками фторфлогопита до 0.1 мм в поперечнике и кристаллами Na-санидина величиной 30–40 мкм (рис. 6.16). Отметим, что сочетание Na-санидина и фторфлогопита здесь весьма типично, как и на Южном поле.

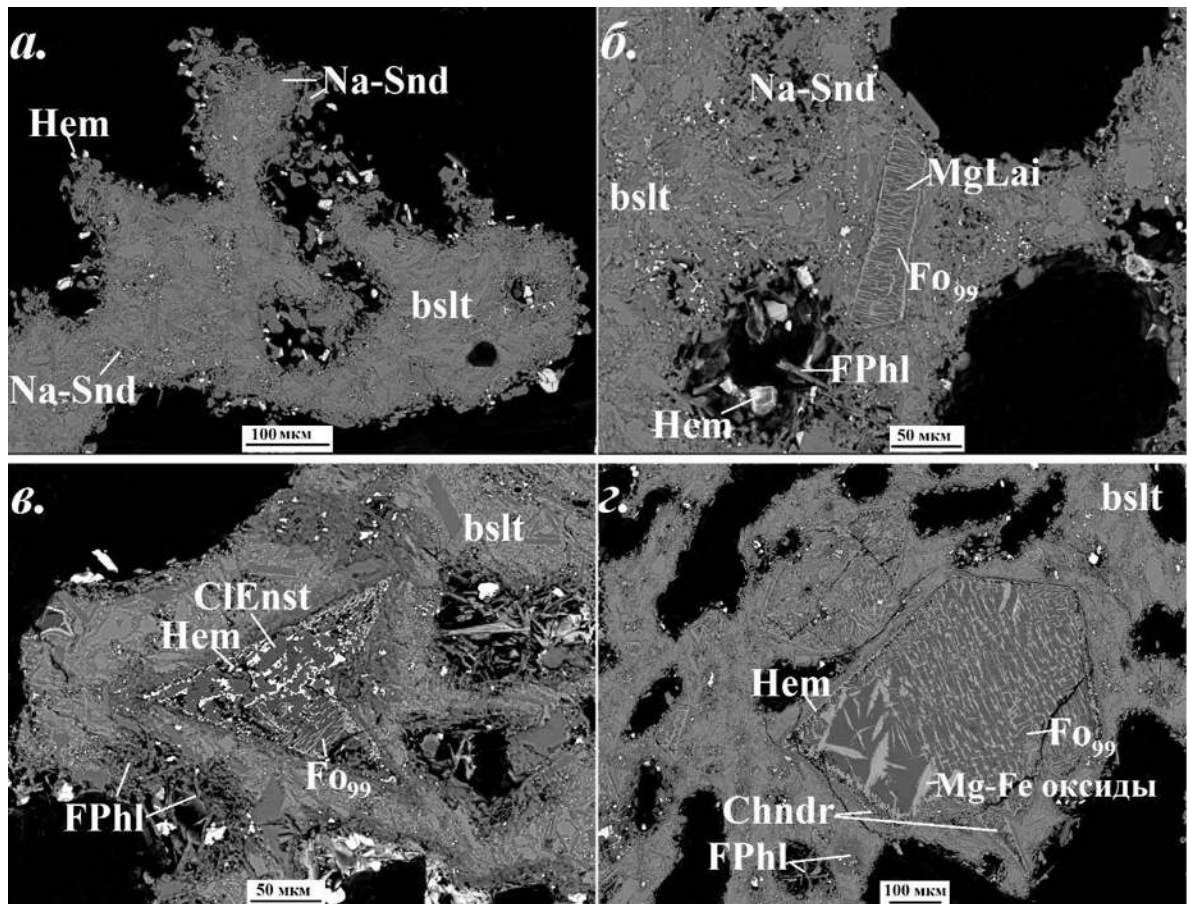


Рис. 6.16. Na-санидиновые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты Юго-Западного палеофумарольного поля г. 1004: а) микролитовая матрица базальта, частично замещенная тонкопористым агрегатом Na-санидина, а также кристаллы Na-санидина и гематита, инкрустирующие поры; б) кристалл форстерита с ламеллями «магнезиального лайхунита» (результат окислительного распада магматического оливина) в микролитовой матрице, частично замещенной тонкопористым агрегатом Na-санидина, с инкрустациями фторфлогопита и гематита в порах; в) псевдоморфоза клиноэнстатита и гематита по кристаллу оливина среди базальта, частично замещенного агрегатами фторфлогопита; г) кристалл форстерита с хлопьевидными тонкозернистыми агрегатами Mg-Fe оксидов (результат окислительного распада магматического оливина), по краям замещенный хондродитом и гематитом среди базальта, частично замещенного агрегатами фторфлогопита. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

#### 6.4 Газовые метасоматиты палеофумарольного поля конуса извержения 1941

года

Базальты, слагающие поверхность конуса извержения 1941 года, субафировые, с фено- и субфенокристаллами оливина и плагиоклаза. Основная масса базальта в изученных образцах состоит из стекла и микролитов лабрадора с подчиненным количеством диопсид-авгита.

Следы фумарольной деятельности отмечены в верхней части южного склона конуса, где шлак покрыт скорлуповатыми жемчужно-белыми и розовыми агрегатами, состоящими преимущественно из гипса, флюорита и селлаита.

Изменения в базальте проявлены слабо и выражены развитием по нему опала либо минеральной смеси, состоящей в основном из Ca-Mg фторидов (флюорит, селлаит) и фазы кремнезема. Часто поверх фторидных агрегатов наблюдаются тонкослоистые корки опала без реликтов магматических фаз (рис. 6.17) – они развивались, по-видимому, не метасоматически, а путем отложения в свободном пространстве кремнезема, высвобожденного при замещении компонентов базальта фторидами.

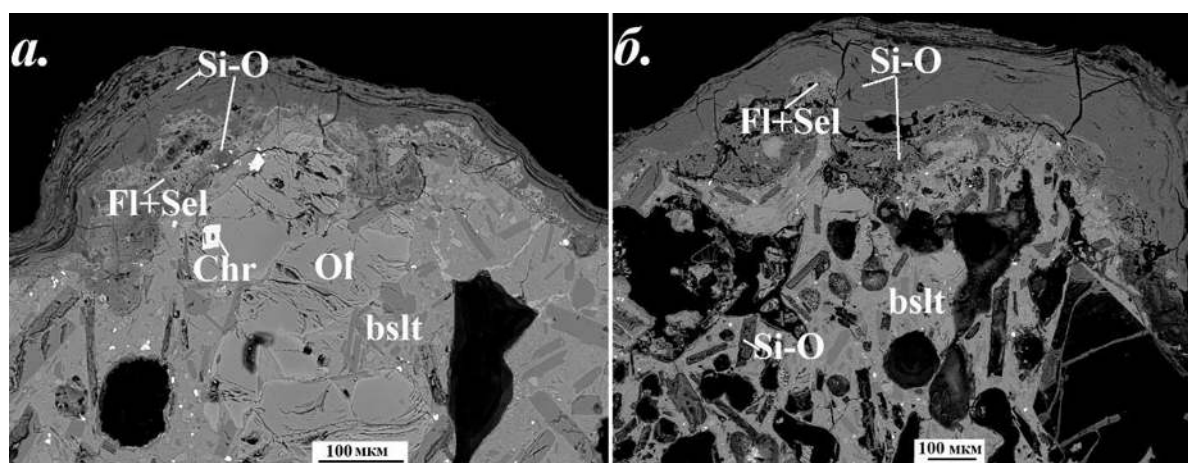


Рис. 6.17. Корки опала, нарастающие на апобазальтовые агрегаты, состоящие из смеси флюорита и селлаита с включениями фазы кремнезема. Некоторые кристаллы лабрадора в матрице сохранившегося базальта замещены фазой кремнезема. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

## **ГЛАВА 7. Газово-метасоматические процессы в фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик: обсуждение результатов**

### **7.1 Окислительный распад магматического оливина: оценка температур и фугитивности кислорода в эксгаляционной системе**

Начнем рассмотрение процессов преобразования базальта с изменений в магматическом оливине, подробно описанных в разделе 5.2 – появления форстерита состава  $Fo_{90-100}$ , «магнезиального лайхунита», гематита и других оксидов.

Почти абсолютное большинство опубликованных химических анализов оливина из базальтов и андезитов разных геотектонических обстановок демонстрирует содержание менее 93 мол. % форстеритового минала  $Mg_2[SiO_4]$ . Наиболее магнезиальные среди них разновидности ( $Fo_{88-93}$ ) образуются на ранних стадиях кристаллизации расплава в результате выплавки из перидотитового субстрата или входят в состав мантийных ксенолитов (Плечов и др., 2018). Тем не менее, оливин с долей минала  $Mg_2[SiO_4]$  более 93 мол. % (вплоть до 99.8 мол. %) известен в базальтах вулканов Стромболи в Липарском архипелаге (Cortés et al., 2006; Del Moro et al., 2013) и Килауэа на о. Гавайи (García et al., 2000), вулканического поля Биг Пайн в Калифорнии (Blondes et al., 2012) и о. Колбейнси на севере Исландии (Sigurdsson, Brown, 1970), а также в андезитах вулкана Касаяма в Японии (Ejima et al., 2012). Кристаллы такого форстерита всегда содержат большое количество микровостков оксидов Fe – магнетита либо гематита, – в связи с чем в литературе он нередко фигурирует под названием «чёрный оливин». Его появление объясняют нетипично высокой фугитивностью кислорода в процессе кристаллизации магмы (Sigurdsson, Brown, 1970; Cortés et al., 2006) или окислительным распадом более железистого оливина в результате интенсивного прогрева уже застывшей вулканической породы при свободном доступе воздуха (Blondes et al., 2012; Del Moro et al., 2013).

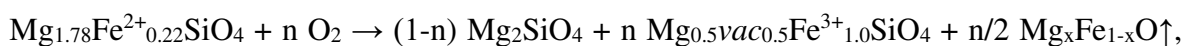
В базальтах БТТИ, согласно сведениям из монографии (Большое..., 1984), состав фено- и субфенокристаллов оливина соответствует  $Fo_{72-90}$ , поэтому появление более магнезиального оливина с включениями оксидов железа в данном случае, определенно, связано с длительным термическим воздействием на уже сформировавшиеся кристаллы в окислительной обстановке. О находках «окисленного» оливина в образцах базальтового шлака с Главного фумарольного поля Второго конуса СП БТТИ сообщалось в работе (Плечов и др., 2018), однако содержание форстеритового минала, отмеченное в этой статье, для такого оливина не превышает 93.1 мол. %.

Хорошо известно, что при гидротермальных процессах оливин любого состава, как правило, оказывается неустойчивым и легко замещается слоистыми силикатами, прежде

всего минералами группы серпентина. Однако и в безводной среде в условиях высокой фугитивности кислорода фаялит и обогащенный  $\text{Fe}^{2+}$  форстерит стабильны только в узком температурном диапазоне, который определяется содержанием железа в этом минерале (Nitsan, 1974). За пределами данного поля устойчивости в оливине начинается процесс окислительного распада. Он характерен для целого ряда геологических обстановок и достаточно подробно изучен с использованием различных методов (Haggerty, Baker, 1967; Champness, Gay, 1968; Champness, 1970; Good, 1974; Nitsan, 1974; Shinno et al., 1974; Kohlstedt et al., 1976; Putnis, 1979; Kitamura et al., 1984; Mackwell, 1992; Хисина и др., 1993; Клещев, 1998; Khisina et al., 1998, 2000; Gualteri et al., 2003; Ejima et al., 2012; Martin et al., 2015; Knafelc et al., 2019).

В экспериментах по прокаливанию оливина различной железистости на воздухе при атмосферном давлении и температуре  $>600^\circ\text{C}$  (Haggerty, Baker, 1967; Champness, 1970; Kohlstedt et al., 1976; Gualteri et al., 2003; Knafelc et al., 2019) в качестве продуктов распада отмечены чисто магниальный форстерит, гематит  $\pm$  магнетит/магнезиоферрит и фаза кремнезема. При более высоких температурах [их значения неодинаковы у разных авторов: от  $800^\circ\text{C}$  (Клещев, 1998) до  $1130^\circ\text{C}$  (Gualteri et al., 2003)] совместно с фазой кремнезема или вместо нее появляется энстатит. Однако для одновременного образования этих фаз непосредственно из оливина требуется, вследствие структурных различий, весьма высокая энергия активации, поэтому еще в первые годы исследований в этой области предполагалось, что окислительный процесс протекает с участием некой промежуточной фазы, наблюдавшейся при электронно-микроскопических исследованиях и именованной «окси-оливином» (Champness, Gay, 1968; Putnis, 1979). В 1976 году в железорудном месторождении Лайхун (Лаонинг, Китай) был открыт катион-дефицитный железный член группы оливина с идеализированной формулой  $\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{vac}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{1.0}[\text{SiO}_4]$ , получивший название лайхунит по месту находки (Laihunite..., 1982). Позднее это название стали применять и к частично вакансионным обогащенным  $\text{Fe}^{3+}$  разновидностям оливина с преобладанием Mg среди двухвалентных катионов (ниже мы будем называть такой оливин «магниальным лайхунитом»). Находки лайхунита известны в измененных эффузивных породах разного состава (Banfield et al., 1990; Martin et al., 2015), в мантийных ксенолитах (Banfield et al., 1992; Faure et al., 2001) и метеоритах (Rietmeijer, 1996; Tomioka et al., 2015; Ling, Wang, 2015); экспериментально он получен при термической обработке фаялита и железистого форстерита (Kondoh et al., 1985; Iishi et al., 1989; Khisina et al., 1998). Лайхунит имеет искаженную структуру оливина, в которой октаэдры  $M2$  заселены  $\text{Fe}^{3+}$ , а октаэдрические позиции  $M1$  послойно занимают двухвалентные катионы и вакансии (Tamada et al., 1983; Iishi et al., 1989).

Окислительный распад форстерита состава  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}[SiO_4]$  (т.е. близкого к тому, что характерен для оливина из базальтов Толбачика) изучался коллективом под руководством Н.Р. Хисиной (Хисина и др., 1993; Клещев, 1998; Khisina et al., 1998) с использованием просвечивающей электронной микроскопии, мёссбауэровской спектроскопии и термомагнитного анализа. Этими авторами предложена двухстадийная модель окислительного распада в форстерите состава  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}[SiO_4]$  при температуре 600–700°C. Первая стадия данного процесса (первые девять часов, образец растерт в пудру) описывается реакцией:

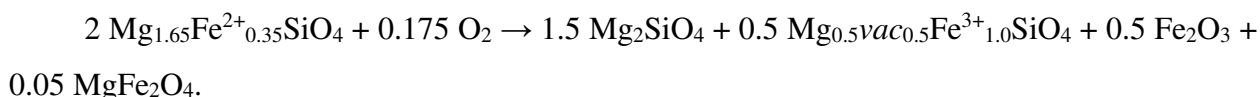


которая протекает вдоль внутренней границы кристалла за счет проникновения кислорода из газовой фазы. В ходе этого процесса на месте исходной оливиновой матрицы появляется чистый форстерит с обогащенными железом уплощенными дефектными участками, сложенными «магнезиальным лайхунитом». Окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  при формировании лайхунитовой фазы сопровождается образованием вакансий согласно схеме  $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + vac$  с выносом избытка ионов  $Fe^{3+}$  (или  $Mg^{2+}$ ) и фиксацией их в оксидной форме на внешней поверхности кристалла или внутри микротрещин (Khisina et al., 1998). Когда увеличение толщины этого оксидного слоя начинает препятствовать доступу кислорода, а количество  $Fe^{2+}$  в приповерхностной зоне кристалла существенно падает, процесс окисления продолжается преимущественно за счет диффузии катионов из внутренних частей кристалла (Wu, Kohlstedt, 1988). Механизм реакции при этом меняется: вместо «магнезиального лайхунита» совместно с форстеритом возникают магнезиоферрит и фаза  $SiO_2$ :



При температуре выше 770°C окислительный процесс протекает только по второму механизму, а лайхунитовая фаза становится неустойчивой (Клещев, 1998).

Для оливина усредненного состава из базальтов Толбачика первую стадию окислительного распада можно представить следующим образом:



Согласно сведениям из работы (Клещев, 1998), окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  начинается в оливине состава  $Fo_{89}$  при 350°C, что сопровождается появлением магнезиального лайхунита и магнезиоферрита в небольшом объеме, а гематит появляется только при 700°C. В опытах с более железистым оливином гематит отмечался уже при 600°C (Haggerty, Baker, 1967; Kondoh et al., 1985; Gualteri et al., 2003; Knafelc et al., 2019).

Постоянное присутствие гематита в образцах нашего «окисленного» оливина позволяет считать, что в фумаролах Второго конуса окислительный распад в магматическом оливине осуществлялся при температурах не ниже 600°C.

В нижней части разреза фумаролы Арсенатной процесс мог соответствовать реакции:



Поскольку оливин в нашем случае подвергался воздействию не просто нагретого воздуха, а смеси атмосферных компонентов с вулканическим газом, то не исключено, что некоторые элементы, в частности, магний, могли частично выноситься за пределы кристалла, например, в виде летучих галоидных комплексов. Это позволяет объяснить существенное преобладание гематита над магнезиоферритом среди оксидных продуктов распада.

В соответствии с результатами опытов и приведенными реакциями на обеих стадиях окислительного процесса в предельном случае должен возникать чистый форстерит, в реальных же наших образцах с лайхунитоподобной фазой состав новообразованного оливина соответствует Fo<sub>90-95</sub>. Отметим, что в работах, посвященных экспериментальному окислению оливина (см. ссылки выше), не удалось найти ни одного химического анализа новообразованного форстерита. Учитывая, что начальные продукты окислительного распада представлены очень тонкими ламеллями, можно предположить, что участки, для которых электронно-зондовый анализ дает состав, отвечающий Fo<sub>90-95</sub>, состоят как из блоков новообразованного Fo<sub>100</sub>, так и из реликтов первичного, еще не распавшегося оливина. В самых высокотемпературных зонах фумарол интенсивный прогрев породы способствовал тому, что каждый кристалл оливина претерпел окислительный распад по всему объему, поэтому там мы наблюдаем форстерит, близкий к Fo<sub>100</sub>.

Возможность образования «промежуточного» по железистости форстерита при субсолидусном окислении оливина можно объяснить и несколько иначе, с термодинамической точки зрения. Так, в работе (Blondes et al., 2012) представлены результаты моделирования перехода железистого форстерита в высокомагнезиальный в процессе субсолидусного окисления оливина с учетом температуры и фугитивности кислорода. Согласно этим данным, при фугитивности кислорода  $f\text{O}_2$  выше магнетит-гематитового буфера изменение железистости форстерита в процессе снижения температуры будет определяться серией буферов FNQ (форстерит-гематит-кварц), как показано на рис. 7.1 (только вместо кварца в нашем случае выступают другие фазы кремнезема). При температуре ниже 600°C окислительный процесс с образованием гематита прекращается.

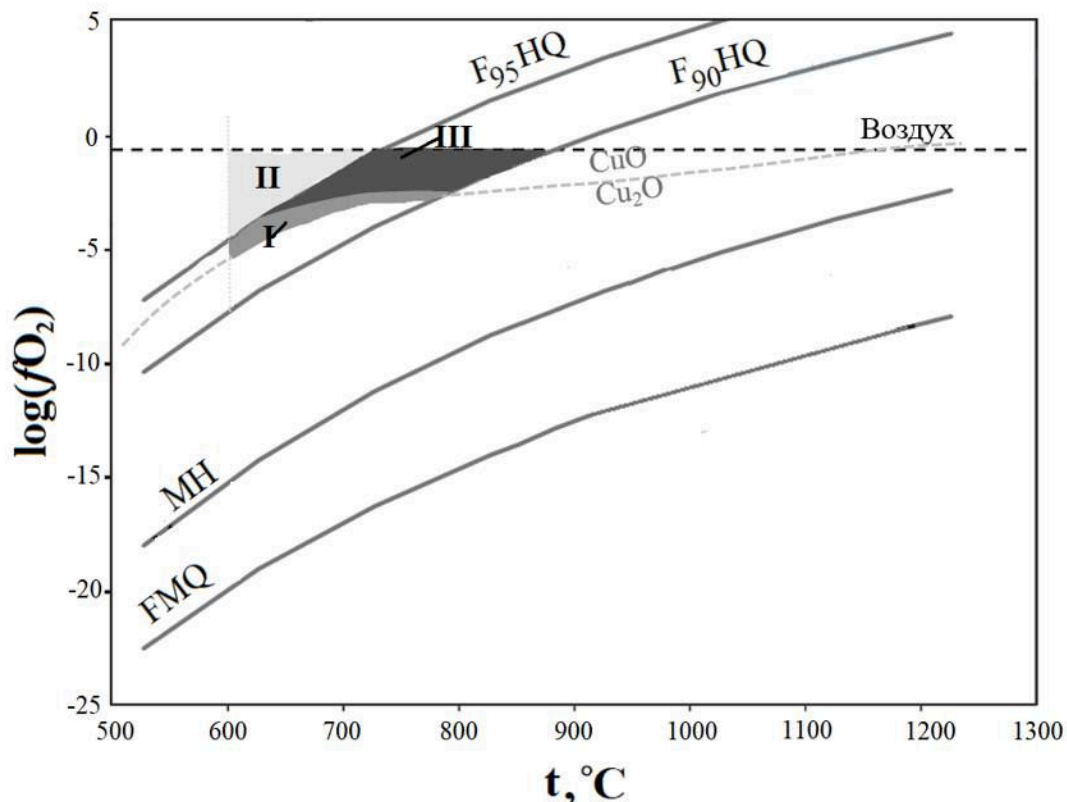


Рис. 7.1. Изменение состава оливина при субсолидусном окислении в соответствии с серией буферов. I – поле образования форстерита  $Fo_{90-95}$  в результате окислительного распада; II – поле образования форстерита  $Fo_{95-99}$ ; III – поле начальной кристаллизации «красного» форстерита в инкрустациях и первичного изменения магматического оливина в «белой» зоне фумаролы Арсенатной в координатах «температура  $t$  ( $^{\circ}C$ ) – фугитивность кислорода  $\log(fO_2)$ » (давление = 1 бар). Буферы: форстерит-гематит-кварц (FHQ) для форстерита разного состава, магнетит-гематит (MH), фаялит-магнетит-кварц (FMQ), куприт-тенорит ( $Cu_2O$ - $CuO$ ). Основа диаграммы взята из работы (Blondes et al., 2012). Вертикальной пунктирной линией показана предполагаемая нижняя температурная граница процесса окислительного распада.

В фумарольной системе Второго конуса СП БТТИ, при содержании в газовой смеси более 90 мол. % атмосферных компонентов  $O_2$  и  $N_2$  (Меняйлов и др. 1980; Zelenski et al., 2011), фугитивность кислорода должна быть близка к воздушной [для атмосферного воздуха  $\log(fO_2) \approx -0.7$ ]. На диаграмме (рис. 7.1) видно, что при таких условиях форстерит, максимально близкий к чистому  $Mg_2[SiO_4]$ , возникает в диапазоне температур около 600–720 $^{\circ}C$  (если считать 600 $^{\circ}C$  нижней температурной границей протекания окислительного распада), а «промежуточный»  $Fo_{90-95}$  – при 720–860 $^{\circ}C$ , но по мере снижения температуры газа последний должен становиться неустойчивым и сменяться еще более высокомагнезиальным, стремящимся к составу  $Fo_{100}$ . В фумарольных камерах, где наблюдается «окисленный» оливин, стабильно содержащий менее 95 % минала  $Mg_2[SiO_4]$  (в частности, в полиминеральной зоне фумаролы Арсенатной), температура сейчас не



превышает  $450^{\circ}\text{C}$ , и для сохранения такого форстерита требовалось бы достаточно быстрое охлаждение, в течение которого окислительный распад не успел бы завершиться (что маловероятно). Если же величина  $\log(f\text{O}_2)$  при окислительном процессе несколько ниже воздушной (например, меняется вдоль буфера куприт-тенорит), то с падением температуры форстерит состава  $\text{Fo}_{90-95}$  уже не будет попадать в область образования  $\text{Fo}_{95-99}$ , поскольку процесс окисления прекратится. С нашей точки зрения, такая ситуация в фумаролах Второго конуса СП БТТИ была возможна, если на начальных этапах эксгаляционной деятельности фумарольный газ содержал существенно больше водяного пара и кислотных компонентов; соответственно, фугитивность кислорода была меньшей, но не ниже куприт-теноритового буфера (в фумаролах Второго конуса оксиды меди представлены только теноритом  $\text{CuO}$ ). По данным расчетов из работы (Africano et al., 2002), величины  $\log(f\text{O}_2)$ , близкие к буферу куприт-тенорит (изменяющиеся от  $-2.5$  при температуре  $850^{\circ}\text{C}$  до  $-8.4$  при  $300^{\circ}\text{C}$ ), получены для газовой смеси, состоящей из типичного вулканического газа и воздуха в молярной пропорции 1 : 1.

Для оливина из разных зон фумаролы Арсенатной, учитывая вышесказанное, общую последовательность изменения в результате окислительного распада можно представить так. На раннем этапе фумарольной деятельности температура почти во всем объеме фумарольных полостей превышала  $600^{\circ}\text{C}$ , а фугитивность кислорода находилась близ куприт-теноритового буфера. Магматический оливин состава  $\text{Fo}_{76-87}$  в этих условиях становился неустойчивым; в нем начинался окислительный распад, который при температурах до  $770^{\circ}\text{C}$  (нижняя граница устойчивости «магнезиального лайхунита» – см. выше) протекал по первому механизму – с образованием «магнезиального лайхунита», гематита и форстерита  $\text{Fo}_{90-95}$ , а далее, при более высокой температуре (в глубоких зонах фумаролы), – за счет объемной диффузии, с появлением форстерита  $\text{Fo}_{90-95}$  (или даже чуть более железистого), минуя лайхунитовую фазу. Этот период, вероятно, был не очень длительным, вследствие чего распаду подвергся не весь объем кристаллов оливина. Затем доля атмосферных компонентов (и, соответственно, фугитивность кислорода) в фумарольном газе возросла, а температура снизилась. Эти условия соответствуют верхней половине изученного разреза фумаролы, где температура опустилась ниже  $600^{\circ}\text{C}$  еще до того, как величина  $f\text{O}_2$  приблизилась к воздушной; процесс окислительного распада здесь прекратился относительно быстро, так что частично сохранился магматический оливин. Глубже, по-видимому, температура еще длительное время оставалась более высокой; в тот временной интервал, когда она составляла  $600-700^{\circ}\text{C}$ , среди продуктов распада первичного оливина появился наиболее магнезиальный форстерит состава  $\text{Fo}_{97-99}$ . В этом же диапазоне температур, вероятно, кристаллизовался и бесцветный или белый почти

безжелезистый ( $\leq 0.01$  а.ф. Fe) форстерит, щеточки которого нарастают на стенки фумарольных камер в составе полиминеральных эксгаляционных корок (Shchipalkina et al., 2019b, 2020b; наши данные). «Красный» друзовый форстерит, также распространенный в похожих эксгаляционных корках, первоначально имел состав  $Fo_{93-94}$ , а затем претерпел окислительный распад; его область кристаллизации, таким образом, при той же величине  $fO_2$  смещается в более высокотемпературную область, как показано на рис. 7.1.

Таким образом, продукты окислительного распада оливина могут служить индикаторами величины фугитивности кислорода и температуры в эксгаляционных системах, причем не только в активных, но и в потухших. В частности, обнаружение форстерита состава  $Fo_{98-99}$  с включениями Mg-Fe оксидов либо «магнезиального лайхунита» и гематита в пределах палеофумарольных полей г. 1004 позволяет заключить, что древние фумаролы этого конуса тоже характеризовались значительными ( $>600^\circ\text{C}$ ) температурами и очень высоким окислительным потенциалом среды.

Окислительный распад магматического оливина представляет собой отдельную ветвь изменения магматической породы в фумарольных условиях: для осуществления этого процесса требуется только сильно нагретый атмосферный воздух, а не смесь химически агрессивных компонентов, за счет которой происходит развитие по базальту газовых метасоматитов. Таким образом, окислительный распад и образование псевдоморфоз по оливину – в целом независимые явления. Кристаллы оливина, заключенные в плотной, ненарушенной трещинами породе, лишенные доступа кислорода, не претерпевают окислительный распад, однако могут замещаться минеральными агрегатами существенно иного химического состава, оказавшись на фронте развития газовых метасоматитов.

## **7.2 Газовые метасоматиты фумаролы Арсенатной**

Прежде чем приступить к рассмотрению процессов метасоматического изменения базальта в фумарольных системах Толбачика, поясним основания для использования в настоящей работе самого термина «газовые метасоматиты». Как известно, вулканические фумарольные системы восстановительного типа, где главным компонентом минералообразующего газа является водяной пар, нередко рассматривают как частный случай пневматолито-гидротермальных систем (Einaudi et al., 2003; Ganino et al., 2019). В фумаролах окислительного типа на долю магматогенной парогазовой составляющей приходится первые проценты объема газа (Меняйлов и др., 1980), так что эти системы, по сути, «сухие». Вероятно, то малое количество  $H_2O$ , которое содержится в

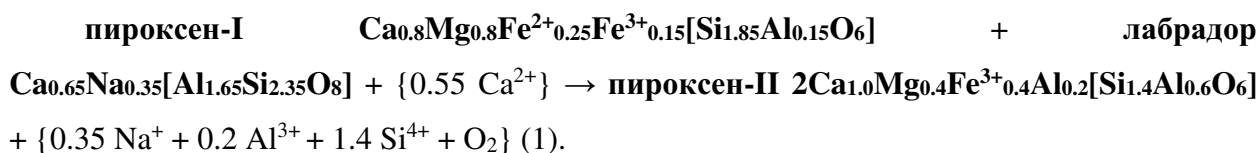
газовой смеси, принимает участие в процессе метасоматического преобразования породы, но, так или иначе, механизмы протекания реакций в подобных обстановках еще требуют изучения; пока же роль воды в формировании силикатных метасоматических парагенезисов наших фумарол не совсем ясна. Кроме того, фумарольные метасоматиты, в отличие от «классических» метасоматитов большинства эндогенных типов, развиваются в обстановке низкого – практически атмосферного – давления. Таким образом, как уникальные параметры минералообразования, так и своеобразное сочетание пространственно сменяющих друг друга парагенезисов не позволяют отнести описанные нами метасоматиты ни к одной из известных в природе метасоматических формаций (Метасоматизм..., 1998); именно поэтому нам видится целесообразным использовать для них термин «газовые».

Наиболее полная картина зональности газовых метасоматитов и связи их состава и строения с составом сопровождающих их эксгальационных инкрустаций проявлена в фумароле Арсенатной, которую и будем считать «эталонным» в этом отношении объектом. В целом, газовые метасоматиты последовательно сменяют друг друга в вертикальном разрезе этой фумаролы снизу вверх в таком порядке: диопсид-эссенеитовые → гаюин-диопсидовые → анортотитовые → Na-санидиновые → санидиновые / санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые → высококремнистые. Предположим, что развитие конкретного типа газовых метасоматитов и пространственно связанных с ним инкрустаций происходит приблизительно в одном и том же временном и температурном интервале.

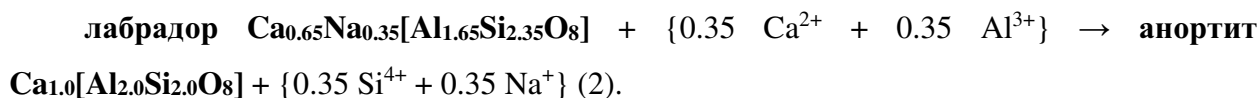
### **7.2.1 Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты**

Первый, проявленный в наиболее глубоких частях фумаролы, и, предположительно, наиболее высокотемпературный тип газовых метасоматитов – диопсид-эссенеитовые. Процесс их образования можно представить следующим образом. Допустим, что изменению подвергается базальт, в котором количества диопсид-авгита и лабрадора приблизительно одинаковы, а доля стекловатой матрицы весьма мала, и все стекло раскристаллизовано в тонкие срастания диопсида и плагиоклаза (что обычно наблюдается в наших образцах из нижних горизонтов фумаролы Арсенатной). Для исходных минералов возьмем наиболее распространенные составы (без учета Ti и Na в диопсид-авгите). Отметим, что мы не можем достоверно установить, в какой форме происходит привнос и вынос вещества фумарольным газом, поэтому здесь и далее подвижные компоненты будем записывать в ионной форме внутри фигурных скобок. Количества привнесенных / высвобожденных компонентов тоже будем указывать условно, для

формального выравнивания баланса вещества, поскольку, во-первых, в исходном базальте количественные соотношения между плагиоклазом и пироксеном в действительности весьма изменчивы; во-вторых, процесс замещения далеко не всегда протекает до конца; в-третьих, объем новообразованных минералов только приблизительно равен объему замещенных фаз. С учетом всех этих допущений представим следующим образом реакцию образования двух частей пироксена-II с высоким содержанием эссенеитового минала  $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$  из равных частей диопсид-авгита (пироксен-I) и лабрадора:



Главным источником Al для образующегося пироксена-II, очевидно, является плагиоклаз. На промежуточной стадии процесса за счет глинозема, высвобожденного при замещении пироксеном-II мелких индивидов лабрадора, сохранившиеся более крупные кристаллы последнего замещаются анортитом (поскольку содержание альбитового минала в нем весьма мало (см. раздел 5.3), то при записи этой реакции им можно пренебречь):



Затем анортит тоже вытесняется клинопироксеном-II.

В ходе реакции (1) при заданном составе фаз общее количество Mg, сосредоточенного в составе пироксенов, не меняется, поскольку, хотя в пироксене-II его концентрация вдвое меньше, чем в пироксене-I, количество пироксена удваивается; однако, как уже было сказано, приведенные реакции нельзя использовать для строгой количественной оценки привноса или потери компонентов, так что более показательным будет сравнение средних химических составов исходной породы и образующегося по ней метасоматита (табл. 7.1). Содержание MgO в базальтах, которые характерны для нижних горизонтов фумаролы Арсенатной, составляет 6.0–7.7 мас. %, а в диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитах – в среднем около 7.4 мас. %. Исходя из этого можно заключить, что в ходе данного газовой-метасоматического процесса концентрация магния в породе действительно остается на одном и том же уровне. Небольшой вынос магния может происходить только из магнезиальных базальтов умеренной щелочности (I типа), которыми должна быть представлена порода в наиболее глубоких фумарольных камерах Второго конуса. Перераспределение этого элемента и мобилизация его из породы может происходить отчасти за счет процессов замещения форстерита, которое здесь осуществляется преимущественно двумя путями – с развитием энстатита и диопсида.

Таблица 7.1. Средние химические составы базальтов БТТИ (Большое..., 1984) и газовых метасоматитов fumarолы Арсенатной (без учета оливина и продуктов его изменения)

	Базальты СП БТТИ (Большое..., 1984)				Газовые метасоматиты разных типов из fumarолы Арсенатной				
	I	II	III	IV	Di-Ess	Hau-Di	Na-Snd	Snd	FPhl, Snd-FPhl
	мас. %								
Na <sub>2</sub> O	2.6	3.0	3.4	3.1	0.1	7.4	7.7	0.3	0.4
SD	(0.30)	(0.34)	(0.23)	(0.30)	(0.13)	(0.32)	(1.57)	(0.16)	(0.15)
K <sub>2</sub> O	1.2	1.5	1.9	1.8		0.4	5.1	14.5	11.0
SD	(1.22)	(1.49)	(1.88)	(1.77)		(0.36)	(1.84)	(0.33)	(1.35)
CaO	10.1	9.6	8.7	8.9	24.2	14.2	0.9	0.4	0.1
SD	(0.81)	(0.47)	(0.57)	(0.59)	(0.71)	(0.73)	(0.15)	(0.14)	(0.09)
MgO	9.4	7.7	4.9	6.0	7.4	6.6			26.2
SD	(0.69)	(0.37)	(0.46)	(0.86)	(1.60)	(0.36)			(1.92)
MnO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3			
SD	(0.03)	(0.02)	(0.05)	(0.14)	(0.12)	(0.15)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.4	15.1	17.3	15.9	16.2	16.2	20.7	21.2	12.0
SD	(0.66)	(0.55)	(0.90)	(0.93)	(1.02)	(0.85)	(0.53)	(0.51)	(1.22)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10.2	10.6	10.2	10.7	12.5	3.0	0.8	0.4	0.8
SD	(0.70)	(0.83)	(0.79)	(0.63)	(0.87)	(0.74)	(0.31)	(0.33)	(1.36)
SiO <sub>2</sub>	50.0	50.3	50.8	50.5	37.8	46.2	64.0	58.8	41.0
SD	(0.56)	(0.83)	(0.57)	(0.54)	(0.82)	(0.45)	(0.86)	(0.60)	(1.37)
TiO <sub>2</sub>	1.2	1.4	1.5	1.5	1.5	0.5	0.1	0.1	1.0
SD	(1.22)	(1.41)	(1.54)	(1.51)	(1.03)	(0.78)	(0.04)	(0.05)	(1.25)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3	0.4	0.4	0.4		0.1	0.3	0.7	0.2
SD	(0.11)	(0.10)	(0.11)	(0.11)		(0.06)	(0.08)	(0.15)	(0.15)
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0.3	3.6	0.1
SD							(0.33)	(8.22)	(0.25)
SO <sub>3</sub>						5.0			
SD						(0.69)			
F									7.6
SD									(0.99)
-O=F <sub>2</sub>									-3.3
Сумма	99.6	99.8	99.3	99.0	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0

Базальты: I – магнезиальной умеренной щелочности, II – магнезиальный промежуточный, III – субщелочной глиноземистый, IV – глиноземистый промежуточный.

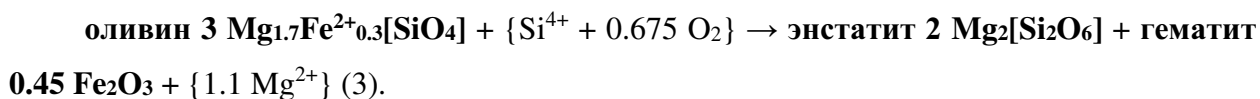
SD – среднее квадратичное (стандартное) отклонение (standard deviation).

\*Для анализов из литературы содержание железа дано в виде FeO+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения. Для газовых метасоматитов составы получены с помощью расфокусированного электронного пучка (площадка 25 x 25 мкм) и усреднены по 4–7 анализам, выполненным в разных образцах.

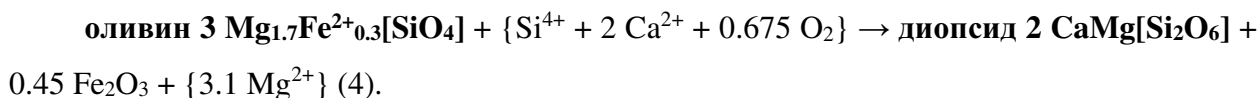
Стоит отметить, что частичное или полное замещение оливина ортопироксенами ряда энстатит – ферросилит происходит на поздних стадиях магматического процесса в породах ультраосновного и основного состава нормальной щелочности. В пироксенитах и перидотитах корониты энстатита или ферросилита вокруг кристаллов оливина нередки (Delvigne et al., 1979). В базальтах Северного прорыва БТТИ, по данным из монографии (Большое..., 1984), ортопироксен иногда встречается в сростках с оливином, но он имеет высокую железистость (выше 30 %) и весьма редок, тогда как энстатит в наших

псевдоморфозах практически не содержит Fe и наблюдается повсеместно; поэтому в данном случае его образование явно относится не к магматическому, а к фумарольному процессу.

Замещение форстерита энстатитом возможно: а) при избытке свободного кремнезема:  $Mg_2[SiO_4] + SiO_2 \rightarrow Mg_2[Si_2O_6]$ ; б) при выносе магния:  $2 Mg_2[SiO_4] \rightarrow Mg_2[Si_2O_6] + 2 MgO$ . В нашем случае обе реакции можно считать равновероятными: при изменении микролитовой матрицы, согласно реакции (1), появляется свободный кремнезем, который может взаимодействовать с форстеритом, но при замещении последнего объем исходного кристалла не меняется, следовательно, с привносом Si должен, скорее всего, происходить вынос Mg. Возможно, обе реакции протекают в комбинации друг с другом:



Образование псевдоморфоз диопсида с гематитом по оливину в нашей фумарольной системе можно описать такой реакцией:



Избыток магния может расходоваться на образование магнезиоферрита, который вместе с гематитом встречается в псевдоморфозах по оливину, либо выноситься из кристалла.

В инкрустациях, сопряженных с обсуждаемым типом газовых метасоматитов, магнезиальные фазы распределены неравномерно: так, в корках с андрадитом и волластонитом собственных минералов Mg может и не быть, зато достаточно богаты им корки диопсида, широко здесь распространенные, а в отдельных участках обильные скопления слагают форстерит и магнезиоферрит. Форстерит-магнезиоферритовые инкрустации представляют особый интерес в отношении источника Mg: базальт непосредственно под этими корками в изученных образцах относится к одному из промежуточных типов, он существенно плагиоклазовый и потому не может дать нужное для этой ассоциации количество магния (как не могут его обеспечить и замещаемые субфенокристаллы оливина непосредственно под корками) – требуется дополнительный источник этого элемента. Как было сказано в Главе 1, магний характеризуется крайне низким коэффициентом обогащения в вулканическом газе [ $\log(EF)$  близок к нулю: Zelenski et al., 2014]; при экспериментальном получении сублиматов путем пропускания фумарольного газа через кварцевые трубки его собственные фазы не образуются, поэтому возникновение подобных инкрустаций, определенно, подразумевает мобилизацию этого

элемента из вмещающей породы. Если считать источником Mg магнезиальный базальт умеренной щелочности, то для формирования мощных форстерит-магнезиоферритовых корок нужен значительный объем замещенной породы. Скорее всего, мобилизованный из породы Mg все же переносится газом на некоторое расстояние и концентрируется при определенных условиях. Примечательно, что форстерит-магнезиоферритовая ассоциация оказалась сквозной для всей нижней части разреза фумаролы Арсенатной и сопряженной сразу с несколькими типами газовых метасоматитов.

Как для осуществления метасоматического изменения базальта, так и для кристаллизации в свободном пространстве фумарольных камер богатых инкрустаций кальциевых минералов (диопсид и другие пироксены с Ca, гранаты ряда андрадит-гроссуляр, волластонит, куспидин, ангидрит, члены группы апатита и др.), требуется весьма значительное количество Ca. Необходимость дополнительного привноса кальция фумарольным газом становится очевидной, если сравнивать содержание CaO в базальте (от 8.6 до 10.2 мас. % в разных его типах: Большое..., 1984) и в образованных по нему газовых метасоматитах (более 24 мас. % CaO – см. табл. 7.1). Кальций в высокотемпературном вулканическом газе действительно обладает большей летучестью по сравнению с магнием; так, в трубках-газоприемниках в фумаролах возникают собственные фазы Ca, например, ангидрит, флюорит (Taran et al., 2001), волластонит (Symonds et al., 1987).

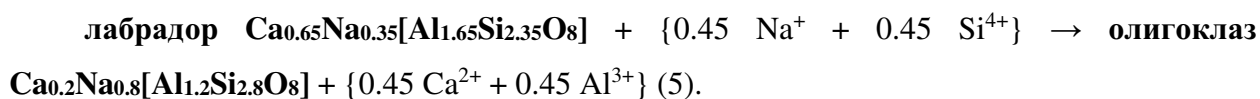
Натрий практически полностью выносится из зоны развития этих метасоматитов: в инкрустациях, пространственно связанных с измененной породой описываемого типа, не обнаружено минералов, в существенном количестве содержащих этот элемент. Он входит в эксгальционный анортит и во фторэденит, который встречается в псевдоморфозах по кристаллам оливина, однако доля этих фаз в объеме инкрустаций и переработанной газом породы на конечной стадии ее изменения составляет < 5 %, поэтому их нельзя считать геохимически значимыми концентраторами Na.

Как видно из данных таблицы 7.1, при развитии диопсид-эссенеитовых метасоматитов порода обедняется кремнеземом, концентрация же глинозема меняется незначительно, в пределах вариаций содержания этого компонента в базальтах. Скорее всего, мобилизованный при этом процессе SiO<sub>2</sub> расходуется на образование разнообразных силикатов в эксгальционных корках. Алюминий в инкрустациях входит в состав гранатов ряда андрадит-гроссуляр, эксгальционных клинопироксенов и плагиоклазов, шпинели (в зависимости от минеральной ассоциации); не исключено, что он отчасти привносится фумарольным газом.

В зоне диопсид-эссенеитовых метасоматитов широко распространены богатые фосфором минералы группы апатита – фторапатит, Р-содержащие свабит и плинусит. Источником фосфора для них может быть как фумарольный газ, так и базальт (см. табл. 7.1). Мышьяк и ванадий тоже концентрируются здесь в основном только в минералах группы апатита. Примечательно, что фосфор и ванадий, в отличие от мышьяка, сколько-либо существенно концентрируются в газовых метасоматитах (и сопряженных с ними эксгальционных корках) только в самых глубоких, самых горячих частях разреза фумаролы.

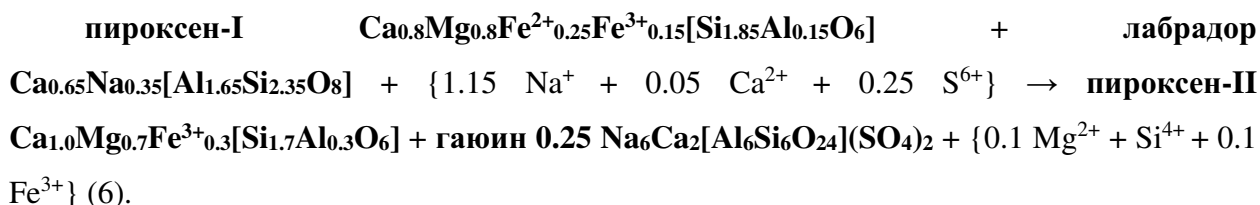
### 7.2.2 Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты

Как в метасоматических фазах, так и в минералах инкрустаций в этой зоне уже фиксируется натрий, так что процесс изменения породы сопровождается обогащением её этим элементом: если в исходной породе содержание Na<sub>2</sub>O составляет не более 3.5 мас. % (Большое..., 1984), то в новообразованном гаюин-диопсидовом агрегате – уже 7.4 мас. % (табл. 7.1). В связи с этим начальное изменение магматического лабрадора происходит иначе, чем ниже по разрезу (см. раздел 7.2.1) – с развитием не более основного, чем исходный, а, наоборот, более кислого плагиоклаза:



Оливин, как и в нижележащей зоне, замещается диопсидом согласно реакции (4).

Содержание CaO в гаюин-диопсидовом агрегате в среднем составляет около 14 мас. % – это меньше, чем в диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитах, но больше, чем в базальте (8.7–10.1 мас. %). Для магния и алюминия, как и в предыдущем случае, изменение концентраций не столь очевидно. Схему формирования гаюина и диопсида из первичных минералов базальта (пироксена-I и лабрадора) можно представить так:



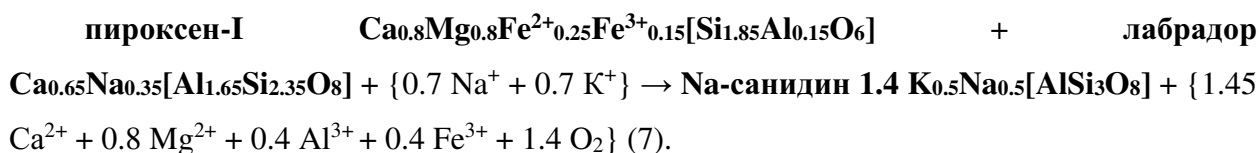
В минералах инкрустаций, сопряженных с этими метасоматитами, главными видообразующими катионами являются Na, Ca и Mg, которые входят в силикаты/алюмосиликаты, арсенаты, ванадаты. В больших количествах появляются фазы As и V. Все еще распространены здесь фторапатит и повеллит (иногда шеелит); встречаются более сложные фазы с В, Р, Мо, W – бораты группы рабдорита. Наиболее же мощные корки (помимо гематита, иногда с магнезиоферритом) образует ангидрит, который



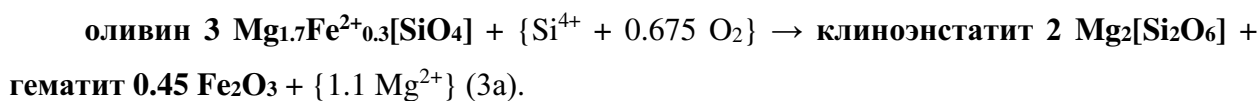
является в этой зоне, по сути, единственным сульфатом (очень редко встречаются еще мелкие выделения барита), если не считать сульфат-силиката гаюина – тоже породообразующего здесь минерала. Вероятно, привнос кальция в эту зону осуществляется во многом за счет сульфатного аэрозоля, как описано в работе (Zelenski et al., 2014).

### 7.2.3 Анортоклазовые / Na-санидиновые газовые метасоматиты

В составе газовой метасоматической породы здесь важную роль играют одновременно калий и натрий, причем доля калия постепенно возрастает вверх по разрезу фумаролы. Процесс изменения микролитовой матрицы в общем виде можно описать реакцией:



По магматическому оливину здесь тоже развиваются пироксены, только вместо энстатита появляется клиноэнстатит:

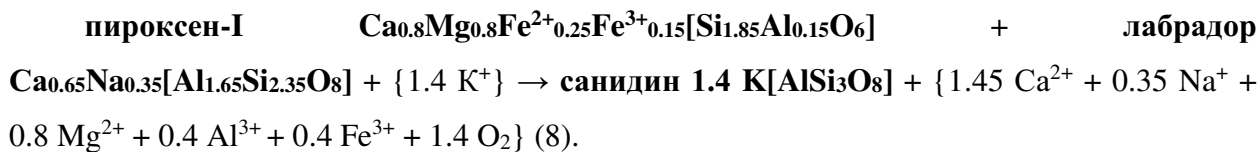


Кальций и магний выносятся из базальта и, вероятно, перераспределяются в минералы сопряженных с этими метасоматитами инкрустаций, где играют роль одних из главных (вместе с Na) видообразующих катионов. Стоит отметить, что распределение этих элементов от участка к участку в данной зоне инкрустаций неравномерное: например, в участках (достаточно обширных: до сотен см<sup>2</sup>), покрытых корками гематита и касситерита, зачастую полностью отсутствуют собственные фазы Mg, а Ca входит только в ангидрит или не очень обильный гаюин. Этот факт подтверждает предположение о том, что мобилизованные из базальта элементы с низкой летучестью все же могут переноситься газом на небольшие расстояния.

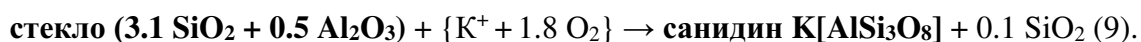
Концентрации Al и Si в метасоматитах этого типа выше, чем в исходном базальте (табл. 7.1); вероятно, обогащение этими элементами (особенно Al) происходит не путем их привноса, а за счет выноса щелочноземельных металлов и железа. Количество Fe и Ti в апобазальтовом агрегате снижается, и эти элементы концентрируются в инкрустациях в оксидной форме (гематит, псевдобрукит). То же справедливо и для санидиновых метасоматитов (раздел 7.2.4).

#### 7.2.4 Санидиновые газовые метасоматиты

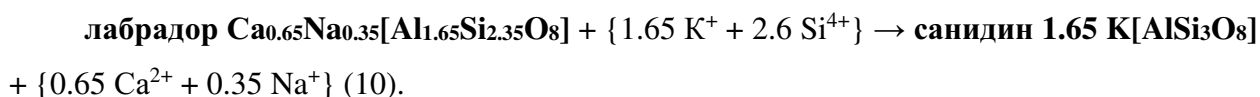
Здесь натрий не входит в больших количествах в полевой шпат, уступая место калию, и при метасоматическом изменении базальта, определенно, выносятся из него:



Надо отметить, что в тех частях вертикального разреза фумаролы, где развиты санидиновые метасоматиты, преобладающим типом вмещающих пород являются субщелочные глиноземистые или глиноземистые промежуточные базальты, нередко содержащие много нераскристаллизованного стекла, которое тоже участвует в газовой метасоматическом процессе. Стекло и диопсид-авгит здесь оказываются наименее устойчивыми; на фронте замещения по ним развивается агрегат кремнезема и глинозема, а Na, Ca, Mg и Fe выносятся. Атомное соотношение Si : Al в стекле в среднем равно 3.1 : 1, что близко к таковому в калиевом полево шпате, так что для развития санидина за счет стекловатой матрицы не требуется дополнительный источник кремнезема и глинозема:



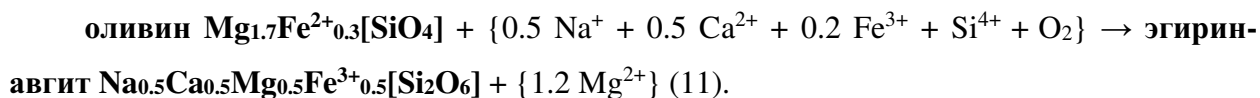
В пироксене-I (магматическом диопсид-авгите базальта) количество Al (в атомных %) приблизительно в 9 раз меньше, чем Si, поэтому там, где в породе много пироксена и мало стекла, главным источником Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для калиевого полевого шпата определенно является магматический плагиоклаз. Чтобы связать в санидин весь глинозем лабрадора, потребуется достаточно много кремния:



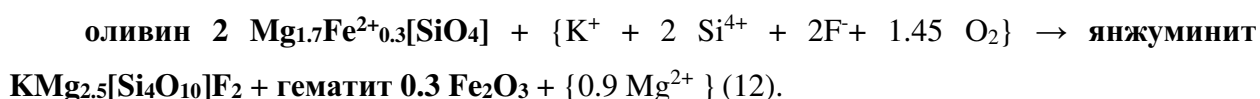
Таким образом, комбинация реакций (8–10) схематично описывает процесс образования санидиновых газовых метасоматитов.

В зависимости от количества в исходной породе стекла и диопсид-авгита замещающий ее санидиновый агрегат приобретает разные текстурные особенности: в случае гиалопилитовой и гиалиновой структуры основной массы базальта он развивается главным образом по измененному стеклу, и метасоматит выглядит однородно-микропористым, а в образцах базальта с микролитовой или интерсертальной структурой – путем замещения и обрастания микролитов лабрадора, так что газовой метасоматическая порода получается состоящей из хорошо различимых кристаллов санидина, как было показано в Главе 5.

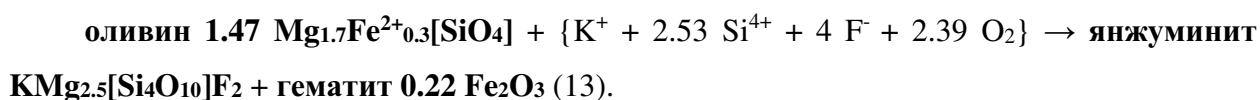
Замещение оливина здесь происходит разными путями. В нижних частях зоны санидиновых метасоматитов по нему образуются псевдоморфозы клиноэнстатита и, реже, эгирин-авгита:



Слюдяные – янжуминитовые и фтортетраферрифлогопитовые – псевдоморфозы по оливину распределены в данной зоне неравномерно. Если предположить, что Mg выносятся из кристалла форстерита, то реакцию образования янжуминита можно представить так:



Если допустить, что выноса Mg не происходит, она будет иметь такой вид:



Вхождение большого количества  $\text{Fe}^{3+}$  в эгирин-авгит и слюды может быть обусловлено либо снижением окислительного потенциала фумарольной системы на определенном этапе ее деятельности (возможно, в результате кратковременного повышения температуры), либо, что представляется более вероятным, повышенной щелочностью минералообразующей среды (Коржинский, 1960). На особые условия, существовавшие при развитии по оливину эгирин-авгита, указывает присутствие рядом с этими псевдоморфозами феррисанидина, который в других участках этой зоны до сих пор не был встречен (см. Shchipalkina et al., 2019a).

Еще один тип псевдоморфоз по оливину – кристобалитовые, преобладающие в верхних частях зоны санидиновых метасоматитов. Их образование сопровождается полным выносом магния:



Зона санидиновых газовых метасоматитов включает несколько сменяющих друг друга в разрезе «подзон» с разным минеральным составом сопутствующих инкрустаций. Кратко рассмотрим особенности минеральных форм разных элементов в этих эксгалационных отложениях.

Калий в пределах всей зоны фиксируется в форме силикатов/ алюмосиликатов (санидин, фторфлогопит и более редкие минералы: Shchipalkina et al., 2020b,c), сульфатов (члены группы афтиталита, арканит) и хлорида (сильвин); приблизительно с середины вертикального разреза зоны к ним добавляются сульфаты группы лангбейнита, затем

крашенинниковит  $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$  и различные медные оксосульфаты; иногда он входит в арсенаты (кроме филатовита со структурой полевого шпата это, например, катиарсит и щуровскит).

Для натрия здесь типичны сульфатная (члены группы афтиталита и др.), хлоридная (твердый раствор  $\text{KCl-NaCl}$ ) и арсенатная (в первую очередь, минералы группы аллюодита) формы, тогда как его алюмосиликаты распространены в очень небольшой степени (это в основном фельдшпатоиды ряда гаюин-содалит, достаточно редкие в данной зоне, а в полевые шпаты и слюды  $\text{Na}$  здесь почти не входит).

Главные минералы кальция в нижней части зоны представлены арсенатами группы аллюодита (в основном кальцийохиллеритом и никенихитом), но выше, по мере того как их сменяют почти бескальциевые йохиллерит и брадачекит, основными концентраторами этого элемента становятся сульфаты – кальциолангбейнит и  $\text{Ca}$ -содержащий лангбейнит, местами вместе с крашенинниковитом. Еще выше наиболее распространенным минералом  $\text{Ca}$  становится ангидрит, который, впрочем, в малом количестве встречается почти во всех прочих ассоциациях, сопряженных с этими метасоматитами, как и фторарсенаты  $\text{Ca}$  – свабит и тилазит.

Для магния тоже характерна постепенная смена снизу вверх арсенатной формы (в минералах группы аллюодита) на сульфатную (минералы группы лангбейнита, вантгоффит, крашенинниковит и др.). Силикаты  $\text{Mg}$  здесь представлены, главным образом, фторфлогопитом.

В верхней половине зоны санидиновых метасоматитов появляются собственные минералы меди. Помимо обильного тенорита ее концентраторами являются арсенаты группы аллюодита (йохиллерит, брадачекит, никенихит), постепенно сменяющиеся вверх по разрезу чисто медными арсенатами (ламмерит, ламмерит- $\beta$ , эриклакманит, козыревскит, поповит) и затем медными и щелочно-медными сульфатами/оксосульфатами (халькокианит, долерофанит, эвхлорин, вульфит и др.). Собственные минералы ванадия и фосфора в этой зоне не встречены.

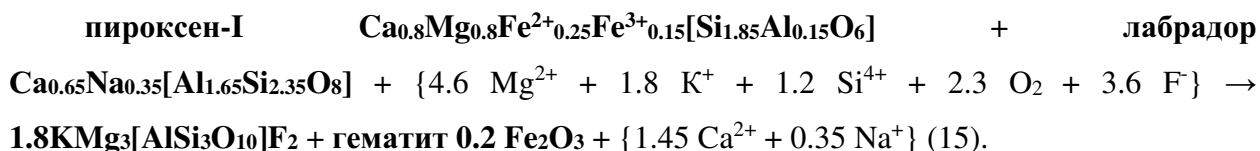
#### **7.2.5 Санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты**

Эти метасоматиты выделяются из ряда других тем, что не имеют четкого положения в вертикальном разрезе фумаролы и встречаются «пятнами».

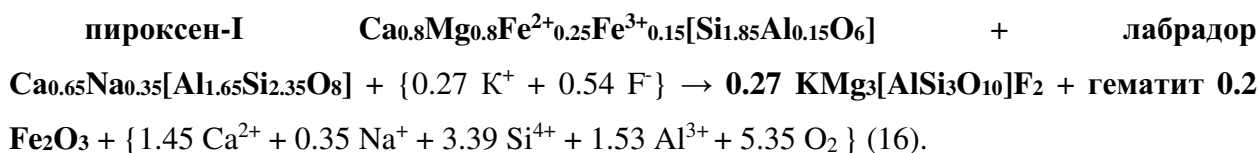
Санидина в таком апобазальтовом агрегате всегда меньше, чем слюды, а иногда его вообще не наблюдается. Как показано в разделе 5.3.8, в ходе данного метасоматического процесса санидин развивается по плагиоклазу, тогда как стекло и, предположительно,

пироксен базальта замещаются фторфлогопитом; затем этой слюдой вытесняется и санидин.

Схему образования фторфлогопита и санидина за счет диопсид-авгита и лабрадора можно записать разными способами в зависимости от того, какие компоненты считать подвижными, а какие – инертными. Если принять неизменной величиной количество Al, реакция будет выглядеть так:



Если же допустить отсутствие дополнительных источников Mg, то она примет такой вид:



Более вероятно, что реальный процесс ближе к схеме (15) и протекает с привнесом Mg: обильный фторфлогопит развивается не только по базальту, но и в порах, и на поверхности кусков шлака. В существенно фторфлогопитовом апобазальтовом агрегате содержание MgO (26.2 мас. %) почти в три раза выше, чем в магнезиальном базальте I типа (табл. 7.1). Возможно, источником этого элемента служат участки базальта, по которым развиваются санидиновые метасоматиты. Так, в южной части fumarола гнезда фторфлогопитовых метасоматических агрегатов, как правило, заключены среди санидиновых метасоматитов, сопровождающихся инкрустациями гематита, касситерита и «сильвинита», т.е. без магнезиальных минералов. Площади таких корок достаточно значительны – это десятки и сотни квадратных сантиметров, – а базальт под ними замещен на глубину от 0.5 до 3 см. Мобилизованный из этого объема породы магний, малоподвижный в fumarольном газе, скорее всего не переносится на большие расстояния, так что, не давая здесь арсенатов или сульфатов, он расходуется на образование фторфлогопита. Надо отметить, что эти наблюдения тоже свидетельствуют в пользу того, что газовый транспорт магния все же имеет место при fumarольном процессе, иначе магнезиальная минерализация, как эксгаляционная, так и газово-метасоматическая, была бы распределена более равномерно.

Валовые концентрации SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> понижается по сравнению с исходной породой (табл. 7.1), но Si и Al, по-видимому, перераспределяются на месте, участвуя в образовании слюдяных инкрустаций, а не уносятся газом. Как и при развитии по базальту санидиновых метасоматитов (раздел 7.2.4), при замещении фторфлогопитом вулканического стекла

пропорция Si : Al не изменяется, тогда как для замещения этой слюдой диопсид-авгита требуется дополнительный Al, который, предположительно, высвобождается из основного плагиоклаза при развитии по нему санидина.

### **7.2.6 Высококремнистые газовые метасоматиты**

В обширной зоне высококремнистых метасоматитов набор видообразующих катионов инкрустаций широк и разнообразен, но образование силикатов и арсенатов здесь прекращается; появляются гидроксилсодержащие минералы. Высококремнистые метасоматиты сменяют санидиновые и могут развиваться за счет последних. В результате метасоматического процесса исходная порода теряет большинство компонентов, за исключением SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> (глинозем с понижением температуры тоже выносится – в опаловых корках его нет). Вынесенные Na, Mg и Ca фиксируются в минералах инкрустаций или рассеиваются. Собственно, метасоматический агрегат здесь представляет начальную стадию образования санидиновых метасоматитов – он соответствует «переходной» кремнеземовой зоне, обрамляющей участки неизмененного базальта среди метасоматического санидина. Присутствие многочисленных примесей (в т.ч. Cl и F) объясняется наличием реликтов первичных минералов и микровростков разнообразных эксгальционных фаз.

Очевидно, эти газовые метасоматиты можно отнести к тем типам, которые были описаны в работе (Набоко, Главатских, 1983). Подробнее остановимся на них позже, в разделе 7.8.

### **7.3 О температурах образования газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной**

В настоящее время максимальная температура, зафиксированная нашей исследовательской группой в фумарольных камерах Второго конуса СП БТТИ (в т.ч. в фумароле Арсенатной), составляет 490–500°C (данные измерений с помощью хромель-алюмелевой термопары, неоднократно проводившихся в период с 2012 по 2021 г), но интенсивный газовый метасоматоз и кристаллизация многих минералов в инкрустациях, скорее всего, происходили при более высоких температурах в первые годы после завершения БТТИ. Так, в 1976-77 гг газ некоторых фумарол Второго конуса даже близ дневной поверхности был нагрет до 700°C (Меняйлов и др., 1980). Микрограбен, где расположена фумарола Арсенатная, сформировался в его нынешнем виде только к 1980 году, и измеренная в устьях фумарол температура газа там в это время достигала 400–500°C (Вергасова, Филатов, 2016). В закрытых глубоких (глубже 1 м) камерах температурный режим тогда не измерялся, но наши оценки, в т.ч. основанные на изучении

продуктов окислительного распада оливина (раздел 7.1), показывают, что закрытые полости, расположенные ниже 0.5–1 м от дневной поверхности, определенно прогревались до температур не менее 600°C, и далее вглубь температура еще повышалась. Сейчас для фумаролы Арсенатной характерен значительный температурный градиент – около 200°C на 1–1.5 м глубины, поэтому логичным будет предположить, что смена одних типов газовых метасоматитов другими происходила главным образом в результате постепенного охлаждения газовых струй по мере их движения к поверхности фумарольного поля. С другой стороны, с увеличением глубины температурный градиент должен уменьшаться, иначе поднимающийся из глубин конуса газовый поток не сохранял бы столь высокую температуру. Действительно, в пределах «белой» (существенно ангидритовой) зоны, где автором выявлено целых три метасоматических парагенезиса, существенную разницу в температурах от участка к участку при измерениях последних лет зафиксировать не удалось. В связи с этим попытаемся оценить температуры формирования тех или иных газовой-метасоматических парагенезисов косвенным путем. Отметим, что дать точные оценки в нашем случае достаточно трудно, поскольку большинство геотермометров разработаны для магматических или метаморфических систем, которые отличаются от рассматриваемой эксгальационной системы по целому ряду физико-химических параметров минералообразования, в первую очередь, по давлению.

Санидиновые метасоматиты образуются, определенно, при температурах не менее 450–500°C – при более низких значениях калиевый полевой шпат (за исключением морских осадочных систем, где иначе действуют кинетические факторы) должен относиться к другой структурной модификации (Brown, Parsons, 1989; Сендеров, 1990; Боруцкий, 2010). Кристаллизация основного объема сопутствующих инкрустаций полиминеральной зоны происходила приблизительно в той же температурной обстановке, на что указывает широкая распространенность санидина в эксгальационных корках, а также присутствие «сильвинита» – твердого раствора (K,Na)Cl, для образования которого требуется температура >450°C (Филатов, Вергасова, 2002).

Из изобарической диаграммы системы щелочных полевых шпатов  $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$  (Brown, Parsons, 1989; Боруцкий, 2010) следует, что для появления Na-санидина с содержанием более 30 % альбитового компонента требуются температуры не ниже 550°C, а для анортоклаза состава  $Or_{40}Ab_{60}$  – уже около 650°C; эти данные позволяют приблизительно оценить диапазон формирования Na-санидиновых и анортоклазовых метасоматитов.

Клиноэнстатит, образующий в этой зоне псевдоморфозы по магматическому оливину, является устойчивой полиморфной модификацией  $Mg_2[Si_2O_6]$  ниже 600°C вне

зависимости от давления (Smyth, 1974). Заслуживает внимания, что распространено здесь и замещение оливина диопсидом, причем оба типа псевдоморфоз могут находиться в одном и том же образце на площади менее 1 мм<sup>2</sup>. Псевдоморфозы диопсида по форстериту в природе известны; они отмечены, например, в кальцифирах Слюдянского района в Прибайкалье (Коржинский, 1944). Их образование происходит в процессе формирования магнезиальных скарнов и требует в этом случае температур выше 600°C (Александров, 1990), но применять эту оценку к нашей системе едва ли будет корректным.

Поскольку гаюин-диопсидовые метасоматиты проявлены глубже по разрезу, чем обсуждавшиеся выше полевошпатовые, их формирование, скорее всего, протекало при температурах не менее 600–650°C. Анализ процессов изменения состава оливина (рис. 7.1) показывает, что температура в этой зоне поднималась по крайней мере до отметок не ниже 630–650°C. Метасоматическая ассоциация диопсида и фельдшпатоидов с дополнительными анионами характерна для месторождений лазурита Прибайкальской (Малобыстринское) и Бадахшанской (Ляджвар-Дара, Сары-Санг) лазуритоносных провинций. Агрегаты, состоящие из диопсида, лазурита, содалита / гаюина, иногда со скаполитом, нефелином и апатитом, там наблюдаются в эндоконтактах будин альбитизированных алюмосиликатных (кварц-полевошпатовых) пород с кальцифирами (Коржинский, 1947; Юргенсон, Сухарев, 1984; Faryad, 1999; Янсон, Пономарева, 2001). Температура формирования данной ассоциации в таких объектах оценивается в 600–750°C (Faryad, 1999; Янсон, Пономарева, 2001), что вполне согласуется с нашими предположениями о диапазоне, в котором протекало развитие гаюин-диопсидовых метасоматитов, хотя обстановку минералообразования в нашей эксгальционнй системе, конечно, нельзя считать идентичной той, что существует при контактово-метасоматическом процессе (в первую очередь, в силу различий в давлении).

Плагноклаз-пироксеновые агрегаты, похожие на те, что встречены здесь, описаны в некоторых малоглубинных (что сближает их в части низкого давления с нашими объектами) скарновых проявлениях в западной части Румынских Карпат (Pascal et al., 2005). Диопсид и битовнит (An<sub>80</sub>), находящиеся в тесном срастании друг с другом, там развиваются по кристаллам плагноклаза состава An<sub>40-60</sub> в зоне эндоконтакта диоритов с кальцитовыми мраморами; в сторону карбонатных пород эти сростки сменяются агрегатом обогащенного Al диопсида, содержащего по 17–18 % миналов эссенеита CaFe<sup>3+</sup>[AlSiO<sub>6</sub>] и кушироита CaAl[AlSiO<sub>6</sub>] (= молекула Чермака), т.е. весьма похожего по составу на наш метасоматический пироксен. В тех же объектах в виде включений в волластонит-гроссуляровых скарнах обнаружен высокоглиноземистый клинопироксен,



содержащий в сумме до 72 % указанных миналов. Вообще же кальциевый пироксен метасоматического происхождения, содержащий 25–50 а.ф. Al в тетраэдрической координации и, соответственно, такое же количество компенсационных высокозарядных катионов в позициях *M* – фассаит, – сравнительно часто встречается в малоглубинных скарнах (Гинзбург, 1972). Его кристаллизацию относят к самому раннему этапу скарнообразования при температурах 750–800°C (Александров, 1990; Pascal et al., 2005). В условиях низкого, по сути, атмосферного (как и в фумаролах Толбачика) давления богатый кушироитовым миналом клинопироксен образуется при пирометаморфизме в т.н. парабазальтах – продуктах плавления (>900°C) карбонатсодержащих песчаников, алевролитов, глинистых сланцев (Сокол и др., 2005). Искусственным путем при атмосферном давлении он получен путем медленной кристаллизации из расплава смеси оксидов Al, Si, Mg и Ca (при 1100°C); при этом вместе с пироксеном, содержащим более 40 % молекулы Чермака  $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$ , среди продуктов синтеза отмечен и анортит (Цветков, 1951). Таким образом, присутствие в толбачинских газовых метасоматитах пироксена с достаточно большой долей минала кушироита может указывать на весьма высокотемпературную обстановку формирования обсуждаемого типа газовых метасоматитов, хотя и не позволяет дать точные оценки.

Парагенетическая ассоциация волластонита и гранатов ряда андрадит-гроссуляр, которая наблюдается в инкрустациях, связанных с диопсид-эссенеитовыми газовыми метасоматитами, типична для известковых скарнов, но там она формируется в условиях <600°C, поскольку при больших температурах и значительной активности  $\text{CO}_2$  в обстановке повышенного давления кальциевые силикаты неустойчивы и легко разлагаются с образованием кальцита (Александров, 1990). При атмосферном давлении в условиях высоких температур карбонаты не образуются ( $\text{CO}_2$  не фиксируется в твердой фазе), поэтому кальциевые гранаты и волластонит в этом случае вполне могут кристаллизоваться в более высокотемпературном диапазоне. Так, в фумарольных эксгаляциях вулкана Кудрявый, по данным (Ganino et al., 2019), эти силикаты отмечены в зонах с температурой 700–900°C (однако отметим, что в работах (Africano et al., 2003; Чаплыгин, 2009) сообщалось о находках этих минералов в фумаролах с меньшей измеренной температурой).

«Красный» форстерит, который тоже встречается в корках на диопсид-эссенеитовых метасоматических агрегатах, мог изначально кристаллизоваться в достаточно широком температурном диапазоне (рис. 7.1) с верхней границей около 800°C (если считать фугитивность кислорода близкой к буферу  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ ).

Однозначно можно сказать, что верхняя температурная граница газовой метасоматического процесса лежит ниже солидуса базальта. Температура фумарол на застывающих лавовых потоках может превышать 1000°C, однако в нашем случае смешение вулканического газа с воздухом и некоторые потери тепла при подъеме газовой смеси к вершине шлакового конуса должны способствовать снижению температуры. Скорее всего, наибольшие температуры в глубинных полостях Арсенатной составляли 800–850°C.

Если обобщить сказанное, то приблизительные диапазоны температур формирования газовых метасоматитов таковы: 650–850°C – гаюин-диопсидовые и диопсид-эссенеитовые, 550–650°C – Na-санидиновые и анортоклазовые, 450–550°C – санидиновые. Высококремнистые газовые метасоматиты развиваются, вероятно, при меньших температурах. Таким образом, последовательная смена разных типов апобазальтовых газовых метасоматитов происходит на фоне снижения температуры под влиянием температурного градиента, что, очевидно, сопровождается и изменением состава газа, участвующего в минералообразовании.

Добавим, что присутствие продуктов окислительного распада оливина среди метасоматитов с температурой формирования ниже 600°C не противоречит этим оценкам: окислительный распад, по-видимому, происходил весьма быстро на ранних этапах активности фумарол, когда вулканическая порода была прогрета до наибольших температур; более же существенное преобразование химического и минерального состава породы требовало длительного временного интервала и могло протекать по завершении «окисления» оливина.

Приведенные выше оценки вызывают справедливый вопрос: почему в настоящее время, когда в «белой зоне» фумаролы Арсенатной температура составляет около 500°C, там не отмечается образование санидиновых агрегатов (как не наблюдается и смена минеральных ассоциаций в инкрустациях). Скорее всего, при том незначительном количестве глубинной парогазовой составляющей, какое сейчас фиксируется в фумарольном газе Второго конуса (<1 об. % кислотных компонентов: Zelenski e.a., 2011), метасоматический процесс практически затухает, поэтому мы и не можем наблюдать его развитие.

Сложнее объяснить причины появления фторфлогопитовых газовых метасоматитов. Связывать их развитие исключительно с действием температурного градиента представляется не очень убедительным. Оценки температур для подобных низкобарических слюдяных метасоматитов тоже неоднозначны. Наш фторфлогопит Ti-содержащий, и если применять геотермометр, предложенный в работе (Henry et al., 2005),

то по соотношению между количеством Ti и величиной магниальности Mg : (Mg+Fe<sup>2+</sup>) область кристаллизации этой слюды попадает в диапазон 500–600°C (за исключением богатого титаном оксифлогопита). С другой стороны, использование указанного геотермометра в данном случае не очень корректно: во-первых, он разработан для метапелитов, сформировавшихся при 4–6 кбар; во-вторых, если все железо в составе слюды трехвалентное (благодаря высокоокислительным условиям эксгаляционной системы), то магниальность эксгаляционного фторфлогопита формально всегда будет равна 100%.

#### **7.4 Химический и кристаллохимический аспекты минералогии высокотемпературных газовых метасоматитов**

Учитывая приведенные выше оценки температур, выделим сначала основные черты поведения главных элементов, непосредственно участвующих в газовой метасоматическом процессе – Ca, Mg, Na, K, Al, Fe.

Обогащение газовых метасоматитов *кальцием*, который характеризуется низким коэффициентом обогащения [ $\log(EF) < 0.5$ ] в фумарольном газе (Zelenski et al., 2014), происходит только в наиболее высокотемпературной обстановке – выше, по крайней мере, 650°C; приблизительно в тех же условиях (возможно, с чуть более низкой границей по температуре) за счет привноса Ca в открытых пространствах возникает богатая кальциевая минерализация, включающая силикаты, арсенаты, ванадаты, фосфаты, молибдаты и вольфраматы. Концентрация Ca в апобазальтовом агрегате снижается со сменой диопсид-эссенеитовых метасоматитов гаюин-диопсидовыми, т. е. по мере остывания газа, реагирующего с исходной породой. Ниже 650°C начинается вынос этого компонента из породы, а в инкрустациях число и объемное содержание Ca-содержащих минералов заметно снижается, и образуются эти фазы уже, очевидно, в основном за счет мобилизованного из базальта, а не привнесенного газом кальция.

Отметим, что при сходном с фумарольным пирометаморфическом процессе (природные и техногенные угольные пожары), сопровождающемся возникновением газотранспортных потоков с температурой 800–1000°C, вокруг газовых каналов тоже отмечено достаточно значительное обогащение породы (в данном случае клинкеров) кальцием (Сокол и др., 2005).

Концентрация *магния* (элемента с еще более низким коэффициентом обогащения газовой фазы, обычно стремящимся к нулю: Zelenski et al., 2014) в высокотемпературных диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых метасоматитах по сравнению с исходной породой фактически не меняется, тем не менее, формирование инкрустаций в некоторых

участках происходит, скорее всего, за счет дополнительного поступления этого элемента из фумарольного газа. Возможно, что одним из значимых источников магния являются замещаемые относительно низкомагнезиальными пироксенами вкрапленники оливина в базальтах, слагающих газоподводящие каналы в объеме вулканической постройки, что обсуждалось в разделе 7.2.1. При формировании полевошпатовых метасоматитов магний, как и кальций, полностью выносятся из породы, но здесь же, в пустотах, концентрируется в арсенатах и сульфатах (в меньшей степени в оксидах и фторфлогопите). Особняком стоят фторфлогопитовые метасоматиты, в участках развития которых апобазальтовый агрегат снова оказывается обогащен магнием.

*Железо* входит в состав метасоматических силикатов, как и магний, в наиболее высокотемпературных нижних зонах фумаролы, а также в участках развития слюдяных апобазальтовых агрегатов и псевдоморфоз по оливину. Главной особенностью поведения этого элемента в высокоокислительной фумарольной среде является тенденция к окислению  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . Преобладающая форма нахождения железа в инкрустациях во всех зонах фумарол – оксидная (гематит, местами  $Fe^{3+}$ -шпинелиды), но при замещении микролитовой и стекловатой матрицы базальта возникающая эмульсионная вкрапленность гематита не сохраняется: происходит перераспределение и затем собирательная перекристаллизация этого минерала, приводящая к образованию скоплений (корочки, щетки кристаллов) этого минерала в пустотах породы и осветлению метасоматического силикатного агрегата. Значительная часть железа для формирования инкрустаций, очевидно, привносится в виде летучих соединений в газовой фазе. Коэффициент обогащения фумарольного газа для этого элемента обычно достаточно мал [ $\log(EF) < 1$ ], но в вулканических возгонах (в т.ч. в используемых в экспериментах *in situ* трубках) те или иные фазы железа всегда присутствуют в большом количестве (Symonds et al., 1987, 1992; Africano et al., 2002; Zelenski et al., 2013, 2014).

*Алюминий* тоже характеризуется низкой летучестью: например, для эксгалций ТТИ 2012-13 гг его  $\log(EF) = 0.42$  (Zelenski et al., 2014). В газовой-метасоматическом процессе алюминий, как показывают наши данные, оказывается малоподвижным. Так, форстерит замещается минералами, почти не содержащими Al (в псевдоморфозах по оливину его крайне мало даже в слюдах), а санидин в средних зонах фумаролы Арсенатной развивается метасоматически только по тем участкам породы, где глинозема достаточно много (благодаря чему, вероятно, оказываются устойчивыми фазы кремнезема в инкрустациях и в псевдоморфозах по оливину). В то же время, собственные минералы Al (полевые шпаты, фторфлогопит, Al-шпинелиды) довольно широко распространены в

инкрустациях как сублиматы, что свидетельствует о возможности переноса этого элемента в газовой фазе.

*Натрий* – достаточно летучий [ $\log(EF) > 2$ : Zelenski et al., 2014] щелочной металл – наиболее эффективно фиксируется в твердых фазах в зонах гаюин-диопсидовых и анортоклазовых / Na-санидиновых метасоматитов (т.е. при температурах предположительно  $>550^{\circ}\text{C}$ ), где этим элементом обогащены как апобазальтовый агрегат, так и инкрустации. При снижении температуры он перестает входить в K-Na полевой шпат и концентрируется в корках преимущественно в составе сульфатов (в первую очередь, членов группы афтиталита), «сильвинита» и арсенатов.

*Калий* (EF обычно чуть больше, чем у Na: Zelenski et al., 2014) начинает входить в метасоматические фазы (а именно – в анортоклаз) при температурах около  $650^{\circ}\text{C}$  и затем по мере охлаждения газа становится одним из главных видообразующих катионов в минералах метасоматитов и сопутствующих эксгальционных инкрустаций.

Таким образом, от наиболее высокотемпературных нижних горизонтов фумаролы Арсенатной к менее горячим верхним зонам набор главных крупных катионов породообразующих силикатов газовых метасоматитов меняется в такой последовательности: **Ca+Mg+Fe+Al** → **Na+Ca+Mg+Al+Fe** → **Na+K** → **K**. В целом, приведенный ряд вполне отражает различия в степени летучести элементов в высокотемпературном фумарольном газе: в наиболее глубоких зонах фумаролы в метасоматитах концентрируются элементы с самыми низкими коэффициентами обогащения газовой фазы, а по мере снижения температуры газа при его подъеме к дневной поверхности в кристаллические фазы начинают входить более летучие щелочные металлы. Не вполне понятны при этом причины появления фторфлогопитовых газовых метасоматитов. Кроме того, различиями в летучести элементов нельзя объяснить тот факт, что в «среднетемпературных» зонах полевошпатовых метасоматитов Ca и Mg мобилизуются («поднимаются») газом и выносятся из исходной породы в инкрустации, хотя для этих элементов в данных условиях более характерной представляется устойчивая фиксация в твердых фазах. Возможно, к мобилизации данных компонентов из базальта приводит именно обеднение ими фумарольного газа по мере падения температуры, в результате чего начинает играть заметную роль диффузия катионов в газе – перемещение из области большей концентрации в область меньшей.

Изменение химических потенциалов разных элементов возможно объяснить также вариациями кислотности / щелочности минералообразующей среды. Хотя содержание воды и вообще водородсодержащих соединений в фумарольном газе Второго конуса весьма мало, можно предполагать, что при метасоматическом процессе магматогенная

парогазовая составляющая играет не последнюю роль. Кроме того, там, где имеет место ионизация, кислотно-основное взаимодействие может совершаться и при отсутствии ионов  $H^+$  и  $(OH)^-$  (Коржинский, 1960), что позволяет приблизительно оценивать данный параметр минералообразования и в нашей системе. Повышение кислотности среды способствует выносу из породы оснований –  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ , – и обогащению ее кислотными компонентами, такими как  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , тогда как в щелочной среде происходит обратный процесс (Метасоматизм..., 1998).

С такой позиции обстановка формирования минеральных парагенезисов диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов соответствует слабо щелочной среде. В первом случае об этом свидетельствует существенное обеднение породы кремнеземом и «вытеснение» кремния алюминием из тетраэдрических позиций в пироксене. Метасоматическая ассоциация диопсида с фельдшпатоидами, согласно экспериментальным данным, при температурах выше  $600^\circ C$  тоже устойчива в условиях  $pH > 7$  (Янсон, Пономарева, 2001). Смена гаюин-диопсидовых метасоматитов щелочнополевошпатовыми сопровождается некоторым повышением кислотности среды, в результате чего начинается активный вынос из породы  $Ca$ ,  $Mg$  и  $Fe$ . При формировании фторфлогопитовых метасоматитов процесс, вероятно, снова происходит в щелочных условиях, на что указывает обогащение метасоматитов магнием и замещение кварца (в ксенолите – см. раздел 5.3.10) диопсидом и санидином. В образовании более низкотемпературных высококремнистых газовых метасоматитов, переходящих на поверхности фумарольного поля в корки опала, участвует «флюид» с повышенной кислотностью (вероятно, за счет  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$  и  $Cl^-$ ), и выносу подвергаются все компоненты, кроме  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и, частично,  $Al_2O_3$ .

Главные минералы микролитовой матрицы базальта (если не учитывать оливин) представлены цепочечными силикатами – пироксенами – и каркасными алюмосиликатами –  $Na$ - $Ca$  полевыми шпатами. Главные минералы высокотемпературных газовых метасоматитов (не принимая в счет приповерхностные высококремнистые) – это тоже пироксены и полевые шпаты; в разных типах метасоматитов к ним добавляются фельдшпатоиды и слоистые алюмосиликаты. Это возможно объяснить тем, что наиболее энергетически выгодными при газовом метасоматозе являются процессы замещения с сохранением структурного мотива исходных фаз.

Устойчивые структурно-топологические типы силикатных фаз сменяют друг друга в вертикальном разрезе фумаролы с изменением химического состава апобазальтового агрегата. Самые высокотемпературные диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты состоят преимущественно из цепочечных силикатов – клинопироксенов. Каркасные

алюмосиликаты – плагиоклазы – здесь, хотя и медленно, но сменяются клинопироксеном, а диортосиликат куспидин развит очень ограниченно. Эксгалиционные силикатные фазы, образующие корки поверх апобазальтового агрегата, имеют островные или ленточные структуры (за исключением анортита, не очень обильного в этих корках). Во втором типе наряду с клинопироксеном в измененной породе появляется фельдшпатоид – гаюин. Выше по разрезу главенствующая роль как в метасоматическом агрегате, так и в инкрустациях переходит к К-На полевым шпатам и в меньшей мере к слюдам, тогда как пироксены постепенно исчезают. Последовательная смена структурно-топологических типов эксгалиционных силикатов в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной, отражающая постепенное увеличение степени конденсации кремнекислородных тетраэдров, выявлена Н.В. Щипалкиной (Щипалкина, 2020; Shchipalkina et al., 2020c). Как видно из приведенных данных, в отношении газовых метасоматитов эта закономерность тоже справедлива, хотя и с некоторыми поправками: каркасные алюмосиликаты в измененной породе появляются глубже по разрезу, чем слоистые.

Более отчетливо эта последовательность проявлена в характере замещения магматического оливина. Если исключить из рассмотрения малораспространенные силикатные фазы – фторэденит и феррисанидин, – то в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной снизу вверх смена минералов Si, составляющих псевдоморфозы по оливину, происходит в следующем порядке: ортопироксен (энстатит) → клинопироксены (диопсид, клиноэнстатит, эгирин-авгит) → слюды (янжуминит/фтортетраферрифлогопит) → кристобалит (формально принадлежащий к классу оксидов, но с каркасной структурой).

Однако эта закономерность не объясняет причин того, что магматические минералы тех структурных типов, которые, в соответствии с выявленными для эксгалиционных ассоциаций эмпирическими закономерностями, могли бы быть устойчивы в определенной зоне разреза активной фумаролы, все же подвергаются там изменению. Так, например, вкрапленники магматического оливина в нижних горизонтах фумаролы Арсенатной замещаются пироксенами, но при этом рядом, буквально в десятых долях миллиметра от этих псевдоморфоз, в пустотах растут кристаллы эксгалиционного форстерита. Возможно, кристаллизация оливина из газовой фазы протекала позднее, чем образование псевдоморфоз, когда локальные условия минералообразующей среды изменились, и форстерит стал равновесной фазой вместо энстатита и диопсида (тогда в случае обратной смены условий оливин в корках тоже должен замещаться пироксенами). Более вероятным, однако, представляется, что замещению в этих условиях подвергается только сколь-либо железистый оливин (за счет окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ ), тогда как форстерит, близкий к  $Fo_{100}$ , оказывается устойчивым. Если обратиться к диаграмме, приведенной на рис. 7.1, то

становится понятным, каким образом в самых высокотемпературных зонах фумаролы  $\text{Fe}^{2+}$ -содержащий форстерит мог сохраняться «не окисленным» в течение длительного времени, достаточного для развития по нему псевдоморфоз. Оба предположения, впрочем, пока не удастся ни достоверно подтвердить, ни опровергнуть. С одной стороны, в срезах корок некоторых образцов действительно встречаются участки, где агрегаты кристаллов диопсида заключают зерна (реликты) форстерита неправильной формы, что, возможно, явилось следствием частичного замещения эксгалационного форстерита диопсидом. С другой стороны, форстерит во всех этих случаях красный, со структурами распада, т.е. изначально кристаллизовавшийся как маложелезистый  $\text{Fo}_{93-94}$ ; заместиться диопсидом он мог еще до того, как претерпел окислительный распад.

Другой пример – вытеснение магматического диопсид-авгита метасоматическими пироксенами ряда диопсид-эссенеит в нижних частях разреза фумаролы Арсенатной. Поскольку в новообразованных пироксенах железо находится преимущественно в трехвалентной форме, то, по-видимому, магматический диопсид-авгит оказывается неустойчивым именно из-за высокого содержания  $\text{Fe}^{2+}$ . Содержащий  $\text{Fe}^{2+}$  лишь в незначительном количестве диопсид более устойчив по сравнению с диопсид-авгитом и выше по разрезу: диопсидовые псевдоморфозы по магматическому оливину и кристаллы диопсида, выросшие в открытом пространстве из газовой фазы, наблюдаются в том числе там, где микролитовая матрица полностью замещена анортоклазовыми и/или фторфлогопитовыми агрегатами.

### **7.5 Особенности эксгалационной минералогии различных элементов, связанные с составом фумарольного газа**

Известно, что возгоны фумарол окислительного типа отличаются от возгонов восстановительных фумарол не только минералогией элементов с переменной валентностью (о чем было сказано в Главе 1), но и температурами конденсации различных фаз. Так, на основании результатов термодинамического моделирования и изучения зональности возгонов, полученных в кварцевых трубках из первичного и смешанного с воздухом газа вулкана Сатсума-Иводзима (Япония), авторами работы (Africano et al., 2002) сделан вывод от том, что высокая фугитивность кислорода снижает летучесть ряда элементов. Так, по этим данным, при смешении вулканического газа с воздухом [ $\log(f\text{O}_2)$  от -2.5 при 850°C до -8.4 при 300°C] Sn начинает конденсироваться в виде касситерита при 850°C, что на 300°C выше температуры конденсации из первичного газа [ $\log(f\text{O}_2)$  от -12.6 при 850°C до -28.3 при 300°C]. Натрий и калий, которые из неразбавленного газа осаждаются в форме хлоридов при температурах <650°C, в окислительной среде образуют



сульфаты уже при 850°C. Аналогично хлорид свинца (котуннит) в первом случае появляется при 550°C, сульфат свинца (англезит) во втором случае – при 620°C. Мышьяк при  $\log(fO_2) = -1.2$  конденсируется как  $As_2O_5$  (с последующим формированием арсенатов) уже при 600°C, тогда как в фумаролах восстановительного типа фазы As образуются при температуре <300°C и представлены арсенидами, сульфоарсенидами и сульфосолями, а не арсенатами (Africano et al., 2002).

Тем не менее, сравнение картины распределения минералов по температурным зонам фумаролы Арсенатной с той картиной, что описана для фумарол окислительного типа других объектов – например, вулкана Колима в Мексике (Taran et al., 2001; см. Главу 1) – показывает, что температуры осаждения целого ряда фаз могут сильно различаться при одинаково высокой фугитивности кислорода. Рассмотрим сначала общие черты температурной зональности возгонов фумаролы Арсенатной и фумарол вулкана Колима (в последнем случае возгоны были получены экспериментальным путем в кварцевых трубках, помещенных в жерла фумарол). Так, в фумарольных отложениях вулкана Колима ангидрит присутствует в наиболее высокотемпературных зонах газоприемников (600–830°C), сульфаты группы афтиталита – в «среднетемпературных» (450–600°C), гематит обилен на всем протяжении трубок; такое распределение вполне соответствует зональности фумаролы Арсенатной. На этом сходство кончается: флюорит и англезит, которые в нашем случае появляются только в относительно низкотемпературной (<500°C) «зеленой» зоне, в возгонах вулкана Колима кристаллизуются уже в диапазоне 680–830°C; метатенардит и арканит (как и фазы кремнезема) встречаются на всем протяжении газоприемников вплоть до 830°C, медные минералы – толбачит, халькокианит и неидентифицированные Cu-Zn хлориды – исключительно в участках температурой 600–680°C. Температура кристаллизации касситерита в фумароле Арсенатной тоже составляла не 850°C, как получилось в работе (Africano et al., 2002), а много ниже. Очевидно, температуры кристаллизации конкретных фаз определяются не только температурными условиями и фугитивностью кислорода, но и другими особенностями фумарольного газа.

На Втором конусе СП БТТИ существенные различия в минералогии инкрустаций проявлены даже в пределах одного фумарольного поля – в фумаролах, расположенных в непосредственной близости друг от друга. Например, в фумароле Арсенатной минералы  $V^{5+}$  встречаются исключительно в связи с анортоклазовыми, гаюин-диопсидовыми и диопсид-эссенеитовыми газовыми метасоматитами (т.е. в самых высокотемпературных частях разреза) и представлены ванадатами Na, Ca и Mg, тогда как в фумароле Ядовитой все ванадаты содержат  $Cu^{2+}$  в качестве видообразующего катиона и находятся в зоне санидиновых газовых метасоматитов в тесной ассоциации с медными сульфатами. Такие

различия могут объясняться неодинаковыми геохимическими характеристиками газа в разных фумарольных выходах. Из данных, приведенных в работе (Меняйлов и др., 1980), следует, что концентрации водяного пара, SO<sub>2</sub>, HCl, HF в фумарольных газах Второго конуса СП БТТИ в период 1976-79 гг действительно варьировали в достаточно широких пределах в зависимости от места отбора пробы; вероятно, сохранялись эти вариации и в дальнейшем.

В связи с этим обратим внимание на еще один факт – неравномерное распределение обильных K-Na хлоридов и сульфатов (т.е. «сильвинита» и минералов группы афтиталита) в пределах одного и того же горизонта фумаролы Арсенатной. Наши наблюдения показывают, что скопления «сильвинита» в большинстве случаев обособлены от корок сульфатов – нарастание сульфатов на хлориды (и наоборот) хоть и встречается, но редко и проявляется в весьма малых масштабах. Кроме того, хлоридные корки пространственно приурочены либо к фторфлогопитовым газовым метасоматитам, либо к санидиновым с псевдоморфозами слюд по магматическому оливину и корочками фторфлогопита в инкрустациях. Чтобы попытаться найти этому объяснение, обратимся к литературным сведениям. Последовательная смена галоидных ассоциаций сульфатными наблюдалась в эксгаляциях некоторых исландских вулканов (Óskarsson, 1981), где минералообразование происходило на поверхности лавовых потоков и шлака, т.е. тоже в высокоокислительных (атмосферных) условиях. Хлориды и фториды там замещались сульфатами с тем же катионным составом: за счет агрегатов виллиомита NaF и галита образовывался галеит Na<sub>15</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>ClF<sub>4</sub>, а из смеси галита и сильвина (возможно, «сильвинита») – афтиталит. В процитированной работе этот факт объясняется постепенным изменением состава газа в результате его фракционирования при отделении от магмы. В отношении сульфатов и хлоридов щелочных металлов известно, что в эксгаляциях фумарол восстановительного типа при соотношениях S : Cl от 3 : 1 до 1 : 1 они могут отлагаться совместно при одной и той же температуре (Symonds et al., 1993; Taran et al., 2001). В сильно окисленном вулканическом газе, в условиях фугитивности кислорода выше куприт-теноритового буфера, как показывают данные термодинамического моделирования для вулкана Колима (Taran et al., 2001), при тех же соотношениях S : Cl в условиях >400°C отлагаются уже только сульфаты. Таким образом, в нашем случае возникновение значительных по масштабу отложений сильвина могло быть связано либо с резким падением фугитивности кислорода, либо с увеличением доли HCl относительно SO<sub>2</sub>. Второе более вероятно, поскольку никаких других признаков значительного снижения окислительного потенциала системы в фумаролах Второго конуса не отмечается; кроме того, вулканические газы БТТИ, в отличие от газов вулкана Колима, характеризовались

существенным преобладанием HCl над SO<sub>2</sub> (Меняйлов и др., 1980), так что небольшие колебания соотношений этих компонентов могло способствовать появлению «сильвинита» и в высокоокислительных условиях.

### **7.6 Предполагаемые условия формирования фторфлогопитовых газовых метасоматитов**

Как было показано в предыдущих разделах, фторфлогопитовые газовые метасоматиты не удастся рассматривать в рамках складывающейся модели последовательной смены разных типов метасоматического изменения породы на фоне снижения температуры газа под влиянием температурного градиента в фумарольных камерах. Очевидно, их развитие определялось особыми условиями, способствовавшими переносу и перераспределению малоподвижного в фумарольном газе магния. Попробуем оценить эти условия.

В предыдущем разделе было упомянуто о пространственной связи между слюдяными метасоматитами (и вообще скоплениями фторфлогопита в эксгалиационных корках) и инкрустациями «сильвинита». Эта взаимосвязь не случайна: вспомним, что газовый транспорт магния возможен именно в форме MgCl<sub>2</sub> (Чураков и др., 2000), то есть газ со значительным преобладанием HCl над SO<sub>2</sub>, из которого кристаллизовался «сильвинит», мог нести и какое-то количество магния. Если при этом газ богат фтором, то будет осуществляться и перенос алюминия в форме KAlF<sub>4</sub> или NaAlF<sub>4</sub>, а преобладающим летучим соединением кремния станет SiF<sub>4</sub> (см. процитированную выше работу). Как нетрудно заметить, за счет указанных соединений при определенных условиях из газовой фазы может образовываться фторфлогопит, что и происходит в фумароле Арсенатной. Небольшие агрегаты этой слюды иногда встречаются в инкрустациях и вместе с сульфатами, так что для ее кристаллизации из газа, вероятно, определяющим фактором является не соотношение HCl : SO<sub>2</sub>, а присутствие достаточного количества летучих галогенсодержащих соединений Mg, Al и Si.

Развитие же фторфлогопита непосредственно метасоматическим путем определяется, вероятно, совокупностью нескольких факторов, приводящих к смене доминирующих реакций при газовой-метасоматическом процессе. Итак, первый возможный фактор, как было сказано, – это высокие концентрации фтора и хлора в газовой смеси. Второй фактор – повышение щелочности минералообразующей среды, на что указывает обеднение породы Si и Al. Возможно, температура газа тоже была выше той, что требуется для формирования санидиновых газовых метасоматитов, но это неочевидно. Воздействие газовых потоков, вызвавших смену характера изменения

базальта, было локальным и не затронуло большей части объема породы в фумарольных камерах. Дополнительным источником магния, как мы предположили ранее, мог быть базальт, замещаемый санидиновым агрегатом, но если процессы развития этих разных типов метасоматитов происходили не одновременно, то магний на промежуточном этапе в какой-либо форме концентрировался в инкrustациях, а затем был снова мобилизован в результате растворения его минералов фумарольным газом (впрочем, это предположение тоже пока не имеет достаточных доказательств).

### **7.7 Газово-метасоматические процессы в древней эксгаляционной системе горы 1004**

Можно предполагать, что закономерности развития высокотемпературного газово-метасоматического процесса, выявленные на примере активной фумаролы Арсенатной, окажутся справедливы и для других подобных объектов; однако, как будет показано далее, очень малый объем сведений о фумарольных метасоматитах других вулканов не позволяет на данном этапе сделать выводы о единообразии процессов изменения породы в вулканогенно-эксгаляционных системах в целом. Возможность же сравнения силикатных газовых метасоматитов двух фумарольных систем Толбачинского дола имеется благодаря существованию палеофумарол горы 1004. Как было показано в разделе 7.1, признаки интенсивного окислительного распада магматического оливина в образцах с палеофумарольных полей этого конуса свидетельствуют о том, что древние, действовавшие около двух тысяч лет назад, эксгаляционные системы г. 1004 тоже относились к окислительному типу. За годы минералогического изучения этих палеофумарол неоднократно отмечалось их существенное сходство с активными фумаролами Второго конуса СП БТТИ: их общими чертами являются, во-первых, широкое распространение собственных минералов халькофильных элементов, во-вторых, – присутствие большого набора эксгаляционных силикатов (Набоко, Главатских, 1992; Щипалкина, 2020).

Апобазальтовые силикатные агрегаты, выявленные в образцах с палеофумарольных полей г. 1004, как по минеральному составу, так и по характеру изменения тех или иных магматических фаз очень близки к описанным в фумаролах Второго конуса диопсид-эссенеитовым, Na-санииновым, санидиновым, саниин-фторфлогопитовым и фторфлогопитовым газовым метасоматитам, однако нельзя не отметить и некоторые различия. Рассмотрим конкретные примеры более подробно.

Палеофумарольные диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты имеют те же текстурно-микроструктурные особенности, что и их аналоги из фумаролы Арсенатной;

лабрадор здесь тоже частично замещается анортитом, а магматический оливин – агрегатами энстатита или диопсида в сопровождении гематита и магнезиоферрита. Минералогия сопряженных инкрустаций также вполне сопоставима (в рассматриваемых образцах из палеофумарол сохранились фторапатит, диопсид, анортит, гематит). Отличиями метасоматитов этого типа с г. 1004 являются (1) появление метасоматического андрадита и (2) отсутствие кушироитового компонента  $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$  при повышенном содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в большей части новообразованного (за счет микролитовой матрицы) клинопироксена. Впрочем, андрадит в апобазальтовом агрегате весьма редок и существенной роли в перераспределении вещества при изменении породы он, видимо, не играет. Различия схем изоморфизма в пироксенах из современных и древних диопсид-эссенеитовых метасоматитов могут быть связаны либо с несколько отличающимися параметрами среды минералообразования (например, соотношением компонентов в вулканическом газе), либо с особенностями химических составов протолитов (палеофумаролы г. 1004 приурочены только к магнезиальным базальтам, так что концентрация Al в исходной породе, в целом, несколько ниже, чем в переходных базальтах фумаролы Арсенатной), однако без проведения более детальных петрохимических анализов дать однозначное объяснение в данном случае затруднительно.

Обратим внимание на особенности других типов палеофумарольных газовых метасоматитов и связанных с ними инкрустаций. Санидин-фторфлогопитовые апобазальтовые агрегаты с новообразованным форстеритом и псевдоморфозами диопсида по магматическому оливину с Южного палеофумарольного поля весьма похожи на гнезда слюдяных метасоматитов, которые встречены на границе ангидритовой зоны и зоны арсенатов группы аллюодита в фумароле Арсенатной (см. раздел 5.3.10), где тоже совместно находятся санидин, фторфлогопит, диопсид и форстерит. Распространены на Южном поле и чисто полевошпатовые (без слюды) метасоматические агрегаты, преимущественно такие, где вместе находятся санидин и Na-санидин. Связанные с ними псевдоморфозы по оливину исключительно пироксеновые, как в высокотемпературной части разреза фумаролы Арсенатной от нижней половины зоны арсенатов группы аллюодита и глубже; таков же здесь и способ замещения диопсид-авгита – через предварительное развитие по нему энстатита. Вместе с тем, в этих образцах нередко наблюдаются совместно те минералы, которые в фумароле Арсенатной обычно находятся в разных температурных зонах: например, форстерит, фторапатит и санидин; форстерит и тенорит (см. раздел 6.3.2). Если считать, что процессы преобразования базальта и формирования инкрустаций в древних фумаролах г. 1004 и современной фумароле Арсенатной были, в целом, аналогичными и протекали в соответствии с выявленными

нами закономерностями, то описанная картина свидетельствует о медленном остывании эксгаляционной системы, в результате чего происходило наложение менее высокотемпературных парагенезисов на сформировавшиеся ранее более высокотемпературные. Нельзя, впрочем, исключать, что иное соотношение компонентов в фумарольном газе могло привести к возникновению уникальных минеральных ассоциаций, отличающихся от тех, что наблюдаются в фумароле Арсенатной; эта возможность вполне согласуется с данными, которые обсуждались выше, в п. 7.5.

Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты на Южном поле при подготовке настоящей работы не выявлены, но это не означает, что в палеофумаролах они не были развиты: образцы отбирались из осыпей, и вполне возможно, что в рабочую коллекцию не попали все зоны разреза древних фумарол; сами же по себе находки гаюина здесь известны (Щипалкина, 2020).

В пределах двух других палеофумарольных полей г. 1004 установлены только полевошпатовые и фторфлогопитовые метасоматические агрегаты, тоже с гематит-пироксеновыми псевдоморфозами по магматическому оливину. На Юго-Западном поле встречен и еще один тип псевдоморфоз, неизвестный в активных фумаролах Второго конуса – гематит-хондродитовые. Замещение форстерита минералами группы гумита типично для магнезиально-скарновой формации, где происходит на фоне роста фтористости флюидов на ранней щелочной стадии скарнообразования и при развитии апоскарновых грейзенов (Александров, 1990). В фумаролах г. 1004 появлению таких псевдоморфоз способствовала высокая концентрация HF и других летучих F-содержащих соединений. Замещение хондродитом, очевидно, относится к более высокотемпературной стадии метасоматического процесса по сравнению с развитием по оливину другого фтористого магнезиального силиката – янжуминита, – распространенного в фумароле Арсенатной: слюдяные псевдоморфозы в разрезе активной фумаролы встречаются среди санидиновых и фторфлогопитовых, но не Na-санидиновых метасоматических агрегатов. По какой-то причине на Втором конусе минералы группы гумита не наблюдаются ни в инкрустациях, ни в псевдоморфозах по оливину.

Таким образом, эксгаляционный процесс на всех трех палеофумарольных полях г. 1004 сопровождался развитием по базальту силикатных газовых метасоматитов, очень близких к тем, что описаны в активной фумароле Арсенатной на Втором конусе СП БТТИ, и, вероятно, сформировавшихся в сходных температурных диапазонах. Тем не менее, потухшие фумаролы г. 1004 нельзя считать полными аналогами современных фумарол Второго конуса СП БТТИ: древние газовые метасоматиты и инкрустации имеют

собственные черты, которые, возможно, определяются геохимическими особенностями вулканического газа.

### **7.8 Приповерхностные газовые метасоматиты**

Преыдушие разделы главы были посвящены в основном наиболее интересным – силикатным – газовым метасоматитам, которые до нашей работы на Толбачике не были описаны. Еще раз повторим, что эти метасоматиты – высокотемпературные, формирующиеся в закрытых, достаточно глубоких полостях, при температурах не ниже 450–500°C. В приповерхностных частях (первые десятки сантиметров от поверхности) активных фумарольных полей Первого и Второго конусов Северного прорыва БТТИ, конуса им. С.И. Набоко, а также потухшего конуса извержения 1941 года вместо силикатов главными составляющими метасоматических агрегатов являются фазы кремнезема, местами – фториды. Всё это хорошо согласуется с результатами исследований С.И. Набоко и С.Ф. Главатских, проведенных в первые годы по завершении БТТИ на шлаковых конусах Северного и Южного прорывов (Набоко, Главатских, 1983). Тогда были выявлены три типа метасоматического преобразования базальта фумарольным газом: а) фторметасоматоз, протекающий при температурах 400–500°C с образованием агрегата, состоящего из флюорита, селлаита и ральстонита; б) хлорметасоматоз (300–400°C), приводящий к развитию по базальту высококремнистого (существенно опалового) агрегата с корками хлоридов и фторидов; в) сульфатный метасоматоз (<300°C) с развитием опала и корок гипса/ангидрита. Очевидно, апобазальтовые опаловые и фторидные агрегаты, описанные в наших образцах с поверхности активных фумарольных полей, соответствуют этим типам изменений; к ним можно отнести и т.н. высококремнистые газовые метасоматиты верхних зон высокотемпературных фумарол Второго конуса. Формирование последних затруднительно отнести к конкретному типу метасоматоза согласно тому делению, которое предложено в работе (Набоко, Главатских, 1983), однако очевидно, что фтор и хлор в этом процессе играют существенную роль – этими элементами на начальной стадии изменения обогащается вулканическое стекло, фиксируются они и в метасоматическом высококремнистом агрегате (по-видимому, в составе микровключений фторидов и хлоридов), а в Главной Теноритовой фумароле отмечено замещение базальтовой матрицы непосредственно фторидной смесью. Отметим, что развитие подобных агрегатов, состоящих из фаз кремнезема с подчиненным количеством галогенидов и сульфатов, по дацитам и андезитам описано в активных высокотемпературных (до 700°C) фумаролах восстановительного типа на вулканах Узу

[Хоккайдо, Япония] (Africano, Bernard, 2000) и Сент-Августин [Аляска, США] (Kodoski, Keskeinen, 1990; Getahun et al., 1996), а также в палеофумаролах вулкана Новарупта [Аляска, США] (Splide et al., 1993).

Процесс развития таких метасоматитов, в целом, можно рассматривать как формирование своеобразных вулканогенных вторичных кварцитов, подобных высококремнистым породам сольфатарного происхождения. Последние хорошо известны в областях современной андезито-базальтовой вулканической деятельности и образуются при воздействии на эффузивные породы сульфатных и сульфатно-хлоридных гидротерм температурой менее 100°C. Главными минералами здесь являются фазы кремнезема (кварц, кристобалит, тридимит, опал), в подчиненном количестве присутствуют сульфаты (гипс, ярозит, алунит), каолинит, гидроксиды Al и Fe, иногда самородная сера (Набоко и др., 1965; Русинов, 1989; Метасоматизм..., 1998; Zimbelman et al., 2005).

На сложенных высокопроницаемым вулканическим шлаком конусах Толбачинского дола нет гидротерм как таковых, очень мала доля водяного пара и в фумарольном газе, однако атмосферные осадки, взаимодействующие с горячим газом, в поверхностных условиях вполне могут участвовать в преобразовании породы.

В работе (Ладыгин и др., 2014) на примере гидротермальной системы о-ва Итуруп показано, что изменение андезитов и андезибазальтов кислыми растворами происходит в порядке *стекло* → *плаггиоклаз* → *пироксен*. В фумаролах вулкана Узу (Хоккайдо, Япония) для гиперстеновых дацитов описана иная последовательность: *пироксен* → *плаггиоклаз* → *стекло* (Africano, Bernard, 2000), а на фумарольных полях Толбачика для базальтов она имеет вид: *плаггиоклаз* → *стекло* → *пироксен*. Как отмечено в работах (Kodoski, Keskeinen, 1990; Africano, Bernard, 2000), устойчивость разных силикатных составляющих средних и основных эффузивных пород определяется как химическим составом исходных минералов, так и величиной рН флюида, поэтому существование различных порядков в замещении магматических фаз и стекла не препятствует отнесению явлений образования таких метасоматитов к одному типу.

## **7.9 Процессы и продукты изменения эффузивных пород в фумаролах других вулканов**

Изменение породы в природных активных и потухших фумаролах изучалось весьма слабо и к настоящему времени рассмотрено лишь для нескольких вулканов. В ряде работ, посвященных данной проблематике (Kodoski, Keskeinen, 1990; Splide et al., 1993; Getahun et al., 1996; Africano, Bernard, 2000), как было упомянуто выше, описано развитие по дацитам и андезитам агрегатов, состоящих главным образом из фаз кремнезема. Данных о



силикатных метасоматических ассоциациях фумарольного происхождения в литературе очень мало. Так, в статье (Getahun et al., 1996) упомянуто, что в одной из высокотемпературных фумарол (640°C) вулкана Сент-Августин в измененной породе выявлены силикатные фазы составов Fe-Al-Si, Ca-Mg-Si, Al-Si, Fe-Mg-Al-Si-Cl, K-Na-Al-Si-Cl и другие; к сожалению, они не были точно идентифицированы, не приведены и описания их агрегатов.

Более полно описаны силикатные (в т.ч. метасоматические) агрегаты из фумарол вулкана Кудрявый (Итуруп, Курильские о-ва) (Africano et al., 2003; Чаплыгин, 2009; Ganino et al., 2019). Вулканы там представлены андезибазальтами, состоящими из авгита, основного плагиоклаза (от лабрадора до битовнита), гиперстена и оливина (Fo<sub>78</sub>). По данным работы (Ganino et al., 2019), в образцах, отобранных в фумаролах температурой около 900°C, вокруг пор в породе развит вторичный агрегат, состоящий из ксеноморфных выделений содалита, давина, нефелина и альбита, местами из санидина. Вкрапленники первичных пироксенов замещены пироксенами ряда диопсид-геденбергит и рассеяны прожилками содалита и санидина. Местами наблюдаются агрегаты, образованные гранатами ряда андрадит-гроссуляр, волластонитом, геденбергитом, анортитом. Эта ассоциация схожа с той, что отмечена в нижних горизонтах фумаролы Арсенатной, но имеет важное отличие: клинопироксен и волластонит здесь железистые; например, волластонит, по данным (Ganino et al., 2019), содержит до 0.21 а.ф. Fe<sup>2+</sup>; можно предположить, что это не волластонит, а ферробустамит. Судя по тому, что содалит и санидин образуют прожилки во вторичном клинопироксене, по отношению к нему эти минералы поздние.

Интересно отметить, что похожей минеральной ассоциацией *анортит + геденбергит + диопсид* с прожилками железистого волластонита и андрадита сложены перекристаллизованные ксенолиты платобазальтов основания Ключевской группы вулканов (Давыдова, Щербаков, 2022). Процесс преобразования первичных базальтов тоже, очевидно, носил метасоматический характер: из породы был вынесен почти весь Na.

В работе (Kamenetsky et al., 2019) сообщается о развитии вторичных силикатных агрегатов по андезибазальту в лавовых трубах Трещинного Толбачинского извержения 2012-13 гг. В этих агрегатах установлены эссенеит (содержащий около 20 мол. % CaAl[AlSiO<sub>6</sub>]), волластонит, алюмоакерманит, монтичеллит, гроссуляр и титанит (не совсем ясно, впрочем, какие из этих минералов замещали магматические фазы, а какие – кристаллизовались в свободном пространстве).

Таким образом, взаимодействие высокотемпературного вулканического газа с эффузивными породами основного и среднего состава как в восстановительной, так и в

окислительной среде приводит к формированию метасоматических силикатных и алюмосиликатных минеральных ассоциаций, главные минералы которых представлены пироксенами, полевыми шпатами и фельдшпатоидами. Из приведенных данных видно, что описанные в разных объектах картины высокотемпературного газовой-метасоматического преобразования эффузивных пород сопоставимы с теми, что мы наблюдаем в фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ и г. 1004, но не аналогичны им. Для того, чтобы достоверно выделить общие закономерности развития газовой-метасоматического процесса в фумаролах разных типов, требуется проведение более полных исследований изменения породы в других эксгаляционных системах. Отличительной же чертой метасоматического процесса в окислительных системах, однозначно, можно считать важнейшую в геохимико-генетическом отношении тенденцию к окислению  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , чем непосредственно определяется устойчивость первичных и состав новообразованных Fe-содержащих минералов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Важными концентраторами магния в высокотемпературных fumarолах вулкана Толбачик являются щелочно-магнезиальные сульфаты – это главным образом минералы группы лангбейнита, представленные лангбейнитом и двумя полиморфными модификациями кальциолангбейнита [кубическим кальциолангбейнитом-С и ромбическим кальциолангбейнитом-О], а также менее распространенный вантгоффит. Между лангбейнитом и кальциолангбейнитом существует протяженный ряд твердых растворов, в котором резко преобладающая часть составов относится к диапазонам ( $Mg_{2.0-1.6}Ca_{0.0-0.4}$ ) и ( $Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0}$ ). Достоверно установлено, что кубическая модификация кальциолангбейнита при нормальных условиях в природе существует благодаря стабилизирующей примеси Mg, а переход из кубической модификации в ромбическую происходит при снижении содержания минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  до значений менее 5–10 мол. %  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ . Для кальциолангбейнита-С, содержащего более 20 % минала  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ , зафиксировано явление распада на лангбейнит и кальциолангбейнит-С с меньшей концентрацией магния. Это вызвано значительной разницей в размерах катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  и обуславливает отсутствие при комнатной температуре гомогенных кристаллов промежуточных членов ряда лангбейнит-кальциолангбейнит. Общей кристаллохимической особенностью вантгоффита, лангбейнита и кальциолангбейнита fumarольного генезиса является тенденция к изоморфным замещениям части октаэдрически координированных двухвалентных катионов, в первую очередь Mg, на Zn и  $Cu^{2+}$ . В наибольшей степени изоморфизм между Mg и этими халькофильными элементами характерен для почти бескальциевого лангбейнита, для которого выявлена разновидность с суммарным содержанием 30 мол. % миналов  $K_2Zn_2(SO_4)_3$  и  $K_2Cu_2(SO_4)_3$ . В вантгоффите общая доля миналов  $Na_6Cu(SO_4)_4$  и  $Na_6Zn(SO_4)_4$  достигает 20 %. Впервые в природе описаны лангбейнит и кальциолангбейнит, обогащенные Na (до 0.31 а.ф.), замещающим главным образом K. Столь широкий катионный изоморфизм в этих минералах известен только в образцах из эксгаляций вулкана Толбачик и обусловлен в первую очередь высокотемпературными условиями кристаллизации этих минералов в fumarольной системе, тогда как лангбейнит и вантгоффит из эвапоритов отвечают по составу практически конечным щелочно-магнезиальным членам.

2) Для высокотемпературных ( $>450^\circ C$ ) fumarол вулкана Толбачик характерна борная минерализация, участками достаточно обильная, представленная исключительно боратами с изолированными треугольными группами  $BO_3^{3-}$  и дополнительными анионами ( $O^{2-}$ , F<sup>-</sup> или

Cl). Резко преобладают и по массе, и по разнообразию магнезиальные бораты, среди которых присутствуют как минеральные виды, известные в других геологических формациях – людвигит, юаньфулиит и флюоборит, так и эндемичные для fumarol Толбачика минералы группы рабдоборита. Флюоборит из fumarольных эксгалиций максимально близок к конечному фтористому члену ряда флюоборит–гидроксилборит: доля минерала  $Mg_3[BO_3](OH)_3$  в нем не превышает 1 %; находки такой разновидности ранее не были достоверно известны в природе. Фумарольные людвигит и юаньфулиит почти не содержат примесей  $Fe^{2+}$ , Al и Ti, что нехарактерно для этих минералов в других обстановках. Обнаружены редкая разновидность людвигита, обогащенная Mn (содержание минерала фредрикссонита  $Mg_2Mn^{3+}[BO_3]O_2$  в ней достигает 29 мол. %) и обогащенная Sn разновидность юаньфулиита.

3а) В кристаллах магматического оливина толбачинских базальтов, характеризующегося диапазоном составов  $Fo_{72-90}$ , в условиях проработки газом высокотемпературных fumarol окислительного типа интенсивно проявлен т.н. окислительный распад на (а) высокомагнезиальный форстерит состава  $Fo_{90-95}$ , «магнезиальный лайхунит» и гематит или (б) форстерит состава  $Fo_{95-97}$  и Mg-Fe оксиды. Состав форстерита, образовавшегося в результате окислительного распада первичного оливина, является хорошим индикатором условий (температуры и фугитивности кислорода) в эксгалиционной системе и позволяет проследить ее развитие.

3б) В результате газовой-метасоматического процесса по магматическому оливинообразуются псевдоморфозы следующих главных типов: гематит-магнезиоферрит-энстатитовые (иногда с фторэденитом); гематит-магнезиоферрит-диопсидовые; гематит-клиноэнстатитовые; состоящие из эгирина-авгита; гематит-янжуминитовые; фтортетраферрифлогопитовые; тенорит-гематит-кристаллитовые. Энстатит, клиноэнстатит, диопсид и янжуминит в них почти не содержат Fe. По мере снижения температуры минералообразующей среды смена главных минералов Si в псевдоморфозах в целом происходит в порядке, демонстрирующем постепенное увеличение степени конденсации кремнекислородных мотивов: [оливин] → ортопироксен (энстатит) или клинопироксены (диопсид, клиноэнстатит, эгирин-авгит) → слюды (янжуминит, фтортетраферрифлогопит) → кристаллит.

4) В fumarольных системах вулкана Толбачик выявлены следующие типы высокотемпературных газовых метасоматитов, которые развиваются по базальту и последовательно сменяют друг друга в вертикальном разрезе fumarольных камер снизу

вверх в таком порядке: (1) диопсид-эссенеитовые ( $>750^{\circ}\text{C}$ ), (2) гаюин-диопсидовые ( $750\text{--}650^{\circ}\text{C}$ ), (3) анортоклазовые / Na-санидиновые ( $650\text{--}550^{\circ}\text{C}$ ), (4) санидиновые и (5) санидин-фторфлогопитовые / фторфлогопитовые (предположительно  $550\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ). Все эти типы силикатных газовых метасоматитов ранее известны не были. Набор главных катионов металлов в породообразующих силикатах газовых метасоматитов меняется на фоне снижения температуры в такой последовательности:  $\text{Ca}+\text{Mg}+(\text{Fe}+\text{Al}) \rightarrow \text{Na}+\text{Ca}+\text{Mg}+(\text{Al}+\text{Fe}) \rightarrow \text{Na}+\text{K} \rightarrow \text{K}$ , что в целом отражает различия в степени летучести элементов в фумарольном газе: в наиболее высокотемпературных условиях ( $>650^{\circ}\text{C}$ ) в метасоматитах концентрируются элементы с самыми низкими коэффициентами обогащения газовой фазы, а по мере охлаждения газа при его подъеме к дневной поверхности в кристаллические фазы начинают входить более летучие щелочные металлы – сначала Na, затем K. При температурах ниже  $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$  силикатные метасоматические ассоциации сменяются высококремнистыми метасоматитами на основе фаз кремнезема, в первую очередь, кристобалита.

5) Образование эксгалационных инкрустаций непосредственно связано с газовой метасоматическим процессом. Каждому типу газовых метасоматитов сопутствуют определенные типы минеральных инкрустаций, химический состав которых закономерно связан с составом сопряженных газовых метасоматитов. Главным источником магния для минералов инкрустаций является базальт, но неравномерное распределение магниезальной минерализации в фумаролах указывает на возможность существенного переноса этого элемента высокотемпературным фумарольным газом.

## Список литературных источников

1. *Александров С.М.* Геохимические особенности проявления боратной минерализации в Италии // *Геохимия*. 1974. № 10. С. 1440–1450.
2. *Александров С.М.* Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги / Новые данные о минералах. 1976. Вып. 25. С. 3–26.
3. *Александров С.М.* Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, 1990. 344 с.
4. *Александров С.М.* Эндогенные изменения котоита в кальцифирах магнезиально-скарновых месторождений бора // *Геохимия*. 2007. № 7. С. 733–752.
5. *Александров С.М., Тронева М.А.* Гетеровалентный изоморфизм в магнезиально-железистых боратах // *Геохимия*. 2008. № 8. С. 862–876.
6. *Александров С.М., Тронева М.А.* Состав и генезис эндогенных боратов Питкярантского рудного поля, Карелия // *Геохимия*. 2009. № 9. С. 972–987.
7. *Аполлонов В.Н., Галкин Г.А., Коцуг Д.Г., Кривопалов О.А., Садовый В.Ф.* О борной минерализации в калиеносной пачке Непского месторождения // *Геология и геофизика*. 1988. № 3. С. 24–30.
8. *Башарина Л.А.* Эксгальция кислых лав вулкана Безымянного / Современный вулканизм Северо-Восточной Сибири. 1964. С. 89–102.
9. Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975-1976 / под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 637 с.
10. *Борисенко Л.Ф., Серафимова Е.К., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г.* Первая находка кристаллической  $V_2O_5$  в продуктах вулканических извержений Камчатки // *ДАН СССР*. 1970. Т. 193. № 3. С. 135–138.
11. *Борисенко Л.Ф.* О новом минерале – щербинаите // *Записки ВМО*. 1972. Т. 101. № 4. С. 464.
12. *Борисов О.Г.* Вторичные фумаролы агломератового потока вулкана Безымянного и основной источник их питания к концу 1958 г. // *Бюллетень вулканологических станций*. 1960. № 29. С. 28–37.
13. *Боруцкий Б.Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 5. Минеральные виды и метастабильное минералообразование // *Новые данные о минералах*. 2010. Вып. 45. С. 153–166.
14. *Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г.* Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // *Записки РМО*. 2017. Т. 146. №. 3. С. 104–107.
15. *Бровкин А.А., Лазебник Ю.Д., Лебедева Л.И.* Некоторые результаты изучения флюоборитов северо-востока СССР / Рентгенография минерального сырья. М.: Недра. 1967. Вып. 6. С. 77–86.
16. *Булах М.О., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Янаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г.* Максимально фтористый флюоборит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик // *Записки РМО*. 2021а. Т. 150. № 2. С. 42–56.

17. Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Людвигит и юаньфулит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка) // Записки РМО. 2021б. Т. 150. № 6. С. 67–87.
18. Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Назарова М.А. Минералы группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка) // Записки РМО. 2022. Т. 151. № 3. С. 96–122.
19. Вергасова Л.П., Черепова Т.А. К характеристике минералов меди Большого трещинного Толбачинского извержения // Бюллетень вулканологических станций. 1979. № 56. С. 179–186.
20. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новый минерал толбачит  $\text{CuCl}_2$  // ДАН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 415–417.
21. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Вараксина Т.В. Камчаткит  $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$  – новый минерал из вулканических возгонов // Записки ВМО. 1988. Т. 117. № 4. С. 459–461
22. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Философова Т.М. Софиит  $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$  – новый минерал из вулканических возгонов // Записки ВМО. 1989. Т. 118. №1. С. 65–69.
23. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгаляций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975-1976 гг.) // Записки ВМО. 1993. № 4. С. 68–76.
24. Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Серафимова Е.К., Филатов С.К., Философова Т.М., Дунин-Барковский Р.Л. Самородное золото вулканических эксгаляций шлаковых конусов Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2000. № 5. С. 19–27.
25. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Дунин-Барковская В.В. Постэруптивная деятельность Первого конуса БТТИ и современное вулканогенное формирование бокситов // Вулканология и сейсмология. 2007. № 2. С. 55–77.
26. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Философова Т.М. Минералы изоморфного ряда ключевскит-алюмоключевскит из отложений фумарол Большого трещинного Толбачинского извержения // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2009. Вып. 13. № 1. С. 58–63.
27. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2012. № 5. С. 3–12.
28. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.
29. Вольнец А.О., Мельников Д.В., Якушев А.И. Первые данные о составе вулканических пород трещинного Толбачинского извержения 2012-2013 гг., ИВС-50 // ДАН. 2013. Т. 452. № 1. С. 953–957.
30. Вольнец О.Н., Флеров Г.Б., Хренов А.П., Ермаков В.А. Петрология вулканических пород трещинного Толбачинского извержения 1975 г. // Доклады АН СССР. 1976. Т. 228. № 6. С. 1419–1422.

31. *Волынец О.Н., Флеров Г.Б., Андреев В.Н.* Петрохимия, геохимия и вопросы генезиса пород БТТИ 1975-76 гг. // Доклады АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 940–943.
32. Геологический словарь / под ред. Криштофовича А.Н. Т. 2, изд. 2. М.: Недра, 1978. 447 с.
33. *Гинзбург И.В.* Об алюмосиликатном пироксене – фассаите метасоматических и магматических горных пород // Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. 1972. Вып. 21. С. 17–27.
34. *Главатских С.Ф., Быкова Е.Ю.* Первая находка эксгалационного йохиллерита (Камчатка) // Доклады АН СССР. 1998. Т. 361. N 6. С. 795–798.
35. *Граменицкий Е.Н.* Анализ парагенезисов флюоборита // Геология рудных месторождений. 1966. № 1. С. 16–32.
36. *Гуляев А.П.* Флюоборит из аподоломитовых грейзенов (Казахстан) // Записки ВМО. 1971. № 5. С. 637–640.
37. *Давыдова В.О, Щербаков В.Д.* Следы кварц-карбонат-сульфидной минерализации в платобазальтах Ключевской группы: данные изучения пирометаморфизованных верхнекорových ксенолитов вулкана Безымянный / Новое в познании процессов рудообразования: Материалы XI молодежной научно-практической Школы. М.: ИГЕМ РАН. 2022. С. 81.
38. Действующие вулканы Камчатки / под ред. С.А. Федотова и Ю.П. Масуренкова. Т.1. М.: Наука, 1991. 302 с.
39. *Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Котляров А.В., Кулаков Р.Ю., Карманов Н.С.* Физико-химические параметры кристаллизации расплавов в промежуточных надсубдукционных камерах (на примере вулканов Толбачинский и Ичинский, Камчатка) // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 7. С. 1265–1291.
40. *Дэна Дж. Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.* Система минералогии. Том. 2. Москва: Изд-во иностранной лит-ры, 1953. 773 с.
41. *Ермаков В.А.* Петрология и происхождение базальтов региональной зоны шлаковых конусов Толбачинского дола. В кн. Петрологические исследования базальтов островных дуг. М.: Наука, 1978. С. 3–68.
42. *Ермаков В.А., Важеевская А.А.* Вулканы Острый и Плоский Толбачики // Бюллетень вулканологических станций. 1973. № 49. С. 36–43.
43. *Зеленский М.Е.* Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпературных фумарол на вулкане Мутновский (Камчатка). Автореф. дисс. канд. геол.-минер. наук. Новосибирск, 2003. 20 с.
44. *Зеленский М.Е., Таран Ю.А., Дубинина Е.О., Шапарь В.Н., Польшцева Е.А.* Источники летучих компонентов для вулкана зоны субдукции: Мутновский вулкан, Камчатка // Геохимия. 2012. № 6. С. 555–575.
45. *Иванов А.А., Воронова М.Л.* Галогенные формации (минеральный состав, типы и условия образования; методы поисков и разведка месторождений минеральных солей). М.: Недра, 1972. 328 с.
46. *Карпов Г.А., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Чернятьева А.П., Аникин Л.П., Москалёва С.В., Филатов С.К.* Оксисульфаты меди, натрия и калия на лавовых потоках



трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг // Вулканология и сейсмология. 2013. № 6. С. 22–30.

47. *Клещев А.А.* Фазовые и структурные превращения высокомагнезиального оливина при низкотемпературном окислении. Автореф. дисс. ... к. г.-м. н. М., 1998. 26 с.

48. *Конев А.А., Лебедева В.С., Кашаев А.А., Ущановская З.Ф.* Азопроит – новый минерал из группы людвигита // Записки ВМО. 1970. Т. 99. Вып. 2. С. 225–231.

49. *Кононова Г.Н., Гончар С.В., Дара О.М., Колотыркин П.Я.* Фазовые превращения железо-магниевого боратов при термической обработке // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32. Вып. 8. С. 1986–1990.

50. *Коржинский Д.С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири / Труды Института геологических наук. 1944. Вып. 61. 112 с.

51. *Коржинский Д.С.* Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья / Труды Института геологических наук. 1947. Вып. 29. 170 с.

52. *Коржинский Д.С.* Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов / Магматизм и связь с ним полезных ископаемых: труды 2-го Всесоюзного петрографического совещания. 1960. С. 21–30.

53. *Коробцова М.С.* Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья / Вопросы минералогии осадочных образований. 1955. Вып. 2. С. 3–137.

54. *Кошлякова Н.Н.* Кристаллохимия и особенности минералогии эксгальционных арсенатов и ванадатов. Дис. ... к. г.-м. н. Москва, 2019. 168 с.

55. *Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Зубкова Н.В., Агаханов А.А., Турчкова А.Г., Карташов П.М., Сидоров Е.Г., Пуцаровский Д.Ю.* Новый твердый раствор со структурой граната: изоморфный ряд берцелиит-шеферит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик, Камчатка // Записки РМО. 2020. Т. 49. № 6. С. 69–84.

56. *Кравчук Т.А., Некрасов И.Я., Григорьев А.П.* Условия образования минералов людвигит-вонсенитового ряда по экспериментальным данным // Записки ВМО. 1966. Т. 95. Вып. 3. С. 272–286.

57. *Ладыгин В.М., Фролова Ю.В., Рычагов С.Н.* Преобразование эффузивных пород под действием кислотного выщелачивания поверхностными термальными водами (геотермальная система Баранского, о-в Итуруп) // Вулканология и сейсмология. 2014. № 1. С. 20–37.

58. *Латуш Л.Т., Рабкин Л.М., Торгашев В.И., Шувалов Л.А., Брезжина Б.* Спектры комбинационного рассеяния и фазовые переходы в кристаллах типа лангбейнита // Известия АН СССР. Серия физическая. 1983. Т. 47. № 3. С. 476–484.

59. *Малик Н.А., Зеленский М.Е., Округин В.М.* Температура и состав газа фумарол вулкана Авачинский (Камчатка) в 2013–2016 гг. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2017. Вып. 33. № 1. С. 21–33.

60. *Малинко С.В., Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю., Лисицын А.Е., Руднев В.В., Юркина К.В.* Железистый варвикит из месторождения Таёжное (Южная Якутия) // Записки ВМО. 1986. Т. 115. Вып. 6. С. 717–723.

61. *Мартынов К.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р., Тананаев И.Г.* Синтез и исследование химической устойчивости и прочности фосфатов циркония со структурой лангбейнита с имитаторами ВАО // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43. Вып. 1. С. 106–115.
62. *Метасоматизм и метасоматические горные породы / под ред. Жарикова В.А., Русинова В.Л.* М.: Научный мир, 1998. 492 с.
63. *Мионов Н.Л., Портнягин М.В.* Связь окислительно-восстановительных условий плавления мантии и содержаний меди и серы в первичных магмах на примере Толбачинского дола и хребта Хуан де Фука (Тихий океан) // *Петрология*. 2018. Т. 26. № 2. С. 140–162.
64. *Набоко С.И.* Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. Тр. Лаб. вулканологии. 1959. Вып. 16. 300 с.
65. *Набоко С.И., Карпов Г.А., Розникова Л.П.* Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование / Паужетские термальные воды на Камчатке. М.: Наука. 1965. С. 76–118.
66. *Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 165 с.
67. *Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Реликты постэруптивной деятельности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка // *Вулканология и сейсмология*. 1992. № 5–6. С. 66–86.
68. *Нгуен Т. Ч., Лобанова В.В., Франк-Каменецкий В.А.* Первая находка вантгоффита в соляных отложениях Восточного Предкарпатья // *Записки ВМО*. 1973. Т. 102. №. 2. С. 192–193.
69. *Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А., Бровкин А.А., Диман Е.Н., Новгородов П.Г., Сукнев В.С., Никишова Л.В.* Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, 1970. 288 с.
70. *Ойдуп Ч.К., Кудрявцева А.И.* О находке флюоборита в ультрабазитах Новоакхемского массива (Западная Тува) / Вопросы петрологии, минералогии, геохимии и геологии офиолитов. Новосибирск: Институт геологии СО РАН. 1999. С. 146–149.
71. *Округин В.М., Малик Н.А., Москалева С.В., Плутахина Е.Ю., Чубаров М.В., Козлов В.В.* Новые данные о минералах в продуктах fumarольной деятельности Авачинского вулкана (2013-2014 гг.) / *Вулканизм и связанные с ним процессы: материалы конференции, посвященной Дню вулканолога*. Изд-во ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский. 2015. С. 253–260.
72. *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.* Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // *Геология и геофизика*. 2020. Т. 61. №. 5–6. С. 826–843.
73. *Перцев Н.Н.* Парагенезисы борных минералов магнезиальных скарнов. М.: Наука. 1971. 193 с.
74. *Плечов П.Ю., Щербаков В.Д., Некрылов Н.А.* Экстремально магнезиальный оливин в магматических породах // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59. № 12. С. 2129–2147.

75. *Попова В.И., Попов В.А., Рудашевский Н.С.* Набокоит  $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$  и атласовит  $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{V}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$  – новые минералы вулканических эксгальций // Записки ВМО. 1987. Т. 116. № 3. С. 358–367.
76. *Попова В.И., Попов В.А.* Кристалломорфология некоторых эксгальционных минералов Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Уральский минералогический сборник. 1995. № 5. С. 235–245.
77. *Руднев В.В., Кривоконев Г.К., Малинко С.В., Лисицын А.Е.* Новые данные об юаньфулите из Южной Якутии и изоморфизм в ортоборатах ряда варвикит-юаньфулит // Записки ВМО. 2000. Т. 129. Вып. 3. С. 86–98.
78. *Руднев В.В., Чуканов Н.В., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А.* Гидроксилборит,  $\text{Mg}_3[\text{VO}_3](\text{OH})_3$  – новый минерал и изоморфный ряд флюоборит-гидроксилборит // Записки РМО. 2007. Т. 136. № 1. С. 69–82.
79. *Русинов В.Л.* Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, 1989. 213 с.
80. *Савельев Д.П.* О продолжении трещинного Толбачинского извержения в феврале-марте 2013 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. Современные геологические процессы. 2013. № 1. Вып. 21. С. 7–8.
81. *Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г.* Касситерит из fumarольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. 2019. Т. 53. Вып. 3. С. 60 – 70.
82. *Сандалов Ф.Д.* Простые оксиды из fumarол вулкана Толбачик (Камчатка): новые данные. Магистерская работа. М.: МГУ, 2020. 78 с.
83. *Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Япаскурт 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 fumarол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // Записки РМО. 2020. Т. 149. №. 2. С. 22–41.
84. *Сандалов Ф.Д., Щипалкина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г.* Кристобалит и тридимит из отложений fumarолы Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка) // Вестник Московского университета. Сер. 4: Геология. 2021. Т.2. С. 87 – 96.
85. *Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П., Филатов С.К., Ананьев В.В.* Аларсит  $\text{AlAsO}_4$  – новый минерал вулканических эксгальций // ДАН. 1994. Т. 338. № 4. С. 501–505.
86. *Сендеров Э.Э.* Процессы упорядочения каркасных силикатов. М.: Наука, 1990. 205 с.
87. *Серафимова Е.К.* Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М., Наука, 1979, 168 с.
88. *Серафимова Е.К.* Минеральные парагенезисы вулканических возгонов / Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Ч. I. Владивосток, ДВО АН СССР, 1992. С. 31–52.

89. *Серафимова Е.К., Сергеева С.В., Соловьева Н.А.* Постэруптивная активность на Северном прорыве Большого трещинного Толбачинского извержения через 10 лет после его образования // *Вулканология и сейсмология*. 1988. № 5. С.42–52.
90. *Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф., Сулимова Н.В.* Минералы меди и свинца древних фумарольных полей горы 1004 (Камчатка) // *Вулканология и сейсмология*. 1994. № 3. С. 35–49.
91. *Серафимова Е.К.* Фториды в постэруптивном процессе на вулканах Камчатки // *Вулканология и сейсмология*. 1996. № 5. С. 63–98.
92. *Сокол Э.В., Калугин В.М., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В.* Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2005. 251 с.
93. *Старова Г.Л., Вергасова Л.П., Филатов С.К., Бритвин С.Н., Ананьев В.В.* Ламмерит-β  $Cu_3(AsO_4)_2$  – новый минерал фумарол Большого трещинного Толбачинского извержения) // *Записки РМО*. 2011. № 5. С. 46–52.
94. Толбачинское трещинное извержение 2012 – 2013 гг. (ТТИ-50) / под ред. Е.И. Гордеева. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2017. 421 с.
95. *Толканов О.А., Чернобровин В.П., Муфтахов В.А., Хворов П.В., Речкалова А.В.* Хромсодержащий людвигит хромовых руд Волчьегогорского месторождения – первая находка в России // *Уральский геологический журнал*. 2000. № 4(16). С. 155–161.
96. *Федотов С.А., Жаринов Н.А., Гондарева Л.Н.* Магматическая система Ключевской группы вулканов // *Вулканология и сейсмология*. 2010. № 2. С. 3–35.
97. *Филатов С.К., Вергасова Л.П.* Процессы распада и гомогенизации двойных солей NaCl-KCl из инкрустаций фумарол, по данным терморентгенографии // *Вулканология и сейсмология*. 2002. № 5. С. 25–31.
98. *Флеров Г.Б., Богоявленская Г.Е.* Геолого-петрохимические особенности вулканизма Толбачинской региональной зоны шлаковых конусов. В кн. Геологические и геофизические данные о Большом трещинном Толбачинском извержении 1975 – 76 гг. М.: Наука, 1978. С. 64–73.
99. *Флеров Г.Б., Ананьев В.В., Пономарев Г.П.* Петрогенезис пород вулканов Острога и Плоского Толбачиков и соотношение вулканических проявлений базальтовой и трахибазальтовой магм на территории Толбачинского Дола (Камчатка) // *Вулканология и сейсмология*. 2015. № 3. С. 15–35.
100. *Хисина Н.Р., Храмов Д.А., Клещев А.А., Сафрошкин В.Ю.* Кинетика окисления оливина  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$  при 700°C // *Доклады АН*. 1993. Т. 333. № 4. С.498–502.
101. *Ходькова С.В.* Лангбейнит Предкарпатья и его парагенезисы (на примере Стебникского месторождения) // *Литология и полезные ископаемые*. 1968. № 6. С. 73–85.
102. *Цветков А.И.* Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов / *Труды Института геологических наук*. 1951. Вып. 138. № 41. 108 с.
103. *Чаплыгин И.В.* Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый. Дисс. ... канд. г.-м. н. М., ИГЕМ РАН, 2009. 186 с.
104. *Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Щербакова Е.П., Михаль Т.А., Дерябина Т.Н.* Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна / *Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала*. Свердловск. 1988. С 5–31.

105. *Чесноков Б. В., Бушмакин А. Ф.* Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минералогический сборник. Миасс. 1995. № 5. С. 3–22.
106. *Чесноков Б.В., Щербакова Е.П.* Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
107. *Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И.* Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый, о. Итуруп, Курильские о-ва // Геохимия. 2000. № 5. С. 485–501.
108. *Шевко А.Я., Калугин В.М., Гора М.П., Карманов Н.С.* Первая находка оксиборатов в породах интрузии Норильск-1 (Северо-запад Сибирской платформы) // Доклады АН. Науки о Земле. 2019. Т. 488. № 2. С. 189–192.
109. *Щербакова Е.П., Баженова Л.Ф.* Ефремовит  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  – аммониевый аналог лангбейнита – новый минерал // Записки ВМО. 1989. Т. 118. № 3. С. 84–86.
110. *Щипалкина Н.В.* Силикаты эксгаляционного происхождения и их синтетические аналоги: химический состав, кристаллохимия, генетические особенности. Дисс. канд. х. н. Москва, МГУ, 2020. 213 с.
111. *Юргенсон Г.А., Сухарев Б.П.* Условия локализации и минеральная зональность лазуриносных тел Бадахшана // Записки ВМО. 1984. Т. 113. № 4. С. 498–505.
112. *Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю., Малинко С.В.* Об особенностях катионного распределения в кристаллической структуре железистого варвикита // Кристаллография. 1988. Т. 3. № 2. С. 349–352.
113. *Янсон С.Ю., Пономарева Н.И.* Физико-химические условия формирования лазуриновых метасоматитов // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2001. Сер. 7. № 3. С. 68–71.
114. *Abrahams S.C., Bernstein J.L.* Piezoelectric langbeinite-type  $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ . Room-temperature crystal structure and ferroelastic transformation // The Journal of Chemical Physics. 1977. V. 67. P. 2146–2150.
115. *Abrahams S.C., Lissalde F., Bernstein J.L.* Piezoelectric langbeinite-type  $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$  at four temperatures below and one above the 432°C ferroelastic-paraelastic transition // The Journal of Chemical Physics. 1978. V. 68. P. 1926–1933.
116. *Adams P.M., Lynch D.K., Buckland K.N., Johnson P.D., Tratt D.M.* Sulfate mineralogy of fumaroles in the Salton Sea Geothermal Field, Imperial County, California // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2017. V. 347. P. 15–43.
117. *Africano F., Bernard A.* Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2000. V. 97. P. 475–495.
118. *Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F.* Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano // Earth Planets Space. 2002. V. 54. P. 275–286.
119. *Africano F., Bernard A., Korzhinsky M.* High temperature volcanic gas geochemistry (major and minor elements) at Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuril arc, Russia // Vulcanica. 2003. V. 1. P. 87–94.

120. *Aguilera F., Layana S., Rodrigues-Dias A., Conzalez C., Corte J., Inostroza M.* Hydrothermal alteration, fumarole deposits and fluids from Lastarria Volcanic Complex: a multidisciplinary study // *Andean Geology*. 2016. V. 42(3). P. 166–196.
121. *Allen E.T., Zies E.G.* A chemical study of fumaroles of the Katmai region / National Geographic Society, Contributed Technical Papers, Katmai Series, 1923. V. 2. P. 75–155.
122. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C.* Handbook of Mineralogy. Borates, Carbonates, Sulfates, volume 5. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, USA, 2003.
123. *Appel P.W.U.* Al-rich warwickite from Inglefield Land, North-West Greenland // *Mineralogical Magazine*. 1997. V. 61. P. 693–698.
124. *Appel P.W.U., Bigi S., Brigatti M.F.* Crystal structure and chemistry of yuanduliite and its relationships with warwickite // *European Journal of Mineralogy*. 1999. V. 11. P. 483–491.
125. *Appel P.W.U., Brigatti M.F.* Ludwigite from Central Sweden: New data and crystal structure // *Mineralogical Magazine*. 1999. V. 63. P. 511–518.
126. *Babel M., Schreiber B.C.* Geochemistry of evaporates and evolution of seawater. In book: *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed., v. 9. Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. 2014. P. 483–560.
127. *Bachechi F., Federico M., Fornaseri M.* La ludwigite e i minerali che l'accompagnano nelle geodi delle "pozzolane nere" di Corcolle (Tivoli, Colli Albani) // *Periodico di Mineralogia*. 1966. V. 35 (3). P. 975–1006.
128. *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) // *Minerals*. 2019. V. 9(12). Paper 730.
129. *Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P.* Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In K. Nemeth (Ed.), *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology*, 2016, pp. 267–322.
130. *Balić-Žunić T., Pamato M.G., Nestola F.* Redetermination and new description of the crystal structure of vanthoffite,  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$  // *Acta Crystallographica*. 2020. E 76. P. 785–789.
131. *Banfield J.F., Veblen D.R., Jones F.* Transmission electron microscopy of subsolidus oxidation and weathering of olivine // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1990. V. 106. P. 110–123.
132. *Banfield J.F., Dyar M.D., McGuire A.V.* The defect microstructure of oxidized mantle olivine from Dish Hill, California // *American Mineralogist*. 1992. V. 77. P. 977–986.
133. *Bauer L.H., Berman H.* Mooreite, a new mineral, and fluorborite from Sterling Hill, N.J. // *American Mineralogist*. 1929. V. 14(5). P. 165–172.
134. *Bellanca A.* Sulla simmetria della manganolangbeinite. *Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Serie VIII*, 1947. V.2. P. 451–455.
135. *Belousov A., Belousova M., Edwards B., Volynets A., Melnikov D.* Overview of the precursors and dynamics of the 2012–13 basaltic fissure eruption of Tolbachik volcano, Kavchatka, Russia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2015. V. 307. P. 22–37.

136. *Bernard A., Le Guern F.* Condensation of volatile elements in high temperature gases of Mt. St. Helens // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1986. V. 28. P. 91–105.
137. *Bertaut E.F., Bochirol L., Blum P.* Synthèse et groupes d'espace des boroferrites // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1950. V. 230 (8). P. 764–765.
138. *Bigi S., Brigatti M.F., Capedri S.* Crystal chemistry of Fe- and Cr-rich warwickite // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. P. 1380–1388.
139. *Bilohuščin V., Uher P., Koděra P., Miloská S., Mikuš T., Bačík P.* Evolution of borate minerals from contact metamorphic to hydrothermal stages: Ludwigite-group minerals and szaibélyite from Vysoká – Zlatno skarn, Slovakia // *Mineralogy and Petrology*. 2017. V. 111. P. 643–658.
140. *Birnie R.W., Hughes J.M.* Stoiberite,  $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ , a new copper vanadate from Izalco volcano, El Salvador, Central America // *American Mineralogist*. 1979. V. 64 (9–10). P. 941–944.
141. *Birnie R.W., Hughes J.M.* Ziesite,  $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ , a new copper vanadate and fumarole temperature indicator // *American Mineralogist*. 1980. V. 65 (11–12). P. 1146–1149.
142. *Blaß G., Kruijen F.* Die Mineralogischen Neuigkeiten aus der Vulkaneifel // *Mineralien-Welt*. 2013. No 24 (3). P. 33–41.
143. *Bloise A., Barrese E.* Synthesis of isomorphic vonsenite-ludwigite series // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 2009. V. 186(3). P. 345–350.
144. *Blondes M.S., Brandon M.T., Reiners P.W., Page F.Z., Kita N.T.* Generation of forsterite olivine ( $\text{Fo}_{99.8}$ ) by subsolidus oxidation in basaltic flows // *Journal of Petrology*. 2012. V. 53(5). P. 971–984.
145. *Bonazzi P., Menchetti S.* Contribution to the crystal chemistry of the minerals of the ludwigite-vonsenite series // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 1989. No. 2. P. 69–83.
146. *Brisi C., Eitel W.* Identity of nocerite and fluoborite // *American Mineralogist*. 1957. V. 42 (3/4). P. 288–293.
147. *Brown W.L., Parsons I.* Alkali feldspars: ordering rates, phase transformations and behavior diagrams for igneous rocks // *Mineralogical Magazine*. 1989. V. 53. P. 25–42.
148. *Brown R.G., Ross S.D.* Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions-V. The infra-red spectra of langbeinites // *Spectrochimica Acta*. 1970. V. 26. P. 1149–1153.
149. *Burrigato F.* Ritrovamento di breislakite in bombe vulcaniche da una cava di pozzolana near del Volcano Laziale. Brevi notizie di mineralogica Italiana // *Periodico di Mineralogica*. 1963. V. 32. P. 625–632.
150. *Caliro S., Chiodini G., Aviro R., Minopoli C., Bocchino B.* Long time-series of chemical and isotopic compositions of Vesuvius fumaroles: Evidence for deep and shallow processes // *Annales Geophysicae*. 2011. V. 54. P. 137–149.
151. *Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C.M., Russo M.* Vulcano: Tre Secoli di Mineralogia. Associazione Micro-mineralogica Italiana, Cremona, 2011, 344 pp.
152. *Cámara F., Ottolini L.* New data on the crystal-chemistry of fluoborite, by means of SREF, SIMS and EMP analysis // *American Mineralogist*. 2000. V. 85 (1). P. 103–107.

153. *Caponera I., Fiori S., Pucci R.* Fluoborite, piombo nativo, richterite ed altri interessanti ritrovamenti nei Colli Albani // Gruppo Mineralogico Romano. 2003. V. 1–2. P. 3–13.
154. *Champness P.E., Gay P.* Oxidation of olivines // *Nature*. 1968. V. 218. P. 157–158.
155. *Champness P.E.* Nucleation and growth of iron oxides in olivines,  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  // *Mineralogical Magazine*. 1970. Vol. 37(291). P. 790–800.
156. *Chaplygin I.V., Lavrushin V.Y., Dubinina E.O., Bychkova Y.V., Inguaggiato S., Yudovskaya M.A.* Geochemistry of volcanic gas at the 2012-13 New Tolbachik eruption, Kamchatka // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2016. V. 33. P. 186–193.
157. *Chaplygin I.V., Yudovskaya M.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Vigasina M.F., Puscharovsky D.Yu., Belakovskiy D.I., Griboedova I.G., Kononkova N.N., Rassulov V.A.* Marinaite, IMA 2016-021. CNMNC Newsletter No 32. *Mineralogical Magazine*. 2016. V. 80. P. 917.
158. *Chiodini G., Marini L., Russo M.* Geochemical evidence for the existence of high temperature hydrothermal brines at Vesuvio volcano, Italy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001. V. 65. P. 21–29.
159. *Ciriotti M.E., Cámara F., Grew E., Sicurella G., Cadoni M., Bittarello E.* Primo ritrovamento di boroferrite italiana: yuandulite di Biancavilla // *Micro*. 2016. V.14 (2). P. 85–96.
160. *Cortés J.A., Wilson M., Condliffe E., Francalanci L.* The occurrence of forsterite and highly oxidizing conditions in basaltic lavas from Stromboli volcano, Italy // *Journal of Petrology*. 2006. Vol. 47. P. 1345–1373.
161. *Dunn P.J., Peacor D.R., Simmons W.B., Newbury D.* Fredrikssonite, a new member of the pinakolite group, from Långban, Sweden // *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*. 1983. V. 105. P. 335–340.
162. *De Faria D.L.A., Venâncio Silva S., De Oliveira M.T.* Raman microspectroscopy of some iron oxides and hydroxides // *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997. V. 28. P. 273–278.
163. *Del Moro S., Renzulli A., Landi P., La Felice S., Rosi M.* Unusual lapilli tuff ejecta erupted at Stromboli during the 15 March 2017 explosion shed light on the nature and thermal state of rocks forming the crater system of the volcano // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2013. V. 254. P. 37–52.
164. *Devarajan V., Salje E.* Phase transition in  $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ : investigation of non-linear dependence of spontaneous strain and morphic birefringence on order parameter as determined from excess entropy measurements // *The Journal of Physical Chemistry*. 1984. V. 17. P. 5525–5537.
165. *Deville S.-C. C.* Observations sur la nature et la distribution des fumarolles dans l'éruption du Vesuve du 1. du 1855. Mallet-Bachier imprimeur-libraire, Paris. 1855. P. 1–55.
166. *De Waal S.A., Viljoen E.A., Calk L.C.* Nickel minerals from Barberton, South Africa: VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite // *Transactions of the Geological Society of South Africa*. 1974. V. 77. P. 375–375.
167. *Di Renzo V., Di Vito M.A., Arienzo I., Carandente A., Civetta L., D'Antonio M., Giordano F., Orsi G., Tonarini S.* Magmatic history of Somma-Vesuvius on the basis of new geochemical and isotopic data from a deep borehole // *Journal of Petrology*. 2007. V. 48(4). P. 753–784.



168. *Eakle A.S.* Vonsenite. A preliminary note on a new mineral // *American Mineralogist*. 1920. V. 5. P. 141–143.
169. *Einaudi M.T., Hedequist J.W., Inan E.E.* Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems from porphyry to epithermal environments / *Society of Economic Geologist, Special Publication No 10*. 2003. P. 285–313.
170. *Ejima T., Akasaka T., Nagao T., Onfuji H.* Oxidation state of Fe in olivine in andesitic scoria from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan // *Journal of Mineralogical and Petrological Science*. 2012. V. 107. P. 215 – 225.
171. *Enholm Z.* Mineral chemistry and paragenesis of oxyborates in metamorphosed Fe-Mn oxide deposits. Uppsala University, Sweden. 2016. 98 p.
172. *Faryad S.W.* Metamorphic evolution of the Precambrian South Badakhshan block, based on mineral reactions in metapelites and metabasites associated with white schists from Sare Sang (western Hindu Kush, Afganistan) // *Precambrian Research*. 1999. V. 98 (3–4). P. 223–241.
173. *Faure F., Trolliard G., Montel J.-M., Nicollet C.* Nano-petrographic investigation of a mafic xenolith (maar de Beaunit, Massif Central, France) // *European Journal of Mineralogy*. 2001. V. 13. P. 27–40.
174. *Federico M.* Vonsenite nell Piperno di Pianura (Campi Flegrei, Napoli) // *Periodico di Mineralogica*. 1969. V. 38 (1). P. 81–85.
175. *Felder R.M., Rousseau R.W.* Elementary principles of chemical processes. New York: Wiley, 1986. 670 p.
176. *Filatov S.K., Vergasova L.P., Gorskaya M.G., Krivovichev S.V., Ananiev V.V.* Bradaczekite,  $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *The Canadian Mineralogist*. 2001. V. 39. P. 1115–1119.
177. *Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprykina O.Y., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B.* Belomarinaite  $\text{KNa}(\text{SO}_4)$ : A new sulfate from 2012–2013 Tolbachik Fissure eruption Kamchatka peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2019. V. 83 (2). P. 569–575.
178. *Fischer W., Hellner E.* Ueber die struktur des vanthoffits // *Acta Crystallographica*. 1964. V. 17. P. 1613.
179. *Fischer T.P., Ramirez C., Mora-Amador R.A., Hilton D.R., Barnes J.D., Sharp Z.D., Le Bran M., Barry P.H., De Moor J.M., Füre E., Shaw A.M.* Temporal variations in fumarole gas chemistry at Poás volcano, Costa Rica // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2015. V. 294. P.56–70.
180. *Flamini A.* Sulla composizione chimica della nocerite // *Periodica di Mineralogia*. 1966. V. 35 (1). P. 205–222.
181. *Flamini A., Graziani G., Pagliuca G.* Synthesis of the fluorine end member of the fluoborite series // *American Mineralogist*. 1979. V. 64 (2). P. 229–231.
182. *Galuskin E.V., Galuskina I.O., Gfeller F., Krüger B., Kusz J., Vapnik Y., Dulski M., Dzierżanowski P.* Silicocarnotite,  $\text{Ca}_5[(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)](\text{PO}_4)$ , a new „old” mineral from the Negev Desert, Israel, and the ternesite–silicocarnotite solid solution: indicators of high-temperature alteration of pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex, Southern Levant // *European Journal of Mineralogy*. 2016. V. 28. P. 105–123.

183. *Galuskina I.O., Vapnik Y., Lazic B., Armbruster T., Murashko M., Galuskin E.V.* Harmunite  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ : A new mineral from the Jabel Harmun, West Bank, Palestinian Autonomy, Israel // *American Mineralogist*. 2014. V. 99. P. 965–975.
184. *Ganino C., Libourel G., Bernard A.* Fumarolic incrustations at Kudryavy volcano as a guideline for high-temperature ( $>850^\circ\text{C}$ ) extinct hydrothermal systems // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2019. V. 376. P. 75–85.
185. *Garavelli A., Laviano R., Vurro F.* Sublimate deposition from hydrothermal fluid at the Fossa crater – Vulcano, Italy // *European Journal of Mineralogy*. 1997. V. 9. P. 423–432.
186. *Garcia M.O., Pietruszka A.J., Rhodes J.M., Swanson K.* Magmatic processes during the prolonged Pu’u O’o eruption of Kilauea volcano, Hawaii // *Journal of Petrology*. 2000. V. 41(7). P. 967–990.
187. *Gattow G., Zemann J.* Über Doppelsulfate vom Langbeinit-Typ,  $\text{A}^+\text{B}^{2+}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie*. 1958. V. 293. P. 233–240.
188. *Geijer P.* Norbergite and fluoborite, two new minerals from the Norberg mining district // *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1926. V. 48. P. 84–85.
189. *Giggenbach W.F.* Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zeland // *Applied Geochemistry*. 1987. V. 2. P. 143–161.
190. *Good A.D.T.* Oxidation of natural olivines // *Nature*. 1974. V. 248. P. 500–501.
191. *Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Avdontseva E.Y., Moskaleva S.V., Karpov G.A., Filatov S.K.* Bubnovaite,  $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ , a new mineral species with modular structure from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *European Journal of Mineralogy*. 2016. V. 38 (3). P. 677–686.
192. *Gualteri A.F., Gemmi M., Dapiaggi M.* Phase transformation and reaction kinetics during the temperature induced oxidation of natural olivine // *American Mineralogist*. 2003. V. 88. P. 156-1574.
193. *Guelylah A., Madariaga G., Morgenroth W., Aroyo M.I., Breczewski T., Bocanegra E.H.* X-ray structure determination of the monoclinic (121 K) and orthorhombic (85 K) phases of langbeinite-type dithallium dicadmium sulfate // *Acta Crystallographica, Section B*. 2001. B56. P. 921–935.
194. *Haggerty S.E., Baker I.* The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. Part I: high-temperature alteration // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1967. V. 16. P. 233-257.
195. *Hanesch M.* Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications environmental magnetic studies // *Geophysical Journal International*. 2009.V. 177. P. 941–948.
196. *Hanson S.L., Falster A.U., Simmons W.B.* Mineralogy of fumarole deposits at Sunset Crater Volcano National Monument, Northern Arizona // *Rocks & Minerals*. 2008. V. 83. P. 534–544.
197. *Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D.* The crystal chemistry of boron / Boron: mineralogy, petrology and geochemistry, *Reviews in Mineralogy*. Mineral Society of America, 1996. V. 33. P. 41–115.

198. *Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A.* The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanism // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 316–328.
199. *Hikita T., Sato S., Ikeda T.* Phase transitions in some langbeinite-type compounds // *Journal of Physical Society of Japan*. 1977. V. 42. P. 1656–1659.
200. *Holstam D.* Crystal chemistry of a manganian ludwigite // *Neus Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 2001. No. 11. P. 520–528.
201. *Huang Z., Wang P.* Yuanfuliite – a new borate mineral // *Acta Petrologica Mineralogica*. 1994. V.13 (4). P. 328–334.
202. *Huang Z., Wang P., Ma Z.* Mineralogical new materials and crystal structure of yuanfuliite // *Journal of Changchun Univ. Earth Sci*. 1996. V. 26(1). P. 17–23.
203. *Hughes J.M., Finger L.W.* Bannermanite, a new sodium-potassium vanadate isostructural with  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_6\text{O}_{15}$  // *American Mineralogist*. 1983a. V. 65(5–6). P. 634–642.
204. *Hughes J.M., Finger L.W.* The crystal chemistry of shcherbinaite, naturally occurring  $\text{V}_2\text{O}_5$ . *American Mineralogist*. 1983b. V. 68(11–12). P. 1220–1222.
205. *Hughes J.M., Hadidiacos C.G.* Fingerite,  $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ , a new vanadium sublimate from Izalco crater, El Salvador: descriptive mineralogy // *American Mineralogist*. 1985. V. 70(1–2). P. 193–196.
206. *Hughes J.M., Stoiber R.E.* Vanadium sublimates from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1985. V. 24(3–4). P. 283–291.
207. *Hughes J.M., Starkey S.J., Malinconico M.L., Malinconico L.L.* Lyonsite,  $\text{Cu}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{VO}_4)_6$ , a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: Descriptive mineralogy and crystal structure // *American Mineralogist*. 1987a. V. 72(9–10). P. 1000–1005.
208. *Hughes J.M., Christian B.S., Finger L.W., Malinconico L.L.* Mcbirneyite,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ , a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco Volcano, El Salvador // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1987b. V. 33(1–3). P. 183–190.
209. *Hughes J.M., Drexler J.W., Campana C.F., Malinconico M.L.* Howardevansite,  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ , a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: Descriptive mineralogy and crystal structure // *American Mineralogist*. 1988. V. 73(1–2). P. 181–186.
210. *Iishi K., Okamoto K., Kadomi M.* Formation of laihunite from Fe-(Mg,Co,Mn,Ca) olivines // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 1989. V. 8. P. 345–356.
211. *Irwin M.B., Peterson R.C.* The crystal structure of ludwigite // *The Canadian Mineralogist*. 1999. V. 37. P. 939–943.
212. *Jakobsson S.P., Jonsson S.S., Leonardsen E.* Encrustations from lava caves in Surtsey, Iceland. A preliminary report. Surtsey Research Progress Report. 1992. V.10. P.73–78.
213. *Jakobsson S.P., Leonardsen E.S., Balić-Žunić T., Jonsson S.S.* Encrustations from three recent volcanic eruptions in Iceland: the 1963 – 1967 Surtsey, the 1973 Eldfell and the 1991 Hekla eruptions // *Fjölrit Náttúrufræðistofnunar (Special Publication of the Icelandic Institute of Natural History)*. 2008. 52. 65 p.
214. *Jan M.Q., Khan M.A.* Petrology of gem peridot from Sapat mafic-ultramafic complex, Kohistan, NW Himalaya // *Geol. Bull. Univ. Peshawar*. 1996. V. 29. P. 17–26.

215. *Kamenetsky V.S., Belousov A., Sharygin V.V., Zhitova L.M., Ehrig K., Zelenski M.E., Chaplygin I., Yudovskaya M.A., Nesterenko P.N., Zakharov S.M.* High-temperature gold-copper extraction with chloride flux in lava tubes of Tolbachik volcano (Kamchatka) // *Terra Nova*. 2019. V. 31. P. 511–517.
216. *Kasatkin A.V., Plášil J., Škoda R., Campostrini I., Chukanov N.V., Agakhanov A.A., Karpenko V.Y., Belakovskiy D.I.* Ferrofremovite,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , a new mineral from Solfatara di Pozzuoli, Campania, Italy // *Canadian Mineralogist*. 2021. V. 59(1). P. 59–68.
217. *Keith T.E., Casadevall T.J., Johnston D.A.* Fumarole encrustations: occurrence, mineralogy and chemistry // *Geol. Surv. Prof. Paper*. 1981. 239–250.
218. *Khisina N.R., Khramov D.A., Kleschev A.A., Langer K.* Laihunitization as a mechanism of olivine oxidation // *European Journal of Mineralogy*. 1998. V. 10. P. 229–238.
219. *Khisina N.R., Langer K., Andrut M., Ukhanov V., Wirth R.* Nano-scale microstructure of  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{OH}^-$ -bearing crystalline inclusions in experimentally oxidized olivine from a mantle nodule // *Mineralogical Magazine*. 2000. V. 64. P. 319–335.
220. *Kitamura M., Shen B., Banno S., Morimoto N.* Fine textures of laihunite, a nonstoichiometric distorted olivine-type mineral // *Mineralogical Magazine*. 1984. V. 69. P. 154–160.
221. *Knafelc J., Filiberto J., Ferré E.C., Conder J.A., Costello L., Crandall J.R., Dyar M.D., Fredman S.A., Hummer D.R., Schwenger S.P.* The effect of oxidation on the mineralogy and magnetic properties of olivine // *American Mineralogist*. 2019. V. 104. P. 694–702.
222. *Kodosky L., Keskinen M.* Fumarole distribution, morphology and encrustation mineralogy associated with the 1986 eruptive deposits of Mount St. Augustine, Alaska // *Bull. Vulcanology*. 1990. V. 52. P. 175–182.
223. *Kohlstedt D.L., Goetze C., Durham W.B., Sande J.V.* New technique for decorating dislocations in olivine // *Science*. 1976. V. 191. P. 1045–1046.
224. *Kolesov B.A., Geiger C.A.* Raman spectroscopic study of Fe-Mg olivine // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2004. V. 31. P. 142–154.
225. *Kondoh S., Kitamura M., Morimoto N.* Synthetic laihunite ( $v_x\text{Fe}^{2+}_{2-3x}\text{Fe}^{3+}_{2x}\text{SiO}_4$ ), an oxidation product of olivine // *American Mineralogist*. 1985. V. 70. P. 737–746.
226. *Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Bulgakov R.F., Shmulovich K.I.* Condensate composition and native metals in sublimates of high-temperature gas streams of Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuriles // *Geochemistry International*. 1996. V. 34. P. 1057–1064.
227. *Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Sidorov E.G.* Crystal chemistry of johillerite // *The Canadian Mineralogy*. 2018. V. 56. P. 189–201.
228. *Košek F., Culka J., Jehlička A.* Raman spectroscopic study of six synthetic anhydrous sulfates relevant to the mineralogy of fumaroles // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2018. DOI: 10.1002/jrs.5363.
229. *Kubierschky K.* Über ein eigenthümliches Salzvorkommen im sogenannten Magdeburg-Halberstädter Becken / *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften*, Berlin. 1902. P. 404–413.
230. *Kwak T.A.P., Nicholson M.* Szaibelyite and fluoborite from the St. Dizier Sn-borate skarn deposit, NW Tasmania, Australia // *Mineralogical Magazine*. 1988. V. 52. P. 713–716.

231. *Lacalamita M., Balassone G., Schingaro E., Mesto E., Mormone A., Piochi M., Ventruti G., Joachimski M.* Fluorophlogopite-bearing and carbonate metamorphosed xenoliths from the Campanian Ignimbrite (Fiano, southern Italy): crystal chemical, geochemical and volcanological insights // *Mineralogical Magazine*. 2017. V. 81(5). P. 1165–1189.
232. *Lacroix A.* Les minéraux des fumaroles de l'éruption du Vésuve en Avril 1906 // *Bull. Soc. Française Minéral. Cristallogr.*, 1907a. V. 30. P. 219–266.
233. *Lacroix A.* Étude minéralogique des produits silicatés de l'éruption du Vésuve (avril 1906). *Nouvelle Archives du Muséum, Paris*, 1907b. P. 1–172.
234. *Laihunite Research Group.* Laihunite – a new iron silicate mineral // *Geochemistry*. 1982. V. 1. P. 105–114.
235. *Lander L., Rousse G., Batuk D., Colin C., Alves C., Corte D., Tarascon J.-M.* Synthesis, structure and electrochemical properties of K-double sulfates  $K_2M_2(SO_4)_3$ , with  $M = Fe$  and  $Cu$  // *Inorganic chemistry (American Chemical Society)*. 2017. V. 56 (4). P. 2013–2021.
236. *Latush L.T., Rabkin L.M., Torgashev V.I., Shuvalov L.A., Březina B.* Raman spectra and phase transitions in some langbeinites // *Ferroelectrics*. 1983. V. 48. P. 247–258.
237. *Leite C.A.F., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Paschoal C.W.A., Ayala A.P., Guedes I.* Temperature-dependent Raman scattering study of  $Fe_3O_2BO_3$  ludwigite // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2002. V. 33. P. 1–5.
238. *Liang Y., Miranda C.R., Scandolo S.* Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from an *ab initio* parametrized polarizable force field // *Journal of Chemical Physics*. 2006. V. 125. DOI: 10.1063/1.2390709.
239. *Ling Z., Wang A.* Spatial distribution of secondary minerals in the Martian meteorite MIL 03346, 168 determined by Raman spectroscopic imaging // *Journal of Geophysical Research: Planets*. 2015. V. 120(6). P. 1141–1159.
240. *Lissalde F., Abrahams S.C., Bernstein J.L.* X-ray diffraction and dielectric temperature dependence of the  $K_2Cd_2(SO_4)_3$  paraelastic-ferroelastic phase transition // *Journal of Applied Physics*. 1979. V. 8. P. 845–851.
241. *López T., Ushakov S., Izbekov P., Tassi F., Cahill C., Neill O., Werner C.* Constraints on magma processes, subsurface conditions and total volatile flux at Bezymianny volcano in 2007–2010 from direct and remote // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2013. V. 263. P. 92–107.
242. *Luedecke O.* Ueber Langbeinit, ersten Vertreter der tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Klasse unter den Mineralen // *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie*. 1898. V. 29. P. 255–261.
243. *Luhr J.F., Carmichael I.S.E.* The Colima Volcanic Complex, Mexico // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1980. V. 71. P. 343–372.
244. *Lupulescu M.V., Ehlers A.M., Hughes J.M., Bailey D.G.* Warwickite from St. Lawrence County, New York: mineral association, chemical composition, cation ordering, and splitting of the warwickite M1 site // *The Canadian Mineralogist*. 2020. V. 58. P. 183–190.
245. *Mackwell S.I.* Oxidation kinetics of fayalite ( $Fe_2SiO_4$ ) // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1992. V. 19. P. 220–228.

246. *Marincea St.* Fluoborite in magnesian skarns from Baita Bihor (Bihor Massif, Apuseni Mountains, Romania) // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 2000. V. 8. P. 357–371.
247. *Martin A.M., Médard E., Devouard B., Keller L.P., Righter K., Devidal J.-L., Rahman Z.* Fayalite oxidation processes in obsidian cliffs rhyolite flow, Oregon // *American Mineralogist*. 2015. V. 100(5-6). P. 1153–1164.
248. *Masalehdani N.-N. M., Mees F., Dubois M.* Condensate minerals from a burning coal-waste heap in Avion, Northern France // *Canadian Mineralogist*. 2009. V. 47. P. 573–591.
249. *McKeown D.A., Bell M.I., Caracas R.* Theoretical determination of the Raman spectra of single-crystal forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) // *American Mineralogist*. 2010. V. 95. P. 980–986.
250. *Mereiter K.* Refinement of the crystal structure of langbeinite,  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1979. P. 182–188.
251. *Mitolo D., Garavelli A., Pedersen L., Balić-Žunić T., Jakobsson S.P., Vurro F.* Mineralogy of actually forming sublimates at Eldfell Volcano, Heimaey (Vestmannaeyjar archipelago), Iceland // *Plinius*. 2008. V. 34. P. 322.
252. *Moore P.B., Araki T.* Pinakiolite,  $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{O}_2[\text{BO}_3]$ ; warwickite,  $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}[\text{BO}_3]$ ; wightmanite,  $\text{Mg}_5\text{O}(\text{OH})_5[\text{BO}_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ : crystal chemistry of complex 3 Å wallpaper structures // *American Mineralogist*. 1974. V. 59(9–10). P. 985–1004.
253. *Moore P.B., Araki T.* Painite,  $\text{CaZrB}[\text{Al}_9\text{O}_{18}]$ : Its crystal structure and relation to jeremejevite,  $\text{B}_5[\square_3\text{Al}_6(\text{OH})_3\text{O}_{15}]$ , and fluoborite,  $\text{B}_3[\text{Mg}_9(\text{F},\text{OH})_9\text{O}_9]$  // *American Mineralogist*. 1976. V. 61. P. 88–94.
254. *Morey G.W., Rowe J.J., Fournier R.O.* The system  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  (langbeinite) –  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  (calcium-langbeinite) // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1964. V. 26. P. 53–58.
255. *Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, 6th edition. Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009. 419 pp.
256. *Naughton J.J., Greenberg V.A., Goguel R.* Incrustations and fumarolic condensates at Kilauea volcano, Hawaii: field, drill-hole and laboratory observations // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1976. V. 1 P. 149–165.
257. *Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Agakhanov A.A., Lukina E.A., Avdontseva E.Y., Karpov G.A.* Itelmenite,  $\text{Na}_2\text{CuMg}(\text{SO}_4)_4$ , a new anhydrous sulphate mineral from the Tolbachik volcano // *Mineralogical Magazine*. 2018. V. 82. P. 1233–1241.
258. *Nickel E.H., Grice J.D.* The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: Procedures and guidelines on mineral nomenclature, 1998 // *Canadian Mineralogist*. 1998. V. 59. P. 913–926.
259. *Nitsan U.* Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction // *Journal of Geophysical Research*. 1974. Vol. 79(5). P. 706 – 711.
260. *Norrestam R., Dahl S., Bovin J.O.* The crystal structure of magnesium-aluminium ludwigite  $\text{Mg}_{2.11}\text{Al}_{0.31}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{0.05}\text{Sb}_{0.01}\text{BO}_5$ , a combined single crystal X-ray and HREM study // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1989. V. 187. P. 201–211.
261. *Oelkrug H., Brückel T., Hohlwein D., Hoser A., Prandl W.* The magnetic structure of the langbeinite  $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1988. V. 16. P. 246–249.

262. *Okazaki H., Nakazima S., Mizuno H.* The crystal structure and the character of fluorescence in fluorescent MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub> // *Nippon Kagaku Kaishi* (The Chemical Society of Japan). 1965. V. 86. P. 1015–1018.
263. *Okrugin V., Favero M., Liu A., Etschmann B., Plutachina E., Mills S., Tomkins A.G., Lukasheva M., Kozlov V., Moskaleva S., Chubarov M., Brugger J.* Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: Nataliyamalikite, Tll, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // *American Mineralogist*. 2017. V. 102. P. 1736–1746.
264. *Óskarsson N.* The chemistry of Icelandic lava incrustations and the latest stages of degassing // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1981. V. 10. P. 93–111.
265. *Ostrooumov M., Taran. Y., Arellano-Jimenez M., Ponce A., Reyes-Gasga J.* Colimaite, K<sub>3</sub>VS<sub>4</sub> – a new potassium-vanadium sulfide mineral from the Colima volcano, State of Colima, Mexico // *Revisita Mexicana de Ciencias Geologicas*. 2009. V. 26 (3). P. 600–608.
266. *Ostrooumov M., Taran. Y.* Vanadium, V – a new native element mineral from the Colima volcano, State of Colima, Mexico, and implications for fumarole gas composition // *Mineralogical Magazine*. 2016. V. 80. P. 371–382.
267. *Ozerov A.Yu., Ariskin A.A., Bogoyavlenskaya G.E., Karpenko S.F.* Petrological-geochemical model for genetic relationships between basaltic and andesitic magmatism of Klyuchevskoi and Bezmyannyi volcanoes, Kamchatka // *Petrology*. 1997. No. 5/6. P. 550–569.
268. *Papike J.J., Keith T.E.C., Spilde M.N., Galbreath K.C., Shearer C.K., Laul J.C.* Geochemistry and mineralogy of fumarolic deposits, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska: Bulk chemical and mineralogical evolution of dacite-rich protolith // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. P. 1662–1673.
269. *Parafiniuk J., Kruszewski Ł.* Ammonium minerals from burning coal-dumps of the Upper Silesian Coal Basin (Poland) // *Geological Quarterly*. 2009. V. 53. P.341–356.
270. *Parascandola A.* I minerali del Vesuvio nella eruzione del marzo 1944 e quelli formati durante l'attuale periodo di riposo // *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 1952. V. 70. P. 513–526.
271. *Pascal M.-L., Katona L., Fonteilles M., Verkaeren J.* Relics of high-temperature clinopyroxene on the join Di-CaTs with up to 72 mol.% Ca(Al,Fe<sup>3+</sup>)AlSiO<sub>6</sub> in the scars of Ciclova and Magureaua Vatei, Carpathians, Romania // *The Canadian Mineralogist*. 2005. V. 43(3). P. 857–881.
272. *Pekov I. V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Pushcharovsky D.Yu.* Calciolangbeinite K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2012. V. 76(3). P. 673–682.
273. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, Na<sub>7</sub>(Fe<sup>3+</sup>,Mg,Cu)<sub>4</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> // *Mineralogical Magazine*. 2014a. V. 78. P. 905–917.
274. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovskiy Yu.S., Murashko M.N., Pushcharovsky D.Yu.* Koksharovite, CaMg<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, and grigorievite, Cu<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, two new howarddevansite-group minerals from volcanic exhalations // *European Journal of Mineralogy*. 2014b. V. 26. P. 667–677.

275. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* Chubarovite,  $KZn_2(BO_3)Cl_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Canadian Mineralogist*. 2015. V. 53. No. 2. P. 273–284.
276. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* Dravertite,  $CuMg(SO_4)_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *European Journal of Mineralogy*. 2017. V. 29(2). P. 323–330.
277. *Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G.* Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // *European Journal of Mineralogy*. 2018a. V. 30. P. 305–322.
278. *Pekov I.V., Siidra O.I., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Yu.S., Kartashov P.M.* Ziminaite,  $Fe^{3+}VO_4$ , a new howardevansite-group mineral from the Bezymyannyi volcano, Kamchatka, Russia // *Mineralogy and Petrology*. 2018b. V. 112. P. 371–379.
279. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu.* Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review // *Acta Crystallographica*. 2018c. B74. P. 502–518.
280. *Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Vigasina 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*. 2018d. V. 8(11), paper 498. DOI:10.3390/min8110498
281. *Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Gurzhiy V.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Vigasina M.F., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G., Giester G.* Alkali sulfates with apthitalite-like structure from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Metathenardite, a natural high-temperature modification of  $Na_2SO_4$  // *The Canadian Mineralogist*. 2019. V. 57. P. 885–901.
282. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* Rhabdoborite-(V), rhabdoborite-(Mo) and rhabdoborite-(W): a new group of borate minerals with the general formula  $Mg_{12}M^{6+}_{1/3}O_6[(BO_3)_{6-x}(PO_4)_xF_{2-x}]$  ( $M = V^{5+}, Mo^{6+}$  or  $W^{6+}$  and  $x < 1$ ) // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2020a. V. 47. No. 10. Paper 44.
283. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* Kainotropite,  $Cu_4Fe^{3+}O_2(V_2O_7)(VO_4)$ , a new mineral with a complex vanadate anion from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Canadian Mineralogist*. 2020b. V. 58. P. 155–165.
284. *Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Shelukhina Y.S., Erokhin Y.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y.* Savelievaite, IMA 2021-051. CNMNC Newsletter 63; *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. P. 912.
285. *Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Krzqtała A., Belakovskiy D.I., Galuskina, I.O., Galuskin E.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu.* Pliniusite,



$\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ , a new apatite-group mineral and the novel natural ternary solid-solution system pliniusite–svabite–fluorapatite // *American Mineralogist*. 2022a. V. 107(8). P. 1626–1634.

286. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Galuskina I.O., Kusz J., Koshlyakova N.N., Galuskin E.V., Belakovskiy D.I., Bulakh M.O., Vigasina M.F., Chukanov N.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu.* Calciolangbeinite-*O*, a natural orthorhombic modification of  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , and the langbeinite-calciolangbeinite solid-solution system // *Mineralogical Magazine*. 2022b. V. 86. P. 557–569.

287. *Putnis A.* Electron petrography of high-temperature oxidation in olivine from Rhum layered intrusion // *Mineralogical Magazine*. 1979. V. 43. P. 243–246.

288. *Ramsdell L.S.* An x-ray study of the system  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4$  // *American Mineralogist*. 1935. V. 20. P. 569–574.

289. *Rebollar C.M.* *Minerales y Minas de España. Carbonatos y Nitratos. Boratos.* Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Fundación Gómez Pardo, 2012. 711 pp.

290. *Rietmeijer F.M.* Cellular precipitates of iron oxide in olivine in a stratospheric interplanetary dust particle // *Mineralogical Magazine*. 1996. Vol. 60. P. 877 – 885.

291. *Robinson, P.D., Hughes, J.M., Malinconico, M.L.* Blossite,  $\alpha\text{-Cu}_2[\text{V}_2\text{O}_7]$ , a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador // *American Mineralogist*. 1987. V. 72 (3–4). P. 397–400.

292. *Rowe J.J., Morey G.W., Silber C.C.* The ternary system  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4$  // *Journal of Nuclear Chemistry*. 1967. V. 29 (4). P. 925–942.

293. *Russo M., Punzo I.* *I minerali del Somma-Vesuvio.* AMI, Cremona, Italy, 2004, 320 pp.

294. *Russo M.* *Minerali di formazione fumarolica della grande eruzione Vesuviana del 1906.* Napoli, 2006. 39 pp.

295. *Russo M.* Zeolites from Campi Flegrei / *Bollettino AIZ Series, Report*. 2008. Vol. 31. P. 13–23.

296. *Russo M., Campostrini I., Demartin F.* *I minerali di origine fumarolica dei Campi Flegrei: Solfatara di Pozzuoli (Napoli) e dintorni* // *Micro*. 2017. V.17. P. 122–192.

297. *Scacchi A.* Nuove specie di solfati di rame / *Atti Dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche*. 1873. V. 5. P. 22–29.

298. *Scacchi A.* Contribuzioni mineralogiche per servire alla storia dell'incendio vesuviano del mese di aprile 1872 / *Atti Dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche*. 1875. V. 6. P. 1–69.

299. *Scacchi A.* Notizie preliminari intorno ai proietti vulcanici di Nocera e Sarno / *Atti della Reale Accademia dei Lincei*. 1881. Serie 3, Transunti. V. 5. P. 270–273.

300. *Scacchi A.* Sull'euclorina, sull'eriocaleo e sul melanotallo / *Rendiconto Dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche*. 1884. V. 23. P. 158–165.

301. *Schüller W.* Mendigit und weitere Neufunde aus der Eifel // *Lapis*. 2014. No 39(12). P. 23–27.

302. *Sejkora J., Kotrlý M.* Sulfáty vysokoteplotní oxidační minerální asociace; hořící odval dolu Kateřina v Radvanicích v Čechách. *Bulletin Mineralogicko-Petrografického Oddělení Národního Muzea v Praze*. 2001. V. 9. P. 261–267.

303. *Shaller W.T., Butler B.S.* Magnesioludwigite, a new mineral // *Journal of Washington Academy of Science*. 1917. V. 7. P. 29–31.
304. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. A32. P. 751–767.
305. *Sharygin V., Kamenetsky V., Zhitova L., Belousov A., Abersteiner A.* Cooper-containing magnesioferrite in vesicular trachyandesite in a lava tube from the 2012–2013 eruption of the Tolbachik volcano, Kamchatka // *Russia Minerals*. 2018. V. 8. P. 514.
306. *Shcherbakov V.D., Neill O.K., Izbekov P.E., Plechov P.Yu.* Phase equilibria constraints on pre-eruptive magma storage conditions for the 1956 eruption of Bezymianny Volcano, Kamchatka, Russia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2013. V. 263. P. 132–140.
307. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Sidorov E.G.* A new mineral ferrisanidine,  $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$ , the first natural feldspar with species-defining iron // *Minerals*. 2019a. V. 9. No 12. Paper 770.
308. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Zubkova N.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G.* Natural forsterite strongly enriched by arsenic and phosphorus: chemistry, crystal structure, crystal morphology and zonation // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2019b. V. 46 (9). P. 889–898.
309. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G.* Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine-filatovite solid-solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Phys. Chem. Miner.* 2020a. V. 47. No. 1. P. 1–15.
310. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G.* Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 1: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates // *European Journal of Mineralogy*. 2020b. V. 32. No. 1. P. 101–119.
311. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G.* Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 2: Tectosilicates // *European Journal of Mineralogy*. 2020c. V. 32. No. 1. P. 121–136.
312. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G.* Alkali sulfates with apthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Solid solutions and exsolutions // *Canadian Mineralogist*. 2021. V. 59. P. 713–727.
313. *Shebanova O.N., Lazor P.* Raman spectroscopic study of magnetite ( $FeFe_2O_4$ ): a new assignment for the vibrational spectrum // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. V. 174. P. 424–430.
314. *Shimobayashi N., Ohnishi M., Miura H.* Ammonium sulfate minerals from Mikasa, Hokkaido, Japan: boussingaultite, godovikovite, efremovite and tschermigite // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2011. V. 106. P. 158–163.
315. *Shinno I., Hayashi M., Kuroda Y.* Mössbauer studies of natural olivines // *Mineralogical Journal*. 1974. V. 7. P. 344–358.
316. *Shuvalov R.R., Vergasova L.P., Semenova T.F., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Siidra O.I., Rudashevsky N.S.* Prewittite,  $KPb_{1.5}Cu_6Zn(SeO_3)_2O_2Cl_{10}$ , a new mineral from Tolbachik

fumaroles, Kamchatka Peninsula, Russia: description and crystal structure // *American Mineralogist*. 2013. V. 98. P. 463–469.

317. *Sigurdsson H., Brown G.M.* An unusual enstatite-forsterite basalt from Kolbeinsey Island, North of Iceland // *Journal of Petrology*. 1970. V. 11(2). P. 205–220.

318. *Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V., Depmeier W., Bubnova R.S., Agakhanov A.A., Avdontseva E.Y., Filatov S.K., Kovrugin V.M.* Saranchinaite,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , a new exhalative mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the Reversible Dehydration of Kröhnkite,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  // *Mineralogical Magazine*. 2018a. V. 82. P. 257–274.

319. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Lukina E.A., Zaitsev A.N., Turner R., Filatov S.K., Pekov I.V., Karpov G.A., Yapaskurt V.O.* Hermannjahnite,  $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$ , a new mineral with chalcocyanite derivative structure from the Naboko scoria cone of the 2012-2013 fissure eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Mineralogy and Petrology*. 2018b. V. 112. P. 123–134.

320. *Smyth J.R.* Experimental study on the polymorphism of enstatite // *American Mineralogist*. 1974. V. 59. P. 345–352.

321. *Speer D., Salje E.* Phase transitions in langbeinites I. Crystal chemistry and structures of K-double sulfates of the langbeinite type  $\text{M}^{++}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{M}^{++} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ca}$  // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1986. V. 13. P. 17–24.

322. *Stewart F.H.* Marine evaporates: Data of Geochemistry / Geological Survey Professional Paper 440-Y. Washington, 1963. 52 pp.

323. *Stoiber R.E., Rose W.I.* Fumarole incrustations at active Central American volcanoes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1974. V. 38. P. 495–516.

324. *Stoiber R.E., Rose W.I., Lange I.M., Birnie R.W.* The cooling of Izalco volcano (El Salvador) 1964-1974 // *Geologisches Jahrbuch*. 1975. V. 13. P. 193–205.

325. *Symonds R.B.* Scanning electron microscope observations of sublimates from Merapi Volcano, Indonesia // *Geochemical Journal*. 1993. V. 27. P. 337–350.

326. *Symonds R.B., Rose W.I., Reed M.H., Lichte F.E., Finnegan D.L.* Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987. V. 51. P. 2083–2101.

327. *Symonds R.B., Reed M.H., Rose W.I.* Origin, speciation, and fluxes of trace-element gases at Augustine volcano, Alaska: Insights into magma degassing and fumarolic processes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. V. 56. P. 633–657.

328. *Symonds R.B., Reed M.H.* Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens // *American Journal of Science*. 1993. V. 293. P. 758–864.

329. *Szakáll S., Kristály F.* Ammonium sulphates from burning coal dumps at Kolmó and Pécs-Vasa, Mecsek Mts., South Hungary // *Mineralogia, Special Papers*. 2008. V. 32. P. 154.

330. *Takeuchi Y.* The structure of fluoborite // *Acta Crystallographica*. 1950. V. 3. P. 208–209.

331. *Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T.* The crystal structure of warwikite, ludwigite and pinakiolite // *Acta Crystallographica*. 1950. V. 3. P. 98–107.

332. *Tamada O., Shen B., Morimoto N.* The crystal structure of laihunite  $v_{0.4}Fe^{2+}_{0.8}Fe^{3+}_{0.8}SiO_4$  – nonstoichiometric olivine-type mineral // *Mineralogical Journal*. 1983. V. 11. P. 382–391.
333. *Taran Y.A., Hedenquist J.F., Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I.* Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands // *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. P. 1749–1761.
334. *Taran Y.A., Bernard A., Gavilanes J.-C., Africano F.* Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico // *Applied Geochemistry*. 2000. V. 15 (3). P. 337–346.
335. *Taran Y.A., Bernard A., Gavilanes J.-C., Lunezheva E., Cortes A., Armenta M.A.* Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas-atmosphere interaction // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2001. V. 108. P. 245–264.
336. *Tschermak G.* Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate // *Mineralogische und Petrographische Mittheilungen*, Vienna. 1874. P. 59–66.
337. *Tell I.* Hydrothermal studies of fluorine and boron metamorphic reactions in dolomite / *Publications from the Institutes of Mineralogy, Paleontology and Quaternary Geology, University of Lund, Sweden*. 1972. V. 176. P. 1–63.
338. *Tesfaye F., Lindberg D., Moroz M., Hupa L.* Investigation of the K-Mg-Ca sulfate system as part of monitoring problematic phase transformations in renewable-energy power plants // *Energies*. 2020. V. 13. Paper No. 5366.
339. *Tomioka N., Morlok A., Koike C., Kohler M., Grady M.* Laihunite in planetary materials an FTIR and TEM study of oxidized synthetic and meteoritic Fe-rich olivine // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2012. V. 107. P. 157–166.
340. *Tribaudino M., Mantovani L., Bersani D., Lottici P.P.* Raman spectroscopy of (Ca,Mg)MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> clinopyroxenes // *American Mineralogist*. 2012. V. 97. P. 1339–1347.
341. *Trussov I.A., Driscoll L.L., Male L.L., Sanjuan M.L., Orera A., Slater P.R.* Synthesis and structures of sodium containing  $K_{2-x}Na_xMg_2(SO_4)_3$  langbeinite phases // *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. V. 276. P. 37–46.
342. *Turchkova A.G., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G., Britvin S.N.* Manganese mineralization in fumarole deposits at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // IX International symposium “Mineral Diversity: Research and Preservation”. Sofia, 2017. P.9.
343. *Ulloa A., Gazques F., Sanz-Arranz A., Medina J., Rull F., Calaforra J.M., Alvarado G.E., Martinez M., Avarad G., De Moor J.M., De Waele J.* Extremely high diversity of sulfate minerals in caves of the Irazú Volcano (Costa Rica) related to crater lake and fumarolic activity // *International Journal of Speleology*. 2018. V. 47 (2). P. 229–246.
344. *Vergasova L.P., Starova G.L., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Ananiev V.V.* Coparsite,  $Cu_4O_2[(As,V)O_4]Cl$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // *Canadian Mineralogist*. 1999a.V. 37. P. 911–914.
345. *Vergasova L.P., Filatov S.K., Gorskaya M.G., Molchanov A.A., Krivovichev S.V., Ananiev V.V.* Urusovite,  $Cu[AlAsO_5]$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *European Journal of Mineralogy*. 2000. V. 12. P. 1041–1044.

346. *Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns C.P., Ananiev V.V.* Filatovite,  $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *European Journal of Mineralogy*. 2004. V. 16. P. 533–536.
347. *Vergasova L.P., Semenova T.F., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Zolotarev A.A., Ananiev V.V.* Nicksobolevite,  $Cu_7(SeO_3)_3O_2Cl_6$ , a new complex copper oxoselenite chloride from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia // *European Journal of Mineralogy*. 2014. V. 26. P. 439–449.
348. *Vlokh R., Giryk I., Vlokh O.V., Skab I., Say A., Uesu Y.* Once more about “forbidden” domain structure and the isolated point in  $K_2Cd_{2x}Mn_{2(1-x)}(SO_4)_3$  langbeinites // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2004. V. 5(4). P. 141–146.
349. *Watanabe T.* On occurrence of warwikite at Hol Kol; a study of boron metasomatism // *Journal of Faculty of Science, University of Tokio*. 1954. V. 9. P. 11–17.
350. *White W.B.* Secondary minerals in volcanic caves: data from Hawai`I // *Journal of Caves and Karst Studies*. 2010. V. 72. P. 3–13.
351. *Woodford D.T., Sisson V.B., Leeman W.P.* Boron metasomatism of the Alta stock contact aureole, Utah: evidence from borates, mineral chemistry and geochemistry // *American Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 513–533.
352. *Wu T., Kohlstedt D.L.* Rutherford backscattering spectroscopy study of  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  // *Journal of American Ceramic Society*. 1988. V. 71(7). P. 540–545.
353. *Yamada N., Maeda M., Adachi H.* Structures of langbeinite-type  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  in cubic and orthorhombic phases // *Journal of Physical Society of Japan*. 1981. V. 50. P. 907–913.
354. *Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertz D., Hack K., Müller M.* Crytical thermodynamic evaluation of the binary sub-systems of core sulfate system  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $CaSO_4$  // *Calphad*. 2021a. V. 72. Paper No. 102313.
355. *Yazhenskikh E., Jantzen T., Wang Y., Armatys K., Hack K., Sergeev M., Müller M.* Thermodynamic description of the ternary systems of core sulfate system  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $CaSO_4$  // *Calphad*. 2021b. V. 74. Paper No. 102234.
356. *Zambonini F.* *Mineralogia Vesuviana*. 1910. Atti R. Ace. Sc. Fis., Mat. Ser 2. 14/7. P.1–386.
357. *Zambonini F.* Il tufo pipernoide della Campania e i suoi minerali / Memorie per servire alla Decrizione della Carta Geologica d'Italia. 1919. V. 7 (II). 130 pp.
358. *Zambonini F., Carobbi G.* Sulla presenza, tra i prodotti dell'attuale attivita del Vesuvio, del composto  $Mn_2K_2(SO_4)_3$  // *Prendiconti della Regia Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli*. 1924. V. 30. P.123–126.
359. *Zambonini F.* *Mineralogia Vesuviana*, II edizione a cura di E. Quercigh. Rendiconti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli. 1935. V. 20. P. 1–463.
360. *Zapeka B., Klymiv I.M., Teslyuk I.* Phase transitions in as-grown  $K_{0.2}Rb_{1.8}Cd_2(SO_4)_3$  langbeinite crystals: a birefringence study // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2013. V. 14 (2). P. 70–73.
361. *Zelenski M., Bortnikova S.* Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka // *European Journal of Mineralogy*. 2005. V. 17. P. 107–118.

362. 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 // *European Journal of Mineralogy*. 2011. V. 23. P. 475–481.
363. Zelenski M.E., Fisher T.P., De Moor J.M., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia // *Chemical Geology*. 2013. V. 357. P. 95–116.
364. Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2014. V. 285. P. 136–149.
365. Zelenski M., Kamenetsky V.S., Taran Yu., Kovalskii A.M. Mineralogy and origin of aerosol from an arc basaltic eruption: case study of Tolbachik volcano, Kamchatka // *Geochemistry, Geophysica, Geosystems*. 2020. V. 21 (2). P. 1–30.
366. Zemann A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Langbeinit,  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Acta Crystallographica*. 1957. V. 10. P. 409–413.
367. Zies D.E. The Valley of Ten Thousand Smokes: The fumarolic incrustations and their bearing on ore deposition / National Geographic Society, Contributed Technical Papers, Katmai Series. 1929. V. 4. P. 1–79.
368. Zimbelman D.R., Rye R.O., Breit G.N. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes // *Chemical Geology*. 2005. V. 215. P. 37–60.
369. Zoller W.H., Gladney E.S., Duce R.A. Atmospheric concentrations and source of trace metals at the South pole // *Science*. 1974. V. 183. P. 198–200.
370. Zuckschwert S. Langbeinit, ein neues Kaliummagnesiumsulfat. In: Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie. Sitzungsberichte der Bezirksvereine. Bezirksverein für Sachsen und Anhalt. Sitzung in Stassfurt, den 19. April 1891 // *Zeitschrift für angewandte Chemie*, Jahrgang. 1891. P. 354–356.

## Приложение 1. Минералы fumarольных эксгаляций вулкана Толбачик

(в том числе вторичные)

*Курсивом* даны названия минералов, которые были открыты на Толбачике

$\alpha$ -кристобалит	$\text{SiO}_2$
<i>Авдонинит</i>	$\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Аверьевит</i>	$\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2 \times n(\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb})\text{Cl}$
<i>Акселит</i>	$\text{Na}_{14}\text{Cu}_7(\text{AsO}_4)_8\text{F}_2\text{Cl}_2$
<i>Аларсит</i>	$\text{AlAsO}_4$
<i>Алеутит</i>	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4)_{\times 0,5}\text{CuCl}_2$
<i>Аллохалькоселит</i>	$\text{PbCu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_5$
Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
<i>Алюмоключевскит</i>	$\text{K}_3\text{Cu}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$
<i>Алюмоэдоллит</i>	$\text{K}_2\text{NaCu}_5\text{AlO}_2(\text{AsO}_4)_4$
<i>Анатолиит</i>	$\text{Na}_6(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Al}(\text{AsO}_4)_6$
Ангидрит	$\text{CaSO}_4$
Англезит	$\text{PbSO}_4$
Андрадит	$\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_3$
Анортит	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Анортоклаз	$(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Антлерит	$\text{Cu}_3[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_4$
Арканит	$\text{K}_2\text{SO}_4$
<i>Арсенатротитанит</i>	$\text{NaTiO}(\text{AsO}_4)$
<i>Арсеновагнерит</i>	$\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$
<i>Арсенудинаит</i>	$\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$
<i>Арсмирандит</i>	$\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$
Атакамит	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
<i>Атласовит</i>	$\text{KCu}_6 \text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+} \text{O}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$
Афтиталит	$(\text{K}, \text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
<i>Ахирофанит</i>	$(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Mg})_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_5$
<i>Бадаловит</i>	$\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$
Баннерманит	$(\text{Na}, \text{K})_{0,7}\text{V}_6\text{O}_{15}$
Бариевый полевой шпат	$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Беломаринаит	$\text{KNaSO}_4$
Берцелиит	$(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$
<i>Бёрнсцит</i>	$\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_9$
Биксбиит	$\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3$
Бишофит	$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Блѣдит	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Блоссит	$\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$
<i>Борисенкоит</i>	$\text{Cu}_3[(\text{V},\text{As})\text{O}_4]_2$
Боталлакит	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
<i>Брадачекит</i>	$\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$
<i>Бубноваит</i>	$\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$
Вантгоффит	$\text{Na}_6\text{Mg}[\text{SO}_4]_4$
<i>Василсеврегинит</i>	$\text{Cu}_9\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
Веберит	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$
<i>Вергасоваит</i>	$\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo},\text{S})\text{O}_4](\text{SO}_4)$
Виллиомит	$\text{NaF}$
<i>Влодавецит</i>	$\text{AlCa}_2(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Волластонит	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$
Вульфенит	$\text{PbMO}_4$
<i>Вульфит</i>	$\text{K}_3\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$
Галит	$\text{NaCl}$
Ганит	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$
Гаюин	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2$
Геклаит	$\text{KNaSiF}_6$
Гексагидрит	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
<i>Георгбокиит</i>	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_2$
<i>Германянит</i>	$\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$
Гидрофилит	$\text{CaCl}_2$
Гиератит (=хайратит)	$\text{K}_2\text{SiF}_6$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Глинкит</i>	$\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$
Голландит	$\text{Ba}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$
<i>Григорьевит</i>	$\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_2(\text{VO}_4)_6$
<i>Дельталюмит</i>	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Диопсид	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
<i>Диоскурит</i>	$\text{CaCu}_4\text{Cl}_6(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Дипингит	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>Дмисоколовит</i>	$\text{K}_3\text{Cu}_5\text{AlO}_2(\text{AsO}_4)_4$
<i>Докучаевит</i>	$\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$
Долерофанит	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$
<i>Дравертит</i>	$\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$
<i>Евдокимовит</i>	$\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$
<i>Евсеевит</i>	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)\text{F}$



Золото	Au
Зубковаит	$\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_4$
Ивсит	$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
Ильинскит	$\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_3$
Индиалит	$\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$
Йохиллерит	$\text{Na}(\text{Mg,Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$
Кайнотропит	$\text{Cu}_4\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)$
Калиевый фтормагнезиоарфведсонит	$\text{KNa}_2(\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
Калиевый фторрихтерит	$\text{KNaCaMg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
Калиохальцит	$\text{KCu}_2(\text{SO}_4)_2[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$
Калиталлит	$\text{K}_3\text{Tl}^{3+}\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Кальсилит	$\text{K}[\text{AlSiO}_4]$
Кальцийохиллерит	$\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$
Кальциолангбейнит	$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$
Кальцит	$\text{CaCO}_3$
Камчаткит	$\text{KCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}$
Карналлит	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Кароббиит	KF
Карповит	$\text{Tl}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$
Касситерит	$\text{SnO}_2$
Катиарсит	$\text{KTiO}(\text{AsO}_4)$
Кизерит	$\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Клиноэнстатит	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Ключевскит	$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$
Кнасибфит	$\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$
Козыревскит	$\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$
Кононовит	$\text{NaMg}(\text{SO}_4)\text{F}$
Копарсит	$\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As,V})\text{O}_4]\text{Cl}$
Корякит	$\text{KNaMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$
Котуннит	$\text{PbCl}_2$
Крашенинниковит	$\text{KNa}_2\text{CaMg}[\text{SO}_4]_3\text{F}$
Криобостриксит	$\text{KZnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Криптомелан	$\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$
Криптохальцит	$\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$
Куприт	$\text{Cu}_2\text{O}$
Купромолибдит	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$
Куспидин	$\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$
Купрошпинель	$\text{CuFe}^{3+}_2\text{O}_4$

Ламмерит	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$
<i>Ламмерит-β</i>	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$
Лангбейнит	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$
Лейцит	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
<i>Леманнит</i>	$\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$
<i>Ленинградит</i>	$\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$
Леонардсенит	$\text{MgAlF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Леонит	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>Лесюкит</i>	$\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Линарит	$\text{PbCu}[\text{SO}_4](\text{OH})_2$
Лионсит	$\text{Cu}_2\text{Fe}_3[\text{VO}_4]_6$
Литидионит	$\text{KNaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Людвигит	$\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]_2\text{O}_2$
Маггемит	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<i>Магнезиохатертит</i>	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{MgFe}^{3+})(\text{AsO}_4)_3$
Магнетит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$
Майзланит	$\text{K}_2\text{Na}(\text{ZnNa})\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$
Макбёрнейит	$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$
Малладрит	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$
Маринаит	$\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$
<i>Меланарсит</i>	$\text{K}_3\text{Cu}_7\text{Fe}^{3+}\text{O}_4(\text{AsO}_4)_4$
Меланоталлит	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2$
Меллицинкалит	$\text{K}_3\text{Zn}_2\text{Cl}_7$
<i>Меняйловит</i>	$\text{Ca}_4\text{AlSi}(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
<i>Метатенардит</i>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Митчерлихит	$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Молибдомениит	$\text{PbSeO}_3$
Молизит	$\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3$
<i>Набокоит</i>	$\text{Cu}_7\text{Te}^{4+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$
Нантокит	$\text{CuCl}$
Натрит	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
<i>Натроафтиталит</i>	$\text{KNa}_3(\text{SO}_4)_2$
Нашатырь	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Несквегонит	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Нефелин	$\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$
<i>Никенихит</i>	$\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AsO}_4)_3$
<i>Никсоболевит</i>	$\text{Cu}_7\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_6$
<i>Нишанбаевит</i>	$\text{KAl}_2\text{O}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)$
<i>Новограбленовит</i>	$(\text{NH}_4)\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<i>Озероваит</i>	$\text{KNa}_2\text{Al}_3(\text{AsO}_4)_4$
Олзахерит	$\text{Pb}_2(\text{Se}^{6+}\text{O}_4)(\text{SO}_4)$
Пальмиерит	$\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$
<i>Панснерит</i>	$\text{K}_3\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_6(\text{AsO}_4)_8$
<i>Параберцелиит</i>	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$
<i>Паравульфит</i>	$\text{K}_5\text{Na}_3\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$
<i>Парагеорзбокиит</i>	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_2$
Паратакамит	$\text{Cu}^{2+}_3(\text{Cu,Zn})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$
<i>Пауфлерит</i>	$\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)$
<i>Пийтит</i>	$\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4 \times \text{MeCl}$ (Me=Na, Cu)
Пиккерингит	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$
Пикромерит	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
Пироморфит	$\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$
<i>Плиниусит</i>	$\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$
<i>Пономаревит</i>	$\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$
Повеллит	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$
<i>Поповит</i>	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$
<i>Приюиттит</i>	$\text{KPb}_{1.5}\text{ZnCu}_6\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}$
Псевдобрукит	$\text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5$
<i>Псевдолионсит</i>	$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$
<i>Пунинит</i>	$\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$
Рабдоборит-(V)*	$\text{Mg}_{12}(\text{V}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+})_{1/3}\text{O}_6\{[\text{BO}_3]_{6-x}[(\text{P,As})\text{O}_4]_x\text{F}_{2-x}\}$ ( $x < 1$ )
Рабдоборит-(W)*	$\text{Mg}_{12}(\text{W}^{6+}, \text{V}^{5+})_{1/3}\text{O}_6\{[\text{BO}_3]_{6-x}[(\text{P,As})\text{O}_4]_x\text{F}_{2-x}\}$ ( $x < 1$ )
<i>Райтит</i>	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$
Ральстонит	$\text{Na}_x(\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x})(\text{F,OH})_6 \times y\text{H}_2\text{O}$
<i>Романорловит</i>	$\text{K}_{11}\text{Cu}_9\text{Cl}_{25}(\text{OH})_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
Рутил	$\text{TiO}_2$
Салтонсиит	$\text{K}_3\text{NaMn}^{2+}\text{Cl}_6$
<i>Сангвит</i>	$\text{KCuCl}_3$
Санидин	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
<i>Саранчинаит</i>	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$
Свабит	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$
Селлаит	$\text{MgF}_2$
Сильвин	$\text{KCl}$
Содалит	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$
<i>Софиит</i>	$\text{Zn}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)\text{Cl}_2$
<i>Староваит</i>	$\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$
<i>Стеклит</i>	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

Тамаругит	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Тахигидрит	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Тенардит	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Тенорит	$\text{CuO}$
<i>Термаэрогенит</i>	$\text{CuAl}_2\text{O}_4$
Термонатрит	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Тилазит	$\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$
Титанит	$\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$
<i>Толбачит</i>	$\text{CuCl}_2$
Тридимит	$\text{SiO}_2$
Трипугиит	$\text{Fe}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$
Трона	$\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Удинаит</i>	$\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$
<i>Урусовит</i>	$\text{Cu}[\text{AlAsO}_5]$
<i>Фармацинкит</i>	$\text{KZnAsO}_4$
<i>Федосиит</i>	$\text{Cu}_{11}\text{Mg}_2\text{Cl}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
<i>Федотовит</i>	$\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$
Феррисанидин	$\text{K}[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_8]$
<i>Филатовит</i>	$\text{K}[(\text{Al},\text{Zn})_2(\text{As},\text{Si})_2\text{O}_8]$
<i>Филоксенит</i>	$(\text{K},\text{Na},\text{Pb})_4(\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Mg},\text{Cu})_3(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Al}_{0.5})(\text{SO}_4)_8$
<i>Флинтеит</i>	$\text{K}_2\text{ZnCl}_4$
Флюоборит	$\text{Mg}_3[\text{BO}_3]\text{F}_3$
Флюорит	$\text{CaF}_2$
Форстерит	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
Фторапатит	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$
Фтористонит	$\text{KMg}_2\text{Al}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\text{F}_2$
Фторфлогопит	$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$
Халькантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Халькоцианит (халькокианит)	$\text{CuSO}_4$
<i>Хатертит</i>	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CuFe}^{3+})(\text{AsO}_4)_3$
Хлорартинит	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Хлормагнезит	$\text{MgCl}_2$
Хлороксифит	$\text{Pb}_3\text{CuO}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$
<i>Хлороменит</i>	$\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_4\text{Cl}_6$
Хлоротионит	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$
<i>Хреновит</i>	$\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_3$
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Хризоталлит	$\text{K}_6\text{Cu}_6\text{Tl}^{3+}\text{Cl}_{17}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Цезиодимит</i>	$\text{CsKCu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$

Цианохроит	$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Цизит	$Cu_2V_2O_7$
<i>Цинкобрадачекит</i>	$NaZn_2Cu_2(AsO_4)_3$
<i>Цинкоменит</i>	$ZnSe^{4+}O_3$
Чубаровит	$KZn_2[BO_3]Cl_2$
Шёферит	$NaCa_2Mg_2(VO_4)_3$
Шпинель	$MgAl_2O_4$
<i>Шуваловит</i>	$K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$
Щербинаит	$V_2O_5$
<i>Щуровскиит</i>	$K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$
Эвхлорин	$KNaCu_3O(SO_4)_3$
Эгирин	$NaFe^{3+}[Si_2O_6]$
Эгирин-авгит	$(Na,Ca)(Fe^{3+},Mg)[Si_2O_6]$
<i>Эласмохлоит</i>	$Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$
Эльпасолит	$K_2NaAlF_6$
Энстатит	$Mg_2[Si_2O_6]$
Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
<i>Эриклаксманиит</i>	$Cu_4O(AsO_4)_2$
Эриохальцит	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$
Эссенеит	$CaFe^{3+}[AlSiO_6]$
Юаньфулиит	$MgFe^{3+}[BO_3]O$
<i>Юрмаринит</i>	$Na_7(Fe^{3+},Mg,Cu)_4(AsO_4)_6$
Якобссонит	$CaAlF_5$
Янжуминит	$KMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$
<i>Ярошевскит</i>	$Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$

## Приложение 2. Описания изученных образцов

### ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СЕРИЯ

#### ФУМАРОЛА АРСЕНАТНАЯ, ВТОРОЙ КОНУС СП БТТИ

<i>№ n/n</i>	<i>№ образца</i>	<i>Описание</i>	<i>Размер, см</i>
<b>Зеленая зона (зона медных сульфатов)</b>			
1	ТОЛЬ-5437`	Шлак под коркой вульфита (проба)	1.5x1x0.7
2	ТОЛЬ-5798`	Шлак с коркой эвхлорина и долерофанита (+ англезит, халькокианит)	1.5x1.5x0.7
3	ТОЛЬ-5426`	Шлак с коркой лангбейнита и различных медных сульфатов (проба)	2.5x1.4x1
4	AP30-1	Базальт с массивной текстурой, почти без пор, на 1-3 мм замещен кремовым, местами светло-охристым плотным агрегатом. На него нарастает массивная матовая корка медных сульфатов (до 5 мм толщиной) насыщенного травяно-зеленого и оливково-зеленого цвета, а также бледно-голубая непрозрачная корка метатенардита (около 1 мм толщиной). Возрастные соотношения между этими фазами не ясны.	5x3x2.5; 3x2.5x2
5	AP30-2	Инкрустации состоят из эвхлорина в виде разноориентированных агрегатов пластинчатых кристаллов до 5 мм диаметром, нарастающих местами на бесцветную водяно-прозрачную стекловатую корочку неидентифицированного сульфата, а местами - на бледно-голубые полупрозрачные призматические кристаллы до 1 мм (метатенардит?), которые, в свою очередь, покрыты охристо-желтым налетом. С одной из сторон эвхлорин отсутствует, а шлак покрыт тонкой белой сахаровидной корочкой сульфатов.	6x5x3.5
6	AP30-3	Красноватый базальт покрыт белыми сахаровидными корочками менее 1 мм толщиной, с нарастающими на них такими же тонкими яснокристаллическими корочками темно-травяно-зеленого эвхлорина и черного тенорита. На эвхлорине местами серый налет - возможно, результат изменения на воздухе. Поры базальта частично заполнены бесцветным прозрачным ангидритом.	5x4x2, 3x2x2.5
7	AP30-4	Область просачивания дождевых вод. Шлак покрыт молочно-белыми стебельчатыми агрегатами и массивными трещиноватыми корочками неидентифицированных К-Mg-Ca водных сульфатов.	6x3x2.5
8	AP30-5	По базальту развита пористая желтоватая опаловая корка. Местами - тонкие землястые корочки желтовато-зеленого и голубовато-зеленого цвета.	4x3.5x1.5
9	AP30-7	По базальту развита пористая желтая опаловая корка. Местами неравномерно распределенные участки серого цвета с неизменным базальтом под ними. Тонкий белый налет гипса.	5x5x3
10	AP30-8	Фрагмент опализированной бомбы: по плотному темно-серому базальту развита опаловая корочка с оттенками от светло-желтого и рыжеватого до светло-серого.	12x7x2.5

### Полиминеральная зона и верхняя часть зоны арсенатов группы аллюодита

- |    |        |  |             |
|----|--------|--|-------------|
| 11 | AP44-1 | Базальт без видимых признаков замещения покрыт яснокристаллической светло-фиолетовой корочкой минералов группы аллюодита (далее – МГА), обросшей бесцветным прозрачным ангидритом с обособлениями ярко-желтого тилазита. На сульфатно-арсенатных корочках наблюдаются скопления мелких чешуек золотистого фторфлогопита.   | 3x2x2       |
| 12 | AP44-2 | На практически неизменном базальте – светло-фиолетовый йохиллерит в виде кристаллической корочки с ангидритом (как в образце AP44-1), поверх которой местами развиты бочонковидные кристаллы (до 1 мм) афтиталита и гематита. Йохиллерит-ангидритовая корочка местами содержит участки развития другого МГА, представленного щетками удлинённых коричневых кристаллов до 1мм; совместно с ним отмечаются мельчайшие чешуйки фторфлогопита.   | 5x3x2       |
| 13 | AP44-3 | На апобазальтовый санидиновый агрегат с реликтами базальта нарастают расщепленные голубоватые (кальцийохиллерит?) и изометричные фиолетовые (йохиллерит?) кристаллы МГА (<0.5 мм), которые покрыты белесой корочкой афтиталитоподобных сульфатов (местами в виде "сосулк").  | 3x3x2       |
| 14 | AP44-4 | Апобазальтовый санидиновый агрегат с реликтами базальта покрыт пластинчатыми коричневыми и нарастающими на них светло-фиолетовыми изометричными кристаллами МГА (<0.5 мм), а также кристаллической молочно-белой коркой афтиталитоподобных сульфатов.  | 3x2x2       |
| 15 | AP44-5 | С поверхности базальт замещается санидином на глубину до 1 мм. Агрегат санидина ближе к поверхности образца содержит мельчайшие включения медных арсенатов, придающие ему салатно-зеленый оттенок. Далее развита яснокристаллическая корочка лангбейнита и медные арсенаты, представленные зернистыми выделениями оливкового цвета (поповит?) и отдельными таблитчатыми кристаллами густо-травяно-зеленого цвета (ламмерит?). Поверх арсенатно-сульфатной корки наблюдаются двойники тенорита величиной до 3 мм. | 3x2x0.5     |
| 16 | AP44-6 | Базальтовый шлак изменен в малой степени: визуально толщина санидинового агрегата не превышает 0.5 мм. Поверх санидина развита медово-желтая яснокристаллическая корочка лангбейнита, на которую нарастают зернистый гематит и бочонковидные мутные кристаллы афтиталита размером менее 1 мм.  | 1.5x1.5x1.5 |
| 17 | AP44-7 | Изменения в шлаке визуально наблюдаются на глубину не более 0.1 мм. Базальт покрыт ажурными кремово-желтыми корочками и радиально-лучистыми агрегатами санидина с бесцветными сахаровидными выделениями лангбейнита. На корочках наблюдаются мелкие розетки (<1 мм) медного арсената густо-яблочно-зеленого цвета (kozyrevskit?).  | 3x1.5       |
| 18 | AP44-8 | Частично замещенный санидином базальтовый шлак покрывают скопления призматических кристаллов гематита (<0.5 мм), ажурные голубоватые (за счет включений урусовита) корочки лангбейнита и ангидрита.  | 1.5x1x1     |

- |    |         |  |           |
|----|---------|--|-----------|
| 19 | AP44-9  | Базальтовый шлак малоизменен: визуально толщина санидиновых оторочек на поверхности и в порах не превышает 0.5 мм. На поверхности наблюдаются яснокристаллические корочки, состоящие из бесцветного лангбейнита, оливкового поповита, травяно-зеленого эриклаксманита и голубовато-зеленого урусовита. На арсенатные корки нарастают лучистые сростки удлинённых (до 1 мм) прозрачных кристаллов санидина.   | 2x1.5x1.5 |
| 20 | AP44-10 | В порах малоизменённого базальтового шлака наблюдаются каймы кремово-белого санидина до 0.1 мм, толщина которых уменьшается по мере удаления от поверхности образца. На глубине ~ 5 мм санидин исчезает, а в порах отмечаются только бесцветные сахаровидные агрегаты лангбейнита и мутные кристаллы афтиталита. Корка маломощная, состоит из ажурных выделений лангбейнита и санидина, а также зернистых скоплений двух густо-травяно-зелёных медных арсенатов (ламмерит-β и эриклаксманит?). | 1.5x1.5x1 |
| 21 | AP44-11 | В порах базальта (визуально выглядящего неизменённым) - сероватые яснокристаллические корочки лангбейнита. С поверхности образца базальт на десятые доли миллиметра замещен желтоватым агрегатом санидина с выделениями минералов группы лангбейнита в пустотках. В санидиновом агрегате наблюдаются многочисленные включения гематита и тенорита. Арсенаты почти отсутствуют и представлены синими расщеплёнными кристаллами МГА и ярко-желто-зелёными выделениями поповита(?).               | 6x3x2     |
| 22 | AP44-12 | На одной стороне образца на базальтовый шлак нарастает корка с МГА, тилазитом и сульфатами (как в образце AP44-2), которая ближе к краю переходит в агрегат пластинчатых кристаллов тенорита. Нижняя часть образца покрыта санидин-лангбейнитовой массивной коркой охристого цвета, под которой развита зернистая корочка из сахаровидного лангбейнита, гематита, медных арсенатов и МГА.  | 6x4x3     |
| 23 | AP44-13 | Базальтовый шлак покрыт маломощной коркой желтоватого землистого и бесцветного игольчатого санидина, сахаровидного лангбейнита и скоплениями мельчайших слабо расщеплённых кристаллов голубовато-зеленого урусовита, бесцветных тонкозернистых выделений аларсита(?) и зерен травяно-зеленого эриклаксманита(?).   | 2.5x2x1.5 |
| 24 | AP44-14 | В пористом апобазальтовом агрегате желтого санидина (толщиной <0.5 мм) наблюдаются гнезда (0.1-0.2 мм) яблочно-зеленого козыревскита(?), а также лучистые сростки игольчатых бесцветных кристаллов санидина. Поверх развита сахаровидная корочка минералов группы лангбейнита и двойники тенорита до 1 мм.   | 3x3x3     |
| 25 | AP30-6  | Прерывистая корочка состоит из "лепешек" голубовато-зеленого ламмерита, мелких изометричных травяно-зелёных кристаллов ламмерита-β и присыпки тенорита. В шлаке примерно на 1 см под коркой прослеживается замещение базальта по порам желтоватым агрегатом санидина с мелкими вростками синих зерен МГА. Глубже в порах по объёму образца - инкрустации мелких изометричных бесцветных кристаллов сульфатов группы лангбейнита.   | 5x4x2.5   |
| 26 | AP30-17 | Апобазальтовый агрегат снежно-белого цвета (толщиной около 2-3 мм) с рыжеватым налетом фазы кремнезема покрыт ажурной тонкой бесцветной корочкой лангбейнита со сростками черных игольчатых и досчатых кристаллов тенорита. На одной из сторон - расщеплённые таблитчатые кристаллы полихромного МГА до 1 мм и фрагмент (4x4 мм) яснокристаллической голубовато-зелёной корочки урусовита.   | 3.5x2.5x1 |



27	AP46-1	На пористый агрегат санидина желтовато-кремового цвета нарастает светло-голубовато-зелёный стебельчато-листоватый урусовит. Последний местами покрывают мелкие кристаллы гематита, а также корочки б/цв минералов групп лангбейнита и афтиталита. В полостях - сине-фиолетовые кристаллы йохиллерита. Размеры индивидов данных минералов <0.5 мм.	4x2.5x2.5
28	AP46-2	Базальтовый шлак покрыт корочками и отдельными мелкими кристаллами медных арсенатов (оливкового поповита, густо-травяно-зеленого эриклаксманита, желтовато-зеленого ламмерита-β), голубовато-зелеными сростками расщепленных кристаллов урусовита, мутными корочками афтиталита с редкими зернами сине-фиолетового йохиллерита. Размеры индивидов не превышают 0.5 мм. Сверху - обильная присыпка тенорита и гематита.	4x3x2
29	AP46-3	На базальтовом шлаке - почки диаметром 3-4 мм, состоящие из зернистых выделений гематита и тенорита, голубовато-зеленых корочек урусовита, отдельных мелких (<0.5 мм) кристаллов разных медных арсенатов. В почках присутствуют бочонковидные, с побежалостью, кристаллы гематита до 1 мм. В другой части образца - такие же почки, но с минералами ряда брадачекит-йохиллерит (фиолетовые и сизые). Местами - сахаровидные б/цв. корочки минералов группы лангбейнита и белые оплывшие кристаллы афтиталита. Небольшой участок состоит из агрегата санидина с сизыми конвертообразными кристаллами МГА до 1.5 мм.	4.5x3x2
30	AP46-4	То же, что и в образце AP46-2.	3x2x2
31	AP46-5	Базальтовый шлак покрыт кристаллическими корочками (толщиной 2-4 мм) желтоватых лангбейнита и кальциолангбейнита, голубовато-зеленого урусовита и медных арсенатов. Сверху - оплывшая корка афтиталитоподобных минералов с присыпкой гематита и тенорита.	4x2.5x2.5
32	AP72-1	Базальтовый шлак почти полностью превращен в пористый светло-желтый агрегат, состоящий преимущественно из санидина, кристобалита и лангбейнита. Он покрыт разнообразными арсенатами: густо-голубовато-зелеными корочками урусовита, оливковыми янокристаллическими выделениями поповита и ярко-травяно-зелеными - эриклаксманита. Арсенаты обрастают тонкими бесцветными (иногда серыми из-за включений темноцветных минералов) корками сульфатов группы лангбейнита, лучистыми белыми агрегатами санидина (<0.5 мм в длину), отдельными редкими зернами гематита (<0.5 мм) и двойниками тенорита (до 2 мм).	3x3x2.5
33	AP72-2	Базальтовый шлак замещен пористым белым, местами рыжеватым, кремнезем-санидиновым агрегатом с корочкой сульфатов группы лангбейнита, на которую нарастают крупные (1-2 мм) конвертообразные фиолетовые кристаллы (двойники?) минералов ряда брадачекит-йохиллерит и пластинчатые сдвойникованные кристаллы тенорита.	3.5x2x1.5
34	AP72-3	Измененный базальтовый шлак покрыт плохообразованными фиолетовыми кристаллами йохиллерита, бесцветными и желтыми кристаллическими корочками сульфатов группы лангбейнита и мутными бочонковидными кристаллами афтиталита.	3.5x3x2

35	AP72-4	На апобазальтовом агрегате санидина, который прослеживается внутри образца примерно на 1 мм, наблюдаются кустистые агрегаты призматических ярко-травяно-зеленых кристаллов медного арсената (козыревскит или ламмерит-β), янокристаллические прозрачные корочки сульфатов группы лангбейнита, мелкие щетки прозрачных кристаллов позднего санидина, а также пластинчатые кристаллы тенорита до 2 мм.	3x2.5x1
36	AP72-5	То же, что и в образце AP46-2.	3x2.5x2
37	AP72-6	Кремowo-белый (местами рыжеватый) пенистый кремнезем-санидиновый агрегат покрыт сизыми и серо-фиолетовыми конвертообразными кристаллами минералов ряда брадачекит-йохиллерит (0.5-1 мм) и сахаровидными корочками сульфатов групп лангбейнита и афтиталита.	2.5x2.5x2.5
38	AP72-7	На пенистый апобазальтовый агрегат (как в предыдущем случае) нарастают расщепленные серо-фиолетовые кристаллы (<0.5 мм) минерала ряда брадачекит-йохиллерит, покрытые, в свою очередь, сахаровидными бесцветными корочками сульфатов, а также мелкими изометричными кристаллами гематита и игольчатыми - тенорита (<0.5 мм).	3x3x2.5
39	AP72-8	Среди пористой кремowo-белой кремнезем-санидиновой корки на изломе наблюдаются реликты базальта площадью < 1 мм <sup>2</sup> , а также обильные зернистые рыжевато-коричневые выделения тилазита и псевдобрукита, мелкие (0.п мм) короткопризматические кристаллы гематита и крупные (до нескольких мм) футляровидные - сильвина.	4x3x2
40	AP72-9	То же, что в образце AP72-1	2.5x2.5x1.5
41	AP72-10	То же, что в образцах AP72-1 и AP72-9	3x2.5x1.5
42	AP72-11	То же, что в образце AP72-7	5x4x3
43	AP72-12	На измененном шлаке - тонкая (до 1 мм) желтоватая корочка санидина, покрытая янокристаллическими корочками сульфатов (групп лангбейнита и афтиталита, ангидрита), выделениями оливкового поповита, расщепленными серо-фиолетовыми кристаллами минералов ряда брадачекит-йохиллерит, лучистыми белыми агрегатами санидина, крупными (более 1 мм) уплощенно-призматическими кристаллами изумрудно-зеленого ламмерита.	5x3x3
44	AP30-9	На кремowo-желтом апобазальтовом агрегате санидина - столбчатые черные кристаллы МГА до 1 мм и тонкие корочки белого минерала группы афтиталита.	2.5x1.5x1.5
45	AP30-10	Инкрустации состоят из рыжеватых рассыпчатых корочек фазы кремнезема, сиреневых пластинчатых кристаллов МГА < 0.5 мм, бесцветных игольчатых кристаллов (и их радиально-лучистых агрегатов) санидина до 0.5 мм и белых массивных корочек минерала группы афтиталита.	4x4x3
46	AP30-11	Базальт имеет массивную текстуру, но по одному краю обломка наблюдается более пористый слой толщиной 1 - 2 см. По этому слою на глубину до 3 - 4 мм развит снежно-белый полевошпатовый агрегат, поры которого инкрустированы мелкими игольчатыми кристаллами санидина. Далее вглубь образца поверхности пор покрыты рыжеватой фазой кремнезема с нарастающим на нее гематитом в виде бочонковидных кристаллов размером < 0.5 мм. Корочка на полевошпатовом агрегате	7x4x2

состоит из прерывистых яснокристаллических выделений медных арсенатов изумрудно-зеленого и оливково-зеленого цвета (ламмерит и поповит?), тонкозернистых скоплений голубого МГА с обособлениями крупных (до 1 мм) расщепленных кристаллов черного МГА. С другой стороны обломка наблюдаются радиально-лучистые "пушистые" агрегаты белого крашенинниковита диаметром до 1 мм, скопления мелких (<0.5 мм) белых тетраэдров лангбейнита и редкие сростки кристаллов гематита (<0.5 мм).

- |    |         |  |           |
|----|---------|--|-----------|
| 47 | AP30-12 | Уплощенный фрагмент шлака. С одной стороны базальт на глубину 3-7 мм замещается белым, переходящим в светло-желтый, полевошпатовым агрегатом, а далее, как и в образце AP30-11, в порах преобладает фаза кремнезема. Корочка на полевошпатовом агрегате состоит из очень мелких (до 0.5 мм) пластинок тенорита и гематита, нарастающих на темно-фиолетовые и почти черные кристаллы МГА размером не более 1 мм. С другой стороны образца - тонкая оплывшая корочка сильвина. | 7x5x1.5   |
| 48 | AP30-13 | Измененный шлак имеет светло-рыжевато-коричневый оттенок, возможно, в результате замещения минералов базальта фазой кремнезема. На него нарастают скопления радиально-лучистых или спутанно-волоконистых белых агрегатов крашенинниковита (длина волокон от 0.1 до 2 мм), а также гроздь серых тетраэдрических, с грубой поверхностью, кристаллов лангбейнита <0.5 мм.   | 11x9x5.5  |
| 49 | AP30-14 | На светло-коричневато-желтый апобазальтовый агрегат нарастают гроздьевидные сростки шишковатых серых и грязно-белых кристаллов лангбейнита размером до 0.5. Их покрывает очень тонкая белесая корочка афтиталитоподобного сульфата. Местами наблюдаются разноориентированные бесцветные иглы крашенинниковита длиной < 1 мм.   | 4x3x2     |
| 50 | AP30-15 | Базальт на глубину от 0.5 до 4 мм от поверхности образца замещается желтым пористым агрегатом санидина. На него нарастает густо-травяно-зеленая яснокристаллическая корочка ламмерита-β.   | 4x2.5x1.5 |
| 51 | AP30-16 | Базальтовый шлак на десятые доли миллиметра с поверхности замещается светло-желтым агрегатом кремнезема. Инкрустации состоят из щеточек мелких (до 0.5 мм) прозрачных кристаллов англезита и сплошных густо-травяно-зеленых корочек эвхлорина (образец из «зеленой» зоны).   | 6.5x5.5x5 |
| 52 | AP69-1  | Уплощенный кусок шлака частично замещен агрегатом желтоватого санидина, который, в свою очередь, покрыт сероватой яснокристаллической коркой сульфатов группы лангбейнита, на которую нарастают пучки белого игольчатого санидина и расщепленные фиолетово-коричневые кристаллы МГА (<0.5 мм).   | 3x2.5x0.7 |
| 53 | AP69-2  | То же, что AP69-1  | 3x2x0.5   |
| 54 | AP69-3  | Базальт частично замещен агрегатом желтоватого санидина с коркой сульфатов. МГА представлены темно-фиолетовыми и коричневыми зернами. На участках преимущественно санидинового состава присутствуют зерна и корочки ярко-травяно-зеленого ламмерита-β. Развит обильный тенорит в виде пластинчатых кристаллов-двойников до 2 мм.   | 2.5x2x1.5 |

55	AP69-4	Базальт практически полностью замещен кремово-желтым (до грязно-вишневого) пористым санидиновым агрегатом с мельчайшими включениями гематита. Поверх санидина и в порах развиты голубовато-зеленые стебельчатые выделения, состоящие из лангбейнита и медного арсената (ламмерит?), а также сростки таблитчатых кристаллов густо-травяно-зеленого ламмерита, молочно-белые чуть зеленоватые (за счет включений медных арсенатов) корочки кристаллов афтиталита. Местами наблюдается обильная присыпка гематита и крупные (до 2 мм) двойники тенорита.	2x1.5x1.5
56	AP69-5	Базальт полностью замещен (реликты под бинокляром не наблюдаются) пористым кремово-белым (до темно-желтого) санидиновым агрегатом, который покрыт корочками и "изъеденными" кристаллами серовато-синего МГА и ярко-салатово-зеленого медного арсената (kozyrevskit?), а также пластинчатыми двойниками и иглами ("стрелами") тенорита размером до нескольких миллиметров.	2.5x2x1.5
57	AP69-6	Уплощенный кусок шлака с поверхности замещен желтоватым агрегатом санидина на глубину 1-2 мм. Далее наблюдается тонкая (~ 0.5 мм) сахаровидная корочка из сульфатов группы лангбейнита и двух медных арсенатов (салатового и темно-голубовато-зеленого цвета – козыревскит и ламмерит?), а также мелкие зерна гематита и двойники тенорита размером до 3 мм.	2.5x2.5x0.8
58	AP69-7	Базальт почти полностью замещен пористым кремово-белым (до темно-желтого) санидиновым агрегатом, на который нарастают сростки таблитчатых и бочонковидных кристаллов голубовато-зеленого ламмерита размером до 1 мм. Кристаллы покрыты тонкой прозрачной сахаровидной корочкой лангбейнита. Санидиновый агрегат содержит отдельные мелкие (до 0.5 мм) гнезда ярко-травяно-зеленого ламмерита-β(?). Местами поверх корок наблюдается зернистый тенорит.	1.5x1.5x1
59	AP69-8	Уплощенный кусок шлака замещается лангбейнит-санидиновым агрегатом с поверхности и по порам на глубину до 1 мм. Сверху развиты бесцветные яснокристаллические корочки лангбейнита с присыпкой гематита. Местами на апобазальтовый агрегат нарастают корочки медных арсенатов густо-травяно-зеленого (ламмерит-β) и салатового (kozyrevskit?) оттенков, совместно с которыми развиты пучки удлиненных прозрачных кристаллов санидина.	2.5x1.5x0.7
60	AP69-9	Базальтовый шлак замещен санидиновым агрегатом на глубину < 1 мм с поверхности, при этом непосредственно на незамещенные участки базальта часто нарастают зерна медных арсенатов светло- и густо-травяно-зеленого оттенков (ламмерит-β и ламмерит?). За счет арсенатных включений корочки санидина и лангбейнита частично окрашиваются в светло-зеленый оттенок.	2x2x1.5
61	AP69-10	Базальт в значительной степени замещен желтым до темно-розового агрегатом санидина, на который нарастают изометричные фиолетовые зерна и коричневые щетки удлиненных кристаллов МГА, покрытые мелкими чешуйками фторфлогопита.	1.5x1x0.7

### Арсмирандитовая ассоциация

- |    |                 |  |             |
|----|-----------------|--|-------------|
| 62 | ТОЛБ4650-4654-1 | Инкрустации можно разделить на две зоны. В первой (по площади примерно половина образца) на кремво-белый апобазальтовый агрегат санидина нарастают рыжеватые прерывистые корочки фазы кремнезема, щеточки бесцветных кристаллов котуннита, редкие плохообразованные кристаллы медных арсенатов разных оттенков зеленого (<0.5 мм) и массивные белые и чуть зеленоватые сульфатные корочки. В другой половине образца шлак покрыт зернистым агрегатом гематита и тенорита с нарастающими на них щетками кристаллов котуннита, изумрудно-зелеными таблитчатыми кристаллами ламмерита до 1 мм и корочками густо-травяно-зеленого арсмирандита(?).   | 7x4x3.5     |
| 63 | ТОЛБ4650-4654-2 | В срезе образца видно, что базальт замещается кремвоым агрегатом санидина на глубину 2-4 мм от поверхности. Агрегат санидина покрывает рыжеватая тонкая корочка фазы кремнезема и густо-травяно-зеленая – арсмирандитоподобного минерала; отдельные участки апобазальтового агрегата окрашены включениями в зеленый оттенок. В измененной породе наблюдаются сизые и светло-сиреневые гнезда размером до 10 мм, состоящие из расщепленных кристаллов МГА.  | 7x4.5x3     |
| 64 | ТОЛБ4650-4654-3 | Непосредственно на базальт нарастает бесцветная сульфатная корочка около 1 мм толщиной. На ее поверхности наблюдаются тонкие скопления мельчайших травяно-зеленых зерен арсмирандита, хорошо образованные кристаллы сильвина до 2 мм, белые радиально-лучистые агрегаты длиннопризматических кристаллов санидина, а также желтые массивные корочки фазы кремнезема. В другой части образца арсмирандита нет, а в корочке присутствуют мелкозернистые скопления гематита и минерала медно-красного цвета.   | 5.5x3.5x2.5 |
| 65 | ТОЛБ4650-4654-4 | На песочно-желтом санидиновом агрегате - прерывистые инкрустации из скоплений изометричных мельчайших кристаллов гематита с синеватой побежалостью, конвертообразных фиолетовых и сизых кристаллов до 1 мм, зернистых скоплений и сиреневато-коричневых тонких призм (<0.5 мм длиной) МГА. Местами на санидине - бесцветные тонкие корочки сульфатов и розетковидные сростки пластинчатых кристаллов тенорита до 2 мм. Изредка в порах - агрегаты соломенно-желтых и красноватых игл длиной < 0.5 мм(?).   | 7.5x7x6     |
| 66 | ТОЛБ4650-4654-5 | В образце выделяются две зоны - с арсмирандитом и без него, но с обильными МГА. Во второй зоне МГА представлены зернистыми скоплениями светло-сиреневого цвета, сростками очень мелких призматических коричневых кристаллов, расщепленными сизыми и темно-фиолетовыми кристаллами до 1 мм. Мелкие гнезда МГА и розетковидные сростки пластинчатого тенорита размером до 2 мм неравномерно рассеяны по светло-желтому агрегату санидина, местами покрытому тонкой рыжей корочкой фазы кремнезема. В другой зоне апобазальтовый агрегат окрашен в темно-травяно-зеленый оттенок благодаря мельчайшим вроскам арсмирандита. Среди него также наблюдаются сизые гнезда до 2-3 мм, состоящие из расщепленных кристаллов МГА, и тенорит. Арсенатную корку покрывают прерывистые скопления кристаллов сильвина до 2 мм, частично тоже окрашенные в зеленый оттенок. | 7.5x5x4.5   |

67	ТОЛБ4650-4654-6	Базальт почти полностью замещен агрегатом санидина, в котором участки вокруг пор имеют кремово-белый оттенок, а далее приобретают нежно-розовый цвет. На этот агрегат пятнами нарастают скопления мельчайших густо-оливково-зеленых кристаллов арсмирандита, сростки плохообразованных фиолетово-коричневых кристаллов МГА с присыпкой гематита, темно-желтые корочки фазы кремнезема и кристаллы сильвина до 2 мм с вростками сиреневых зерен МГА.	3x3x2
68	ТОЛБ4650-4654-7	На образце наблюдается бесцветная сульфатная корочка с нарастающими на нее расщепленными сизыми и темно-сиреневыми кристаллами МГА, зернистыми скоплениями гематита и тенорита, тончайшими густо-оливковыми налетами арсмирандита и рыжеватыми выделениями фазы кремнезема.	3.5x3x2.5
69	ТОЛБ4650-4654-8	На светло-желтый санидиновый апобазальтовый агрегат нарастает прерывистая темно-травяно-зеленая корочка, состоящая из мельчайших кристаллов арсмирандита, также массивные бесцветные сульфатные корочки, чешуйки тенорита до 1 мм и редкие, чуть оплывшие, кристаллы сильвина до 2 мм	2.5x2.5x1.5
70	ТОЛБ4650-4654-9	На срезе видно, что почти весь базальт замещен пористым кремово-белым (или зеленоватым за счет включений) агрегатом. Поверхность образца покрыта очень тонкой темно-травяно-зеленой сплошной корочкой из мельчайших зерен арсмирандита, а также скоплениями сизых расщепленных кристаллов МГА. На арсенаты нарастает тенорит в виде отдельных мелких чешуек и розетковидных сростков до 1 мм, а также корка из оплывших кристаллов сильвина.	2.5x2x1.5

#### **Низ зоны арсенатов группы аллюодита**

71	ТОЛБ-5423`	Шлак под корками фторфлогопита, кальцийохиллерита и гематита (проба)	2x1.5x0.5
72	ТОЛБ-5381`	Шлак под коркой бадаловита (проба)	1x0.8x0.4; 1.3x1x0.5
73	ТОЛБ-5487	Шлак под коркой бадаловита, сильвина, рутила (проба)	4x3x3
74	ТОЛБ-5403`	Шлак под коркой сильвина (проба)	3x1.5x0.8
75	АРЗ-1	Шлак на десятые доли миллиметра замещен желтовато-кремовым полевошпатовым агрегатом и покрыт щеточками синих призматических МГА до 2 мм с корочкой сульфата группы афтиталита.	3x1.5x1.5
76	АРЗ-2	Шлак на десятые доли миллиметра замещен желтовато-кремовым полевошпатовым агрегатом и покрыт щеточками синих призматических МГА размером до 2 мм.	3.5x2x2
77	АРЗ-3	Измененный шлак покрыт удлиненными пластинчатыми кристаллами светло-зеленого бадаловита и синего кальцийохиллерита размером до 1.5 мм. Местами на них нарастают мутные белесые корочки беломаринаита.	3.5x3x2.5

78	AP3-4	Шлак на глубину до 1 мм замещен бежевым полевошпатовым агрегатом. В одной части образца на шлаке наблюдаются щеточки синих слабо расщепленных призматических кристаллов МГА до 2 мм с нарастающими на них белыми кристаллами сильвина до 1 мм размером; в другой части инкрустации состоят из присыпки гематита, а также сильвина двух зарождений: водяно-прозрачных мелких (<0.5 мм) кубических кристаллов и белых, более крупных (до 1.5 мм), футляровидных и уплощенных.	4x3.5x1.5
79	AP3-5	По базальту развит коричневатый агрегат полевого шпата и фторфлогопита. На измененный шлак нарастает щетка синих призматических, в разной степени расщепленных, кристаллов МГА длиной до 1.5 мм, которые находятся в тесном срастании с таблитчатыми кристаллами гематита до 1 мм размером. По периферии щетки наблюдаются мельчайшие ярко-оранжевые сферолиты касситерита.	5.5x3.5x2
80	AP3-6	Пористый шлак замещен белым санидиновым агрегатом на очень малую глубину - менее 0.5 мм. Корка состоит из призматических хорошо оформленных густо-фиолетовых (до черного) кристаллов МГА длиной до 0.5 мм, собранных в щеточки; из мелких (до 1 мм) белых радиально-лучистых агрегатов санидина; присыпки гематита, а также из обильных белых кубических кристаллов сильвина, нарастающих поверх МГА и санидина.	5x4x3.5
81	AP3-7	Кремово-желтый апобазальтовый агрегат санидина, развитый в шлаке на глубину менее 5 мм, покрыт щеточками фиолетово-синих призматических кристаллов МГА (длиной до 1 мм), медово-желтыми мельчайшими (до 0.1 мм) зернами свабита и тилазита, белыми радиально-лучистыми агрегатами санидина (до 1 мм) с присыпкой белых кубических кристаллов сильвина величиной до 2 мм. Местами встречаются скопления мельчайших чешуек золотистого фторфлогопита.	8x5x3
82	AP3-8/1	Апобазальтовый агрегат песочно-желтый, санидин-фторфлогопитовый, развит в шлаке на глубину до 5 мм под коркой, глубже - вдоль плоскости раскалывания бомбы. Корка состоит из мелкозернистого гематита, сине-фиолетового тонкокристаллического агрегата МГА, скоплений золотисто-желтого фторфлогопита и молочно-белых футляровидных кристаллов сильвина величиной до 2 мм.	6x4x3
83	AP3-8/2	Та же корка; участок с мелкими оранжевыми сферолитами касситерита и радиальными сростками белых кристаллов санидина.	2x1.5x1
84	AP3-8/3	Та же корка, с футляровидными кристаллами сильвина до 7 мм; фторфлогопитовый агрегат прослеживается на 2 см вглубь образца.	5x3x2
85	AP3-9	Корка мощностью до 5 мм состоит из метельчатых агрегатов сильно расщепленных кристаллов МГА темно-серо-сизого оттенка, находящихся в срастании с гематитом и золотисто-желтыми скоплениями фторфлогопита. Узкая полоса инкрустаций (до 5 мм шириной) покрыта мелкими (менее 0.5 мм) оплывшими белыми кристаллами минерала группы афтиталита.	6.5x4x3.5
86	AP2-1	Почти неизменный красноватый шлак с инкрустациями изометричных красных кристаллов касситерита до 1 мм, черных бочонков гематита до 0.5 мм и корочкой ангидрита.	2x1.3x0.5

87	AP2-2	Шлак на глубину до 5-8 мм замещен агрегатом белого пористого санидина. На нем с одной стороны образца - корочка изометричных, размером до 2 мм, кристаллов гематита, с другой - "пушистые" сферолиты касситерита около 1 мм диаметром оранжевого до кирпично-красного цвета. Местами - корочки белого минерала группы афтиталита.	3.5x2.5x2.5; 5.5x3x3
88	AP2-3	Кремowo-белый апобазальтовый агрегат покрыт корочкой из мельчайших сферолитов оранжево-красного касситерита, скоплениями таблитчатых гексагональных кристаллов гематита до 1 мм и кубиков сильвина до 2 мм. Местами - расщепленные таблитчатые кристаллы полихромного МГА до 2 мм.	5.5x5x4.5; 3x2x2; 4.5x2.5x1.5
89	AP2-4	Шлак покрыт белыми матовыми крупными (до 3 мм) гексагональными пластинками беломаринаита.	3x2x2
90	AP2-5	Апобазальтовый агрегат имеет песочно-желтый цвет за счет составляющих его агрегатов мельчайших чешуек фторфлогопита. Корочка состоит из скоплений таблитчатых кристаллов гематита до 2 мм и футляровидных кристаллов сильвина до 3 мм.	5.5x4x3; 4x2.5x1.5; 3.5x2.5x2
91	AP2-6	Кремowo-белый апобазальтовый санидиновый агрегат покрыт золотисто-желтыми агрегатами фторфлогопита, местами с корочкой из мельчайших сферолитов оранжево-красного касситерита, скоплениями таблитчатых гексагональных кристаллов гематита до 1 мм, редкими расщепленными дощатыми кристаллами сиреневого МГА до 0.5 мм, кубическими кристаллами сильвина до 2 мм.	4x3x3
92	AP2-7	Корка на измененном шлаке состоит из яснокристаллического агрегата гематита с гнездами (до 3 мм) сиреневых зерен МГА, покрытых тончайшим налетом минералов группы афтиталита; наблюдается также участок площадью около 1 см <sup>2</sup> , покрытый мельчайшими сферолитами ярко-оранжевого касситерита. Корка нарастает на песочно-желтый агрегат, состоящий преимущественно из фторфлогопита (и отчасти санидина), который прослеживается на глубину до 1.5-2.5 см. С одной стороны образца апобазальтовый агрегат существенно санидиновый, белого цвета. Глубже в шлаке встречаются отдельные гнезда неправильной формы, где по базальту и в порах развивается ярко-рыжий фторфлогопит.	12x8x6.5
93	AP2-8	Апобазальтовый агрегат песочно-желтый, санидин-фторфлогопитовый, прослеживается под коркой на глубину менее 5 мм; глубже по сколу отмечаются участки (площадью до 3 см <sup>2</sup> ) развития бледно-золотистого фторфлогопита. Корка состоит из почек гематита и магнезиоферрита, обрастающих редкими, очень мелкими (<0.2 мм) ярко-красными кристаллами форстерита (?) и золотистыми чешуйками фторфлогопита. Часть почек покрыта толстотаблитчатыми белыми оплывшими кристаллами (до 1 мм) минерала группы афтиталита. Корку покрывает обильный мелкий сильвин ("сильвинит") в виде мутно-белых кубических кристаллов размером до 1 мм (он нарастает в т.ч. и на сульфат группы афтиталита); сильвин заполняет и поры в шлаке на глубину до 3 см.	15x11x3.5
94	AP2-9	Яснокристаллическая корка гематита с гнездом сиреневых зерен МГА (~5x5 мм) нарастает на белый полевошпатовый апобазальтовый агрегат, который развит по базальту на глубину примерно до 5-7 мм. В объеме шлак отмечается также гнездо диаметром около 5 см, где порода замещена медово-желтым агрегатом фторфлогопита, а поры частично заполнены молочно-белым сильвином.	11x8x4.5



95	AP2-10	Шлак на глубину до 2.5 см замещен белым полевошпатовым агрегатом; глубже наблюдается гнездо площадью 2x1.5 см, где по базальту развит золотисто-желтый агрегат фторфлогопита. Корка состоит из мелкозернистого гематита, местами покрытого белой сахаровидной корочкой ангидрита (?).	8x6x4.5
96	AP2-11	Апобазальтовый агрегат на глубину около 1 см полевошпатовый, кремово-белый; глубже он сменяется существенно фторфлогопитовым песочно-желтым агрегатом. Корка состоит из мелкокристаллического гематита, покрытого сростками бесцветных пластинчатых кристаллов (величиной менее 0.5 мм) минерала группы афтиталита.	4x4x2.5
97	AP2-12	Корка состоит преимущественно из агрегата гематита разной морфологии. Апобазальтовый агрегат санидиновый и существенно фторфлогопитовый; распределение обоих типов под коркой неравномерное - гнездами, пятнами.	5x3x1.5
98	AP2-13	Фрагмент бомбы почти без инкрустаций - лишь с редкой присыпкой гематита. С поверхности в шлаке визуально не отмечается признаков замещения; глубже 1-3 см по базальту развит песочно-желтый агрегат (фторфлогопит?).	7x6x3
99	AP2-14	Корка состоит из крупных (до 2 мм) кристаллов гематита (преимущественно изометричных, иногда пластинчатых), собранных в почки диаметром до 5 мм; местами гематит образует сростки с ярко-оранжевым касситеритом. Небольшие участки корки покрыты неясными корочками бледно-зеленовато-желтого минерала с сильным блеском (свабит?). Корка нарастает на массивный базальт без визуальных признаков замещения; глубже, в более пористых участках по породе развивается золотисто-желтый агрегат фторфлогопита, перемежающийся с участками белого санидина.	8x7x3
100	AP2-15/1	Корка, состоящая из "лопатонок" гематита величиной до 7 мм, а также из сферолитов ярко-оранжевого касситерита, собранных в почки, нарастает на песочно-желтый санидин-фторфлогопитовый агрегат, который прослеживается в шлаке на глубину до 1.5 см.	5.5x3.5x2.5
101	AP2-15/2	То же	7x5x3
102	AP2-15/3	То же	8x6x4.5
103	AP2-16	Апобазальтовый полевошпатовый агрегат полевого шпата от светло-желтого до кремово-белого цвета покрыт маломощной корочкой тонкозернистого гематита с редкими выделениями золотисто-желтого фторфлогопита, "пушистыми" тонкоигольчатыми агрегатами санидина; местами - мутно-белыми кубиками сильвина размером до 1 мм.	5x4.5x3
104	AP2-17/1	Апобазальтовый агрегат светло-бежевый, существенно фторфлогопитовый, прослеживается под коркой на глубину 2.5-3 см, но неравномерно. Корка состоит из скоплений молочно-белых футлярвидных кристаллов сильвина, тонкозернистого гематита и позднего золотисто-желтого фторфлогопита.	6x4x3
105	AP2-17/2	То же	5x4x3
106	AP2-18/1	Корка полностью состоит из тонкокристаллического гематита и магнезиоферрита. Зона изменения базальта под ней кирпично-красная, мощностью около 1 см; возможно с фторфлогопитом.	7x6x6

107	AP2-18/2	То же	8x6x4.5
108	AP2-19	Корка, состоящая из мелкозернистого гематита и скоплений молочно-белых кубических кристаллов сильвина величиной до 1 мм, нарастает на песочно-желтый санидин-фторфлогопитовый апобазальтовый агрегат, имеющий мощность от 3 до 15 мм. Поры в шлаке частично заполнены сильвином; по трещиноватым зонам развивается агрегат золотисто-желтого фторфлогопита.	12x11x6
109	AP2-20	Инкрустации состоят из тонкозернистого не очень обильного гематита и неясных мутных белесых корочек сульфата группы афтиталита толщиной менее 0.5 мм, с редкими обособлениями красно-коричневых зерен МГА; все эти фазы обрастают кристалликами (до 1 мм размером) молочно-белого мутного сильвина. Апобазальтовый агрегат имеет мощность до 1.5 см; частично он белый - санидиновый, - частично - светло-бежевый - с фторфлогопитом.	8x7x3

#### Белая зона

110	ТОЛБ 6615-1	Корка белого пластинчатого ангидрита (без шлака) с оранжевыми почками гранатов ряда шеферит-берцелиит (1-3 мм диаметром), ярко-желтыми мелкими кристаллами тилазита до 0.5 мм, соломенно-желтыми игольчатыми сростками рабдоборита (до 2 мм) и коричневыми иглами людовигита (до 2 мм).	4x3.5x3
111	ТОЛБ 6615-2	Два фрагмента шлака (с поверхности покрытые присыпкой магнезиоферрита), сцементированные ангидритом. Среди ангидрита наблюдаются сростки (~ 0.5-1 мм) оранжевых кристаллов гранатов ряда берцелиит-шеферит, лимонно-желтые кристаллические выделения тилазита, обильные иглы (до 3 мм длиной) коричневого людовигита и соломенно-желтого рабдоборита.	5x4x3.5
112	ТОЛБ 6615-16	На глубину 5-10 мм наблюдается развитие по базальту светло-зеленого (переходящего в бежевый внутри образца на срезе) агрегата диоксида и гаюина. Корка мощностью около 5 мм состоит из белого пластинчатого ангидрита, густо-оранжевых почек берцелиита диаметром до 3 мм; оранжево-желтых кристаллов свабита (<0.5 мм); местами встречаются веерообразные сростки игл людовигита до 3 мм длиной.	6x4.5x3.5
113	ТОЛБ 6615-21	Состав инкрустаций тот же, что и в образце ТОЛБ6615-16. В шлаке под коркой на срезе не отмечается заметных изменений.	4x3.5x3.5
114	ТОЛБ 6615-26	Только корки, без остатков шлака. На белом ангидрите - желтые и светло-оранжевые кристаллические выделения свабита и тилазита. Местами мелкие иглы людовигита <1 мм длиной.	2x1.5x0.8; 2x1.5x1; 1.7x1.5x0.7
115	ТОЛБ 6615-31	На глубину 1.5-2 см от поверхности в шлаке прослеживается развитие по базальту грязно-зеленого и бежеватого агрегата. Корка с одной стороны образца состоит из пластинчатого ангидрита, с другой - из кристаллических почек магнезиоферрита.	4.5x3.5x3; 4x4x3.5
116	ТОЛБ 6615-33	Только корка, без остатков шлака. На белом ангидрите - оранжевые почки гранатов ряда берцелиит-шеферит (до 3 мм диаметром).	3x3x2

117	ТОЛБ 6615- 34	Изменения в базальте выражены в его замещении кремовым, чуть розоватым пористым агрегатом диопсида и гаюина. Корка состоит мельчайших октаэдрических кристаллов магнезиоферрита, нарастающих непосредственно на измененный шлак. Поверх местами отмечаются сростки пластинчатого ангидрита величиной до нескольких миллиметров.	5.5x4x4
118	AP1-1	Значительная часть шлака (на срезе) остается визуальнo неизменной, но ближе к поверхности образцов наблюдается светло-зеленая метасоматическая зонка 0.5-2 мм. Корка изменчивой толщины состоит из белого пластинчатого ангидрита, оранжевых сферолитов минералов ряда шеферит-берцелиит (диаметром 1-3 мм), соломенно-желтых игл рабдоборита и коричневых - людовигита (до 2 мм длиной).	3x2x2; 1.5x1.2x0.8; 2.5x2.5x1.5; 3x2.5x2.2
119	AP1-2	Базальт почти полностью замещен светло-бежевым сахаровидным агрегатом, состоящим из диопсида и гаюина. Измененную породу покрывает серая силикатная корочка и слой бесцветного ангидрита толщиной 3-5 мм.	1.5x1.2x1
120	AP1-3	Шлак замещен кремовым агрегатом Na-санидина, местами сероватым за счет включений магнезиоферрита.	1x0.5x0.5; 1.3x0.5x0.3
121	AP1-4	Измененный шлак (коричневатый, состоящий преимущественно из Na-санидина) с серо-розовыми кустистыми агрегатами кальцийохиллерита, покрытыми бесцветным ангидритом.	3x2x1
122	AP1-5	Измененный шлак (коричневатый, состоящий преимущественно из Na-санидина) с нежно-сиреневой корочкой пластинчатых кристаллов ангидрита, нарастающих на кальцийохиллерит.	4x2x2
123	AP1-6	Шлак на 4-5 мм от поверхности замещен агрегатом светло-зеленого (с поверхности, далее переходящего в светло-бежевый) диопсида. Корка также состоит из кристаллов диопсида, местами с присыпкой гематита.	6x5x4.5
124	AP1-7	Измененный шлак покрыт агрегатом золотистого чешуйчатого фторфлогопита, на который нарастают мелкие розетки ангидрита с сиреневатыми вростками кальцийохиллерита.	3x2x2
125	AP1-8	На образце мощная корка гематита, магнезиоферрита и, местами, ангидрита. С поверхности на глубину до 5-8 мм шлак замещается грязно-зеленым и светло-бежевым агрегатом, состоящим преимущественно из диопсида и гаюина. Далее внутрь образца по порам наблюдаются участки светло-серого цвета, сложенные Na-санидином.	6x4x4
126	AP1-9	Розоватый апобазальтовый диопсидовый агрегат покрыт мощной (5-10 мм) яснокристаллической магнезиоферрит-гематитовой коркой с нарастающими на нее изометричными кристаллами (до 0.5 мм) ярко-красного форстерита. По краю образца - тонкая корочка ангидрита.	8x4x3
127	AP1-10	На апобазальтовом агрегате - яснокристаллическая гематит-магнезиоферритовая корка (~5 мм толщиной), поверх - корочка ярко-красных кристаллов форстерита (до 0.5 мм) и отдельные тонкие, чуть просвечивающие черные гексагональные пластинки гематита.	6x5x4.5

128	AP1-11	Шлак на глубину до 1 см замещен светло-бежевым агрегатом диопсида и гаюина, который местами за счет включений магнезиоферрита приобретает темно-серый цвет. Корка мощностью 2-10 мм состоит из бесцветного пластинчатого ангидрита с удлинено-призматическими кристаллами бесцветного свабита, бледно-зеленоватыми сахаровидными почками кальцийохиллерита (тоже покрытых ангидритом), редкими светло-оранжевыми ангидрит-берцелиитовыми почками до 3 мм диаметром и наростами в виде удлинённых табличек размером до 3x1 мм, состоящих из зернистого гематита и покрытых бесцветным игольчатым свабитом с включениями барита и диопсида, а также октаэдрами магнезиоферрита до 0.5 мм. Часть образца без арсенатно-ангидритовой корки покрыта светло-коричневым гаюином, местами с корочками плагиоклазов разного состава.	9x6x4
129	AP1-12	Частично замещенный гаюин-диопсидовым агрегатом шлак покрыт коркой пластинчатого ангидрита с почками удлинённых светло-голубых кристаллов кальцийохиллерита до 1 мм и кустистыми бледно-зелеными корочками неидентифицированного арсената.	3x2x2
130	AP1-13	Шлак на 3-7 мм замещен пористым, чуть желтоватым агрегатом санидина. Поверх нарастает прерывистая корочка мелкокристаллического гематита, а также бледно-медово-желтых и зеленоватых полупрозрачных кристаллов минералов ряда свабит-фторапатит размером < 1 мм.	6x6x4
131	AP1-14	Спекшиеся куски шлака с различными типами замещения базальта - с развитием диопсида и Na-санидина.	8x4x4
132	AP1-15	Инкрустации мощностью до 1 см состоят из обильных скоплений мелких чешуек золотисто-желтого фторфлогопита, местами образующих розетковидные агрегаты, изометричных кристаллов кирпично-красного форстерита до 0.5 мм, яснокристаллических агрегатов гематита и магнезиоферрита. Шлак на глубину до 0.5 см под корками замещается по порам либо светло-кремовым, чуть розоватым агрегатом санидина, либо рыжеватым существенно слюдяным. В порах во всем объеме породы растут фторфлогопит и гематит (+магнезиоферрит).	8x7x4; 8x7x6; 5x3x3; 3x2x1.5
133	AP1-16	То же, что и AP1-15, но в породе заключен светло-серый карбонатный ксенолит (2x1x1 и 0.5x0.5x1 - две части в разных образцах). В порах базальта вокруг ксенолита и на его поверхности - скопления оливково-зеленых длиннопризматических кристаллов диопсида до 0.5 мм.	6x5x4; 9x6x5
134	AP1-17	Апобазальтовый агрегат гаюин-диопсидовый. Корка мощностью до 1 см состоит из зернистого гематита (+магнезиоферрит), поверх которого нарастает белый пластинчатый ангидрит (корочка 3-5 мм) с бледно-желтыми уплощенными кристаллами свабита и золотисто-коричневыми иглами людовигита до 0.5 мм. Местами поверх ангидрита - отдельные скопления мелких кирпично-красных кристаллов форстерита, а также почковидные выделения, сложенные зернистым гематитом. Под гематит-магнезиоферритовой коркой - тоже тонкий слой красного форстерита, нарастающего на базальт. В порах под коркой на глубину до 8 мм развиты форстерит и желтый мелкочешуйчатый фторфлогопит, глубже поверхность пор инкрустирована сахаровидным чуть розоватым гаюином и грязно-зелеными призмами диопсида.	14x12x8

135	AP1-18	Базальт во всем объеме образца замещается на глубину до 1-1.5 см светло-желтым агрегатом. Корка состоит из зернистых скоплений гематита и магнезиоферрита и розетковидных агрегатов золотисто-желтого фторфлогопита. Местами - белый налет ангидрита или афгиталита. С одной из сторон наблюдается полоса до 5 мм шириной из скоплений кирпично-красных кристаллов форстерита до 0.5 мм размером.	12x7.5x4
136	AP1-19	Базальт с имеет массивную текстуру и покрыт сероватым и желтоватым сахаровидным агрегатом диопсида и гаюина (?) с таблитчатыми бордовыми кристаллами менее 0.5 мм (МГА?). Часть образца покрывает корка ангидрита до 2 мм мощностью.	7x4.5x4.5
137	AP1-20	На корочке ангидрита около 0.5 мм мощностью - рыжеватые почки берцелиита и, вероятно, фрагменты шлака, замещенные коричневым агрегатом диопсида с нарастающей на него корочкой гематита. На глубину около 3 см под коркой прослеживается замещение базальта вокруг пор рыжеватым и грязно-зеленым агрегатом диопсида и развитие на поверхности этих агрегатов хорошо образованных длиннопризматических кристаллов диопсида. Глубже в объеме породы поры инкрустирует только гематит.	9x9x6
138	AP1-21	Шлак под коркой ангидрита на 5-10 мм замещен сахаровидным грязно-зеленым агрегатом. Корка пластинчатого ангидрита визуальнo имеет мощность до 5 мм и покрыта оранжевыми уплощенными кристаллами (?). На ней – «шляпа» (почти 10 мм) из диопсида и гематита (вероятно, фрагменты измененного шлака).	4.5x3x3
139	AP1-22	Базальт в различной мере замещен агрегатом серо-зеленого пироксена. Одна из поверхностей образца состоит полностью из сахаровидной корки диопсида. Под ней наблюдается зонка 2-4 мм, где в порах развит белый ангидрит - эффект ангидритовой корки с пироксеновой «шляпой».	7x4x4
140	AP1-23	Шлак под корочкой белого ангидрита (2-5 мм мощностью) замещается агрегатом коричневого и грязно-зеленого пироксена вокруг пор на глубину до 3 см, далее в порах развит только гематит. На корочке - фрагмент измененного шлака 0.5x0.5x1 см.	6x5x3
141	AP1-24	Шлак под коркой ангидрита с оранжевыми почками берцелиита и присыпкой гематита на 0.5-1.5 см замещается по порам зеленоватым агрегатом диопсида и гаюина.	4.5x4x3
142	AP1-25	Шлак с коркой оливково-зеленого диопсида в виде агрегатов столбчатых мельчайших кристаллов и белым ангидритом, заполняющим местами поры, неравномерно замещается по порам сахаровидным грязно-зеленым агрегатом. Базальт слоистый, с различной степенью пористости.	6.5x5x3
143	AP1-26	Базальт покрыт агрегатами рыжевато-коричневых и желтых длиннопризматических кристаллов волластонита в ассоциации с изометричными рыжими кристаллами андрадита. Местами - очень тонкая корочка белого ангидрита с вкраплениями кирпично-красных пластинчатых кристаллов <0.5 мм (?).	6x4x3.5
144	AP1-27	Песочно-желтый апобазальтовый агрегат покрыт корочкой мельчайших перламутровых октаэдрических кристаллов повеллита, зернистым гематитом, рыжеватыми длиннопризматическими кристаллами волластонита, а также гнездами до 5 мм диаметром из темно-медово-желтых и коричнево-красных изометричных кристаллов андрадита.	3.5x2x1.5

145	AP1-28	Шлак замещен песочно-желтым яснокристаллическим агрегатом и покрыт тонкой корочкой зернистого гематита в сростании с белыми сахаровидными выделениями повеллита и темно-желтыми длиннопризматическими кристаллами волластонита.	8x7.5x5
146	AP1-29	Базальт с различными текстурными особенностями примерно на 2 см под коркой замещается по порам коричнево-зеленым агрегатом диопсида и гаюина. Корка мощностью около 0.5 см состоит из гематита, белого пластинчатого ангидрита, лимонно-желтых мелких кристалликов тилазита.	7x4x4
147	AP1-30	По базальту развит полиминеральный агрегат, состоящий из зеленого диопсида и сахаровидного розоватого гаюина с белой корочкой сульфатов: с одной стороны наблюдается ангидрит, с другой - афтиталитоподобный минерал.	7x5.5x5
148	AP4-1	Бежевая корка толщиной около 3 мм, покрытая тонким слоем мелкозернистого гематита.	5x5x4
149	AP4-2/1	Кусок шлака из "белой" зоны (с коркой гипса - бывшего ангидрита), попавший на поверхность в область «горячего гипергенеза».	6x5x4.5
150	AP4-2/2	То же	5x3.5x2.5

#### **ФУМАРОЛА ЯДОВИТАЯ, ВТОРОЙ КОНУС СП БТТИ**

1	J1	Шлак с коркой лангбейнита, гематита и пийпита.	0.7x0.5x0.5
2	J3	Шлак с инкрустациями мелкозернистого гематита, яснокристаллическими корочками минералов группы лангбейнита, агрегатами двух разных медных сульфатов.	6x4x4
3	ТОЛБ-4539`	Шлак с коркой ламмерита, гематита, пийпита.	3x2.5x2

#### **ФУМАРОЛА ПЯТНО, ВТОРОЙ КОНУС СП БТТИ**

1	F1	Шлак с коркой эвхлорина, англезита, корякита и ангидрита.	1.5x0.6x0.6
---	----	---	-------------

#### **ФУМАРОЛА БЕЗЫМЯННАЯ, ВТОРОЙ КОНУС СП БТТИ**

1	ТОЛБ-5836`	Шлак с коркой гематита.	2.5x1.5x1
2	F3	Шлак покрыт мелкокристаллическим гематитом, поверх которого нарастают кустистые агрегаты расщепленных призматических кристаллов (до 3 мм длиной) ангидрита цвета слоновой кости до чуть розоватого, а также гексагональные просвечивающие пластинки гематита черного и красного цвета (в зависимости от толщины) диаметром до 1.5 мм.	7x5x3

## ФУМАРОЛА ГЛАВНАЯ ТЕНОРИТОВАЯ, ВТОРОЙ КОНУС СП БТТИ

1	Тн1	На темно-серый базальт (или апобазальтовый агрегат?) нарастают тонкие белые матовые корки и бесцветные, желтоватые или коричневатые сахаровидные агрегаты неидентифицированных Na-K-Mg-Са сульфатов (смесь?), а также почки и яснокристаллические корочки светло-травяно-зеленого медного сульфата.	4.5x3x2; 4x3x2
2	Тн2	На темно-серый базальт (или апобазальтовый агрегат?) нарастают яснокристаллические белые корочки сульфатов.	2x1.5x1
3	Тн3	Шлак покрывает тонкая (< 1 мм) серая яснокристаллическая корочка лангбейнита, поверх которой нарастают стебельчатые и почковидные белые агрегаты, а также сноповидные и радиально-лучистые скопления белых игольчатых или длинностолбчатых кристаллов сульфата наподобие крашениниковита. Местами - салатово- и голубовато-зеленые корочки из мельчайших кристаллов медных сульфатов. С другой стороны образца белые минералы менее обильны, а на серой корочке наблюдаются пластинчатые кристаллы и розетковидные агрегаты тенорита размером до 3 мм.	8x7x5.5
4	Тн4	На шлак нарастают обильные белые стебельчатые, сноповидные, радиально-лучистые агрегаты сульфата (напоминающего крашениниковит). Местами - корочка из расщепленных бежевых кристаллов вантгоффита.	9x7x4
5	Тн5	Базальт покрыт тончайшей бесцветной сахаровидной корочкой с мелкой присыпкой тенорита. Местами на ней - белые мельчайшие зерна, а также коричневатые почки (вантгоффит?) и агрегаты скелетных кристаллов тенорита до 5 - 10 мм.	8x6x5.5

## ПЕРВЫЙ КОНУС СП БТТИ

№	№ образца	Описание	Место сбора	Размер, см
1	ТОЛЬ-5720`	Шлак с хлоридной коркой	Северное фумарольное поле	2x1.3x1; 1.7x1.3x0.8
2	ТОЛЬ-4503`	Шлак с желтой опаловой коркой	Восточная часть конуса (близ вершины)	2.5x2x1.5
3	F2	Шлак с белой массивной хлоридной коркой с салтонсиитом.	Северное фумарольное поле	1x1x0.5
4	КІ-1	Измененный шлак рассыпчатый, рыхлый, имеет буровато-красный цвет и переходит в землистую лимонно-желтую корку до 1.5 см толщиной с песочно-желтым налетом. С другой стороны образца - почки и массивные корочки до 5 мм толщиной канареечно-желтого цвета с восковым блеском.	Северное фумарольное поле	8x6x5
5	КІ-2	Измененный шлак представлен пористым хрупким агрегатом от кремово-желтого до рыжеватого цвета. Местами его покрывают тонкие (до 5 мм) канареечно-желтые корочки и почки с восковым блеском.	Северное фумарольное поле	4.5x3x2
6	КІ-3	Рассыпчатый измененный шлак кирпично-красного цвета покрыт тонкими (около 1 мм) порошковатыми белыми и желтыми корочками.	Северное фумарольное поле	5.5x3.5x3.5

7	КІ-4	Плотный шлак кирпично-красного цвета покрыт тонкими (около 1 мм) порошковатыми белыми корочками, местами с болотно-зеленым оттенком. В базальте видны вкрапленники оливина до 2 мм и темно-серый ксенолит (5x5 мм).	Северное фумарольное поле	6x3.5x3
8	КІ-5	На кирпично-красном плотном шлаке - кремово-розовые, серовато-розовые и голубовато-серые почки до 7 мм диаметром.	Северное фумарольное поле	4x2.5x2.5
<b>КОНУС НАБОКО</b>				
1	КН-1	Пористый шлак кирпично-красного цвета покрыт скоплениями белых расщепленных кристаллов ангидрита и нарастающих на них водяно-прозрачных уплощенных кристаллов гипса величиной менее 1 мм.	Западное фумарольное поле (со щита). Около 210°C	4x3x2.5
2	КН-2	Шлак кирпично-красного цвета покрыт прерывистыми кремово-белыми и розовыми яснокристаллическими корочками ангидрита, а также кустистыми агрегатами бесцветных водяно-прозрачных и розоватых уплощенных кристалликов гипса до 1 мм.	Западное фумарольное поле (со щита). Около 210°C	5.5x4x3.5
3	КН-3	Кирпично-красный, переходящий местами в светлый рыжевато-коричневый, шлак покрыт кустистыми, иногда радиальными, агрегатами белых уплощенных кристаллов ангидрита до 1 мм.	Западное фумарольное поле (со щита). Около 210°C	4.5x2x2
4	КН-4	Кирпично-красный шлак покрыт мельчайшими розовыми и оранжевыми почками с матовым блеском (?), кустистыми агрегатами слабо-розовых непрозрачных призматических кристалликов ангидрита до 1 мм, а также ажурными, очень тонкими, белыми и оранжевыми корочками (?).	Западное фумарольное поле (со щита). Около 210°C	5.5x5x4
5	КН-5	Кирпично-красный шлак покрыт щеточками розоватых полупрозрачных уплощенных кристаллов ангидрита до 2 мм длиной, а также кустистыми сростками более мелких водяно-прозрачных кристалликов гипса.	Западное фумарольное поле (со щита). Около 210°C	4.5x3x3
6	КН-6	Кирпично-красный шлак покрыт нежно-розовыми агрегатами сильно расщепленных (вплоть до сферолитов) непрозрачных кристаллов ангидрита. Толщина корочки до 5 мм. Местами - яснокристаллические выделения морковного цвета (?).	Западное фумарольное поле, хлоридная фумарола	4.5x4x3; 2x1x0.5; 2x1.5x0.5
7	КН-7	Измененный шлак имеет густо-вишнево-красный, местами переходящий в кирпично-красный, коричневатый и светло-желтый цвет. На нем - различимая только при увеличении присыпка белых мельчайших кристалликов, ажурные охристые выделения и остатки густо-красной стекловатой корочки (0.п мм толщиной).	Северное фумарольное поле. Около 150°C	4.5x4x2.5
8	КН-8	Густо-серый, с бронзовым отливом, базальт с поверхности замещен белым пористым агрегатом.	Северное фумарольного поля	8x7x5



### КОНУС ИЗВЕРЖЕНИЯ 1941 г.

1	K1941-1	Визуально неизменный коричневато-серый оливин-плагиофировый базальт покрыт тонкой белой перламутровой корочкой гипса; местами - чуть зеленоватый налет.	Потухшее фумарольное поле извержения 1941 г.	7x4.5x4
2	K1941-2	Оливин-плагиофировый базальт с белыми и рыжими массивными корочками (ангидрит, флюорит).		8x4.5x3
3	K1941-3	Оливин-плагиофировый базальт с корочками, состоящими из натечных концентрически-зональных ангидрит-флюоритовых агрегатов разного размера: сердцевина имеет розовый оттенок, далее - слои рыжего и розового цвета и жемчужно-белая перламутровая "скорлупа". Местами - землистые охристые корочки.		6x4x4; 5x5x4.5; 5x3x3; 5x4x3; 7x6x3

### КОНУС ВЫСОТА 1004

1	ТОЛЬ-5745	Шлак под коркой тенорита	Западное фумарольное поле	2.5x1.5x1
2	Г1004-1	Шлак с поверхности частично замещен агрегатом песочно-желтого пироксена. На нем - тонкие сахаровидные чуть коричневатые корочки (?), присыпка мелких (<1 мм) таблитчатых кристаллов гематита с синеватой побежалостью и сплошные корочки светло-травяно-зеленого фольбортита.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	8.5x8x6
3	Г1004-2/1	Базальтовый шлак частично замещен песочно-желтым агрегатом пироксена, поверхность которого инкрустирована корочкой мельчайших кристаллов гематита с синеватой побежалостью. Местами - редкие кустистые выделения белых мелких пластинчатых кристалликов (санидин?).	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	3.5x2x1.5
4	Г1004-2/2	То же		3x2.5x1.5
5	Г1004-3	Тонкая корочка из желтовато-зеленых лепешек фольбортита на рыжевато-коричневом апобазальтовом агрегате, поверхности пор которого инкрустированы присыпкой мельчайших кристаллов гематита.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	3x2.5x1
6	Г1004-4	Базальт частично замещен кремово-белым, до чуть желтоватого, агрегатом. В порах - инкрустации из мелких белых почек (санидин?) и гематита в виде изометричных и пластинчатых кристаллов. Небольшая часть образца покрыта корочкой желтовато-зеленого фольбортита.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	2.5x2.5x1.5
7	Г1004-5	Базальт слабо замещен с поверхности кремово-розовым агрегатом. В порах наблюдаются сплошные тонкие корочки и почки белого цвета(?), иногда чуть голубоватые, присыпка гематита и бесцветные пластинчатые кристаллики <0.5 мм (фторфлогопит?).	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	5x5x3
8	Г1004-6	Шлак имеет рыжеватый цвет. В нем местами видны оливково-зеленые изометричные кристаллы оливина до 2 мм. Шлак покрыт массивным агрегатом тенорита, а также тонкими корочками и почками хризоколлы от нежно-голубого до серо-зеленого цвета, местами с белесым матовым или перламутровым налетом.	Западное фумарольное поле	5x3x3

9	Г1004-7/1	Поверхность шлака и поры в нем инкрустированы светло- и темно-зеленовато-голубыми корочками, состоящими из мелких сферолитов хризоколлы, иногда с сердцевинами из тенорита.	Западное фумарольное поле	2.5x1.5x1.5
10	Г1004-7/2	То же; на хризоколле - жемчужно-белые почковатые агрегаты флюорита.	Западное фумарольное поле	3.5x3x2
11	Г1004-8	Шлак имеет охристо-желтый до кирпично-красного оттенок и покрыт тонкими перламутровыми корочками флюорита.	Западное фумарольное поле	3.5x3x2.5
12	Г1004-9	Шлак сцементирован темно-серым скрытокристаллическим агрегатом тенорита с тонкой голубоватой матовой корочкой. В отдельных участках шлака развит песочно-желтый агрегат(?). В базальте - обильные оливковые кристаллы оливина до 2 мм.	Западное фумарольное поле	5x3.5x2
13	Г1004-10	Шлак покрыт темно-серой скрытокристаллической корочкой тенорита и почковатыми агрегатами хризоколлы.	Западное фумарольное поле	2.5x1.5x1
14	Г1004-11	Шлак имеет с поверхности песочно-желтый оттенок и покрыт тонкими прерывистыми белыми, голубыми и бесцветными стекловатыми корочками, а также зернистыми агрегатами тенорита.	Западное фумарольное поле	7x6.5x5
15	Г1004-12	Базальт замещен кремово-белым и желтым пористым агрегатом, на поверхности которого - инкрустации мельчайших кристаллов гематита с синеватой побежалостью. В базальте - вкрапленники кирпично-красного оливина до 2 мм.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	8x4.5x3
16	Г1004-13	Базальт замещается кремово-белым, местами желтым, пористым агрегатом с обильными инкрустациями мельчайших кристаллов гематита. В базальте - вкрапленники кирпично-красного оливина до 2 мм. Участок около 1x1 см занимает корочка желтовато-зеленого фольбортита.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	7x7x4.5
17	Г1004-14	Фрагмент бомбы. Базальт с поверхности замещен пористым желтым агрегатом с присыпкой гематита. В базальте - кирпично-красные вкрапленники оливина до 2 мм.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	4x3.5x1.5
18	Г1004-15	Шлак с корочкой желтовато-зеленого фольбортита частично замещен песочно-желтым агрегатом. В базальте наблюдаются обильные кирпично-красные вкрапленники оливина до 2 мм.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	3x2x2
19	Г1004-16/1	Шлак с корочкой желтовато-зеленого фольбортита частично замещен песочно-желтым агрегатом. Среди фольбортита - обильный гематит в виде пластинчатых кристаллов до 1 мм и их сростков.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	2.5x2x2
20	Г1004-16/2	То же		1.5x1x0.5
21	Г1004-17	Шлак на глубину до 2 мм от поверхности замещается песочно-желтым агрегатом, на поверхности которого различимы желтые игольчатые кристаллы. Местами - скопления мельчайших кристалликов гематита.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	2x1.5x1.5

22	Г1004-18	Шлак частично замещен желтым пористым агрегатом, поверхность которого покрыта коркой из мельчайших пластинчатых кристаллов гематита.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	3x2x1.5
23	Г1004-19	Базальтовый шлак с одной стороны частично замещен песочно-желтым агрегатом диоксида, с другой - кремово-белым агрегатом полевого шпата. Поверхности инкрустированы скоплениями мелких пластинчатых кристаллов гематита.	Южное фумарольное поле, западная часть гребня	5.5x4.5x3
24	Г1004-20/1	Шлак, частично покрытый тонкой скрытокристаллической голубовато-зеленой коркой (с редкими гнездами < 0.5 мм ярко-желто-зеленого фольбортита), замещен пористым агрегатом от песочно-желтого (непосредственно под коркой) до кремово-желтого цвета.	Южное фумарольное поле, восточная часть гребня	7x4x3
25	Г1004-20/2	То же	То же	3x1.5x1.5
26	Г1004-20/3	То же	То же	2x2x1.5
27	Г1004-21/1	Шлак без визуальных признаков замещения покрыт тонкокристаллическими голубовато-зелеными и белесыми корочками, а также желто-зелеными "лепешками" < 1 мм фольбортита.	То же	6x3.5x2
28	Г1004-21/2	То же	То же	6x5x3
29	Г1004-22	Кирпично-красный шлак с тонкой присыпкой гематита отчасти замещен рыжим агрегатом (фторфлогопит?).	То же	3x2.5x2
30	Г1004-23	Шлак, покрытый сплошной коркой гематита (размер кристаллов <0.5 мм), частично замещен рыжим агрегатом (фторфлогопит?).	То же	4x3.5x3
31	Г1004-24	Шлак, покрытый прерывистой коркой гематита (размер кристаллов <0.5 мм), частично замещен песочно-желтым агрегатом.	То же	4x4x2
32	Г1004-25	Шлак покрыт тонкокристаллической корочкой гематита (и тенорита?), обильными гнездами, кустистыми выделениями голубовато-зеленого минерала и налетом болотно-зеленой фазы. Вкрапленник оливина размером около 2 мм имеет кирпично-красный цвет.	Южное фумарольное поле, восточная часть гребня (5 м к востоку от фольбортитовой зоны)	6x4x2.5
33	Г1004-26	Шлак покрыт тонкокристаллической корочкой оксидов (гематит и тенорит?), а также агрегатами пластинчатого голубовато-зеленого минерала, собранного в почки (псевдоморфозы по тенориту?); с одной стороны образца под корками наблюдается замещение шлака рыжеватым агрегатом.	Южное фумарольное поле, восточная часть гребня (5 м к востоку от фольбортитовой зоны)	8x7x3

34	Г1004-27	Шлак, покрытый тонкокристаллической корочкой оксидов (гематит и тенорит?), агрегатами пластинчатого тенорита, замещающего его голубовато-зеленого минерала и белесым налетом, частично замещен желтовато-серым пористым агрегатом.	Южное фумарольное поле, восточная часть гребня (5 м к востоку от фольбортитовой зоны)	2x3x2
35	Г1004-26	Кусок шлака с разной степенью пористости базальта с одной стороны покрыт (частично замещен?) песочно-желтым агрегатом, на который нарастает мелкокристаллическая корочка оксидов (гематит и тенорит?) с кустистыми пластинчатыми выделениями травяно-зеленого и темно-голубовато-зеленого минералов. С других сторон - налет светло-зеленовато-голубого цвета. В образце присутствуют вкрапленники кирпично-красного оливина размером до 7 мм.	Южное фумарольное поле, восточная часть гребня (центральная закопушка)	7x4x3
36	Г1004-27	Шлак с тонкими светло-зеленовато-голубыми и болотно-зелеными налетами частично замещен светло-бежевым агрегатом.	То же	4x3x1.5
37	Г1004-28	Шлак, замещенный по порам агрегатом кремово-белого цвета (санидин?), покрыт обильными скоплениями медово-желтой слюды.	То же	4x3x3
38	Г1004-29	Шлак с изменениями зонального характера: на глубину до 5 мм базальт частично замещен бежевым сахаровидным агрегатом, который покрыт голубовато-зелеными вторичными корочками и скоплениями гематита; глубже по порам развиты белые каймы. Многочисленные вкрапленники красного оливина.	То же	4x3x3
39	Г1004-30	Шлак замещен обильными медово-желтыми агрегатами слюды.	То же	6x3x3
40	Г1004-31	Базальтовый шлак замещен по порам агрегатом чешуйчатой серебристо-белой слюды.	Западное фумарольное поле, с уступа над линаритовой копью	8x5x3; 5x4x3
41	Г1004-32	Базальтовая брекчия, сцементированная голубовато-зелеными массивными агрегатами хризоколлы, с вкрапленниками оливина.	Западное фумарольное поле	9x6x4
42	Г1004-33	Голубая массивная корка хризоколлы на визуально неизменной породе.	Западное фумарольное поле	2x1.5x1.5
43	Г1004-34	Болотно-зеленый и голубоватый налет покрывает шлак, частично замещенный бежевым агрегатом. В измененной породе - многочисленные вкрапленники кирпично-красного оливина.	Южное фумарольное поле	3x3x2
44	Г1004-35	То же	То же	5x2.5x2.5
45	Г1004-36	Шлак, частично замещенный кремово-белым агрегатом, покрыт агрегатами мелкозернистого гематита, тонкой корочкой скрытокристаллического желто-зеленого фольбортита и скоплениями мельчайших гексагональных чешуек минерала с синей побежалостью.	Южное фумарольное поле	9x7x3
46	Г1004-37	Яснокристаллическая корка гематита толщиной до 5 мм нарастает на песочно-желтый апобазальтовый агрегат пироксена мощностью 0.5 - 2 см.	Южное фумарольное поле	12x8x4

47	Г1004-38	Яснокристаллическая корка гематита и магнезиоферрита толщиной 2-3 мм нарастает на шлак, в очень малой степени замещенный кремово-желтым агрегатом.	Южное фумарольное поле	7x6x3
48	Г1004-39	Песочно-желтый апобазальтовый пироксеновый агрегат без минеральной корки.	Южное фумарольное поле	3x3x1.5
49	Г1004-40	Прерывистая яснокристаллическая корочка гематита и минерала с синей побежалостью, местами покрытая тонким белесым налетом, нарастает на шлак, слабо замещенный песочно-желтым пироксеновым агрегатом.	Южное фумарольное поле	3x3x1.5
50	Г1004-41	Светло-кремовый апобазальтовый агрегат, покрытый яснокристаллической, почти сплошной, коркой гематита, с редкими белыми "почками" до 1 мм диаметром.	Южное фумарольное поле	9x6x5
51	Г1004-42	Шлак, в небольшой степени замещенный кремово-белым агрегатом, покрыт обильными золотисто-желтыми чешуйчатыми скоплениями слюды.	Южное фумарольное поле	7x5x4
52	Г1004-43	Шлак, с одной стороны образца замещенный светло-бежевым агрегатом, покрыт прерывистыми корочками тонкозернистого тенорита и кустистыми "почками" (диаметром до 3 мм) минералов светло-зеленовато-голубого и густо-голубовато-зеленого оттенков.	Южное фумарольное поле, восточная часть гребня (5 м к востоку от фольбортитовой зоны)	8x6x5
53	Г1004-44	Шлак, покрытый прерывистой коркой тонкозернистого гематита, частично замещен песочно-желтым агрегатом.	Южное фумарольное поле	7x6x4
54	Г1004-45	На шлак, частично замещенный бежеватым агрегатом, нарастает корочка белого гипса, покрытая тонкочешуйчатой золотисто-желтой слюдой.	Южное фумарольное поле	5x4x2
55	Г1004-46	Обильные вкрапленники кирпично-красного оливина в базальте под порошковатыми корочками бледно-голубого и желто-зеленого минералов.	Южное фумарольное поле	2x1.5x1
56	Г1004-47	Среди песочно-желтого апобазальтового агрегата, покрытого голубовато-зелеными порошковатыми корочками, находятся обильные вкрапленники оливина, частично или полностью замещенные ярко-желтым минералом (диопсидом?).	Южное фумарольное поле	2.5x1.5x1
57	Г1004-48	Шлак покрыт (и замещен?) обильными агрегатами серебристо-белой слюды.	Юго-западное фумарольное поле	12x7.5x7.5

### ФЛЮОБОРИТ

1	ТОЛБ 3641	Звездчатые жемчужно-белые агрегаты диаметром до 3 мм на измененном шлаке	Фумарола	4.5x4.5x3
2	Fl-1	Скопления мелких (до 1 мм) чуть желтоватых сферолитов в ассоциации с сильвином и синим МГА	Арсенатная Фумарола	6x3.5x3.5
3	Fl-2	Войлокоподобные белые агрегаты и сферолиты в ассоциации с афталитом и гематитом	Фумарола	4x3.3x3.5
4	Fl-3	Войлокоподобные белые агрегаты в ассоциации с гематитом и сиреневым МГА	Арсенатная Фумарола	4.5x3x2.5

## СУЛЬФАТНАЯ СЕРИЯ

### МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЛАНГБЕЙНИТА

1	ТОЛБ 4321	Светло-бежевый пористый "пузырь", состоящий из санидина и лангбейнита.	Ядовитая	5x3x2.5
2	ТОЛБ 3350-01	Яснокристаллические розовато-серые мутные корки кальциолангбейнита и лангбейнита на базальтовом шлаке.	Ядовитая	6x5x4
3	ТОЛБ 3350-05	Яснокристаллические розовато-серые мутные корки кальциолангбейнита и лангбейнита на базальтовом шлаке с гематитом и медными сульфатами.	Ядовитая	2x1.5x1.5; 1.5x1x0.7;
4	ТОЛБ 3350-12	Яснокристаллические розовато-серые мутные корки лангбейнита и кальциолангбейнита на базальтовом шлаке; бесцветные прозрачные тетраэдры лангбейнита 0.п мм с вростками лионсита, образующие скопления в виде щеток.	Ядовитая	6x4x4
5	ТОЛБ 4317	"Изъеденные" мутные белые тетраэдрические кристаллы кальциолангбейнита до 1 мм на корке с теноритом, гематитом и чубаровитом.	Арсенатная	5x4x1.5
6	ТОЛБ 4809	Бесцветные и красноватые корки с лангбейнитом, афтиталитом и ангидритом; тенорит, гематит.	Арсенатная	4x2.5x2
7	ТОЛБ 4769	Бледно-зеленые корочки лангбейнита и медных сульфатов на рассыпчатом желтом агрегате санидина с теноритом, гематитом и МГА.	Арсенатная	5x3x2.5
8	ТОЛБ 4316	Шлак покрыт корочкой из серых матовых тетраэдров кальциолангбейнита до 0.5 мм и белых радиально-лучистых агрегатов санидина диаметром до 2 мм.	Арсенатная	4x4x4
9	ТОЛБ 4380	Розоватые яснокристаллические корочки лангбейнита/ кальциолангбейнита на базальте.	Арсенатная	3x3x2
10	ТОЛБ 5686	Сероватая корочка кальциолангбейнита на фиолетовых кристаллах МГА.		проба
11	ТОЛБ 5703	Сероватая корочка кальциолангбейнита. нарастает на полихромный МГА, ассоциирующий с белыми кустистыми выделениями санидина.	Арсенатная	проба
12	ТОЛБ 5774	Лангбейнит образует розовые и желтые яснокристаллические корочки среди эвхлорина и других медных сульфатов.	Арсенатная	проба
13	ТОЛБ 5775	Лангбейнит образует розовые и желтые яснокристаллические корочки среди эвхлорина и других медных сульфатов.	Арсенатная	проба
14	L1	Чуть розоватые сахаровидные тетраэдры кальциолангбейнита в сростании с бесцветными гладкогранными тетраэдрами лангбейнита инкрустируют поверхность измененного шлака. Местами они нарастают на травянистую корочку медных сульфатов. С другой стороны образца - корка из мелкозернистых гематита и тенорита с медными сульфатами.	Ядовитая	7x4x3
15	L2	То же, что L1	Ядовитая	6.5x5x4

16	L3	Лангбейнит образует яснокристаллические розоватые корочки на базальтовом шлаке, частично замещенном желтоватым санидином. Иногда лангбейнит содержит вросстки медных сульфатов, за счет чего принимает зеленый оттенок. В том же образце присутствуют участки, где апобазальтовый санидиновый агрегат покрыт только присыпкой оксидов.	Фумарола Ядовитая	4x2.5x2
17	L10	Коричневатые и бесцветные корки из зерен кальциолангбейнита нарастают на санидиновый апобазальтовый агрегат; желтоватые стеклистые его корки находятся в сростании с фиолетовыми "лепешками" МГА, которые покрывают площадь около 3x3 см <sup>2</sup> образца. С другой стороны небольшой участок шлака покрыт голубовато-зелеными "лепешками" ламмерита и урусовита, на них - другой сульфат (ангидрит?).	Фумарола Арсенатная, 2021	5x5x5
18	L11	Белые и желтые сахаровидные корочки кальциолангбейнита на апобазальтовом агрегате санидина с ламмеритом и синим МГА.	Фумарола Арсенатная, 2021	5x4x3; 6x4x2
19	L18	Бесцветная, местами чуть розоватая, корочка из зерен и грубо образованных тетраэдров кальциолангбейнита нарастает на апобазальтовый агрегат санидина. Местами - редкие вросстки лионсита и медных сульфатов.	Ядовитая	6.5x3.5x3
20	L20	Корка из снежно-белых зерен кальциолангбейнита на измененном шлаке.	Ядовитая	7x4x3
21	L21	Розовые и чуть бежеватые сахаровидные корочки кальциолангбейнита нарастают на измененный шлак и травянистую корочку изумрудно-зеленого ламмерита. На кальциолангбейните местами гнезда бледно-голубых призматических кристаллов другого сульфата. Обильны мелкозернистые гематит и тенорит.	Ядовитая	5.5x4.5x3
22	L22	Обильные бесцветные, серые, розоватые и желтоватые тетраэдры с сахаровидной поверхностью, а также сплошные яснокристаллические корочки кальциолангбейнита и лангбейнита нарастают на желтый апобазальтовый агрегат санидина. Местами в них заключены мелкие кристаллы изумрудно-зеленого ламмерита. Обилён мелкозернистый гематит, образующий корочки поверх санидина и сульфатов.	Ядовитая	6x3x2
23	L23	То же, что L21	Ядовитая	5x4x3
24	L24	Б/цв. яснокристаллические корочки в ассоциации с минералом группы афтиталита и теноритом.	Арсенатная, 2021 г.	2.5x2.5x2
25	L25	Кластеры сероватых и медово-желтых кристаллов лангбейнита /кальциолангбейнита, покрывающие желтый апобазальтовый агрегат, с нарастающими на них кристаллами тенорита. На отдельных участках образца без лангбейнитовых корок санидиновый агрегат покрыт травяно-зелеными "лепешками" медного арсената и тонкой белой корочкой (?).	Арсенатная, 2021 г.	4.5x4x3

26	L26	Бесцветные и коричневые стеклстые корочки кальциолангбейнита с нарастающими на них синими конвертообразными кристаллами МГА, "лепешками" ламмерита, кристаллами гематита и тенорита.	Арсенатная, 2021 г.	3x2x2
27	L27	Сероватые сахаровидные корочки в ассоциации с теноритом, мелкими синими кристаллами МГА на кремово-белом агрегате санидина.	Арсенатная, 2021 г.	3x1.5x1
28	L28	"Пузыри", полностью состоящие из кремово-белого, местами чуть зеленоватого (за счет включений Си минералов) агрегата лангбейнита, покрытого травяно-зеленой прерывистой корочкой медного сульфата.	Арсенатная, 2021 г.	7.5x4.5x4; 4.5x3x2.5
29	L29	Белые грубо ограненные тетраэдрические кристаллы кальциолангбейнита в ассоциации с теноритом.	Арсенатная, 2021 г.	3.5x1.5x1; 7x4x4
30	L30	Яснокристаллические мутные корочки кальциолангбейнита серовато-коричневого и кремового оттенка, покрывающие апобазальтовый санидиновый агрегат, в ассоциации с теноритом, йохиллеритом, медными арсенатами.	Арсенатная, 2021 г.	4.5x3x3
31	L31	Кластеры густо-розовых грубо образованных кристаллов кальциолангбейнита в ассоциации с голубым метатенардитом и травяно-зелеными медными сульфатами на апобазальтовом агрегате санидина.	Арсенатная, 2021 г.	5x4x1; 3.5x1.5x1; 2.5x2.5x2.5; 4.5x4x1; 1.5x1x0.5
32	L32	Щетки прозрачных бесцветных кристаллов лангбейнита на визуально неизменном базальте с корочками медных сульфатов.	Арсенатная, 2021 г.	6.5x5.5x5
33	L33	Розовые яснокристаллические корочки лангбейнита/кальциолангбейнита, нарастающие на апобазальтовый санидиновый агрегат с корочками медных сульфатов.	Арсенатная, 2021 г.	2x2.5x1
34	L34	Щеточки водяно-прозрачных бесцветных кристаллов лангбейнита, нарастающие на апобазальтовый санидиновый агрегат с корочками медных сульфатов.	Арсенатная, 2021 г.	3.5x1.5x0.5
35	L35	Щеточки мелких розовых кристаллов лангбейнита/кальциолангбейнита, нарастающих на апобазальтовый санидиновый агрегат с густо-зеленой яснокристаллической корочкой эвхлорина.	Арсенатная, 2021 г.	4x2x3.5
36	L36	Кластеры розовато-белых шишковидных кристаллов кальциолангбейнита на апобазальтовом агрегате санидина с теноритом, отдельными мелкими кристаллами синего МГА и медного арсената.	Арсенатная, 2021 г.	6x4x3.5
37	L37	Сероватые яснокристаллические корочки лангбейнита, покрывающие визуально неизменный базальт. На лангбейните - тонкие бесцветные иглы (крашенинниковит?) и присыпка гематита.	Арсенатная, 2021 г.	4.5x3.5x3
38	L38	Щеточки хорошо ограненных бесцветных кристаллов лангбейнита, нарастающие на визуально неизменный базальт в ассоциации с медными сульфатами.	Арсенатная, 2021 г.	5.5x4.5x2
39	L39	Белые яснокристаллические корочки кальциолангбейнита с гематитом и урусовитом.	Арсенатная, 2021 г.	7x5.5x3.5



40	L40	Бесцветные корочки в порах санидинового апобазальтового агрегата под инкрустациями медных арсенатов.	Арсенатная, 2021 г.	3.5x2x2
41	L41	Белые массивные корочки лангбейнита / кальциолангбейнита на визуально неизменном базальте с редкими вростками медных арсенатов.	Арсенатная, 2021 г.	5x5x3
42	L42	Кластеры бесцветных и желтоватых шишковидных кристаллов под тончайшими корочками вольфита на почти неизменном базальте.	Арсенатная, 2021 г.	6.5x4.5x3
43	L43	Щеточки белых псевдооктаэдрических кристаллов кальциолангбейнита на агрегате санидина с вольфитом и медными арсенатами.	Арсенатная, 2021 г.	3.5x2.5x3; 3x2.5x2; 3.5x1.5x1
44	L44	Корочки серых изометричных кристаллов кальциолангбейнита на кремово-белом агрегате санидина с игольчатыми скоплениями крашенинниковита, мелкими кристаллами йохиллерита и теноритом.	Арсенатная, 2021 г.	6.5x2x2
45	L45	Гроздьевидные скопления серых грубоограниченных тетраэдрических кристаллов кальциолангбейнита в ассоциации с крашенинниковитом.	Арсенатная, 2021 г.	5.5x4.5x3; 5x3x2.5; 5x3.5x3
46	L46	Щетки бесцветных полупрозрачных скелетных кристаллов в ассоциации с голубовато-зелеными призматическими кристаллами арсената до 3 мм.	Арсенатная, 2021 г.	7x3x3
47	L47	Щеточки белых псевдооктаэдрических кристаллов кальциолангбейнита на апобазальтовом агрегате санидина с корочками медных сульфатов и тенорита.	Арсенатная, 2021 г.	7.5x6x5
48	L48	Сероватые и розоватые яснокристаллические корочки лангбейнита / кальциолангбейнита, покрывающие апобазальтовый агрегат санидина, в ассоциации с гематитом и теноритом.	Арсенатная, 2021 г.	6x4x2
49	L49	Замещенный кремовым санидиновым агрегатом базальтовый шлак покрыт белой сахаровидной корочкой афтиталита с вростками синих призматических кристаллов МГА и нарастающим на них теноритом разной морфологии. В корке и пустотах в измененном шлаке - гроздьевидные скопления медово-желтых грубообразованных кристаллов кальциолангбейнита.	Арсенатная, 2021 г.	8x6x3
50	L50	Коричневатые яснокристаллические корочки лангбейнита / кальциолангбейнита с ламмеритом, МГА, поповитом, теноритом на желтом апобазальтовом агрегате санидина.	Арсенатная, 2021 г.	4x2x2
51	L51	Бесцветные сахаровидные корочки с ламмеритом, ангидритом, травяно-зелеными конвертообразными кристаллами медного арсената на желтом апобазальтовом агрегате санидина.	Арсенатная, 2021 г.	2.5x2x1.5
52	L52	"Пузырь" из кремово-белого пористого агрегата (санидин+лангбейнит), с обильными вростками тенорита и гематита, придающему внешней поверхности серый цвет, а также с нарастающими на него местами светло-салатово-зелеными, оливковыми и голубовато-зелеными корочками Си-сульфатов.	Арсенатная, 2021 г.	3.5x2x2

53	L53	Снежно-белые тетраэдры кальциолангбейнита с грубой поверхностью и розоватые корочки в ассоциации с теноритом на базальте.	Арсенатная, 2021 г.	2x1.5x0.5
54	L54	Бесцветная сахаровидная корочка кальциолангбейнита на апобазальтовом агрегате санидина в ассоциации с теноритом.	Арсенатная, 2021 г.	2x1.5x0.5; 4x2x2
55	L55	Розовая яснокристаллическая корочка на апобазальтовом санидиновом агрегате с теноритом, мелкими кристаллами полихромных МГА и салатово-зелеными ажурными корочками медных арсенатов.	Арсенатная, 2021 г.	4x3x2.5
56	L56	Бесцветные сахаровидные корочки лангбейнита с травяно-зелеными вростками вульфита.	Арсенатная, 2021 г.	2.5x2x2
57	L57	Кластеры бесцветных кристаллов лангбейнита / кальциолангбейнита на агрегате санидина с теноритом, голубовато-зелеными стебельчатыми агрегатами ламмерита и густо-оливково-зеленой корочкой вульфита (?).	Арсенатная, 2021 г.	5x4x3
58	L58	Бесцветные сахаровидные корочки лангбейнита / кальциолангбейнита в ассоциации с различными медными арсенатами и теноритом.	Арсенатная, 2021 г.	4x4x2
59	L59	Чуть бежеватые и розоватые сахаровидные корочки в ассоциации с теноритом на песочно-желтом агрегате санидина.	Арсенатная, 2021 г.	4x3x2.5
60	L60	Бесцветные мутноватые яснокристаллические корочки лангбейнита в порах почти не измененного шлака в ассоциации с ангидритом, теноритом, крашенинниковитом.	Арсенатная, 2021 г.	6x5x4.5
61	L61	Бесцветные и чуть коричневатые яснокристаллические корочки с теноритом, гематитом на апобазальтовом санидиновом агрегате, местами участки образца покрыты корочкой афтиталита и синего МГА.	Арсенатная, 2021 г.	5x4x2.5
62	L62	Бесцветные и чуть коричневатые яснокристаллические корочки лангбейнита / кальциолангбейнита с обильным теноритом, кристаллическими корочками синего МГА и голубовато-зеленого ламмерита.	Арсенатная, 2021 г.	3x2.5x1.5
63	L63	Под густо-зеленой коркой эвхлорина - белая массивная корка лангбейнита / кальциолангбейнита.	Арсенатная, 2021 г.	5x6x4.5
64	L64	Обильные бесцветные и розовые грубообразованные шишковидные кристаллы в ассоциации с различными медными арсенатами и урусовитом на желтом санидиновом апобазальтовом агрегате.	Арсенатная, 2021 г.	4x4x3
65	L65	Щетки бесцветных изометричных кристаллов кальциолангбейнита в ассоциации с медными арсенатами, теноритом, гематитом и арканитом на желтом агрегате санидина.	Арсенатная, 2021 г.	5x3x2
66	L66	Обильные мелкие серые октаэдры кальциолангбейнита в ассоциации с йохилеритом и медными арсенатами.	Арсенатная, 2021 г.	5.5x3.5x2
67	L67	Серые яснокристаллические корочки лангбейнита / кальциолангбейнита на слабо измененном базальте в ассоциации с теноритом, гематитом и медными арсенатами.	Арсенатная, 2021 г.	5x3.5x3

68	L68	Яснокристаллические коричневатые и бесцветные корочки лангбейнита / кальциолангбейнита, покрывающие апобазальтовый агрегат санидина в ассоциации с теноритом, синим МГА, афтиталитом и редкими гнездами медных арсенатов.	Арсенатная, 2021 г.	3x4x2.5; 4x2.5x2; 4.5x3.5x3; 7x5x4
----	-----	---	------------------------	---

### ВАНТГОФФИТ

1	ТОЛЬ-3581	Вантгоффит наблюдается в виде искаженных таблитчатых, иногда расщепленных, кристаллов светло-кофейного цвета размером <1 мм. Они образуют прерывистую корочку на покрывающем базальтовый шлак пепельно-сером массивном агрегате с гнездами светло-зеленовато-голубых медных сульфатов.	Ядовитая	4.5x3x3
2	ТОЛЬ-4312	Шлак покрывает светло-коричневая корочка, состоящая из расщепленных наподобие раскрытой книжки кристаллов вантгоффита, на который нарастают белые мелкие изометричные кристаллы (?) и волосовидные агрегаты крашенинниковита. Частично шлак покрыт бесцветной массивной коркой ангидрита и зернистыми агрегатами тенорита. Тенорит наблюдается и в виде сростков скелетных кристаллов до 7 мм.	Арсенатная	3.5x3x3
3	ТОЛЬ-4313	Вантгоффит наблюдается в виде щеточек бесцветных расщепленных кристаллов размером ~ до 0.5 мм. Местами шлак покрыт бесцветной или чуть сероватой массивной коркой лангбейнита.	Арсенатная	5x4x2.5
4	ТОЛЬ-3623	Корочки из бесцветных расщепленных кристаллов вантгоффита размером ~ до 0.5 мм нарастают на массивную ядовито-зеленую корку медных сульфатов.	Арсенатная	5.5x3.5x3.5
5	ТОЛЬ-3697	Шлак покрыт зернистым агрегатом тенорита. На него местами нарастают тонкие яснокристаллические травяно-зеленые корочки медных сульфатов, а также щетки расщепленных наподобие раскрытой книжки светло-коричневых и бесцветных кристаллов вантгоффита размером до 1 мм.	Главная Теноритовая	4x3x2.5
6	ТОЛЬ-4298	Скопления псевдоромбоэдрических искаженных кристаллов вантгоффита светло-кофейного цвета размером ~ до 0.5 мм нарастают на агрегат гематита и желтоватого фторфлогопита.	Арсенатная	1.5x1.5x1.5
7	ТОЛЬ-7186	Шлак покрыт обильными бесцветными, коричневатыми и чуть сероватыми расщепленными кристаллами вантгоффита, местами с белесой матовой корочкой.	Главная Теноритовая	3.5x2.5x2.5
8	ТОЛЬ-7189	На шлак нарастает корочка, состоящая из чуть желтоватых матовых сферолитов лангбейнита, местами с белесым налетом, а также почки из мельчайших серых пластинчатых кристалликов вантгоффита.	Главная Теноритовая	3.5x3x2.5

### Приложение 3. Химические составы минералов и стекла

#### Часть 1. Химический состав стекла и силикатов из базальтов БТТИ

Таблица ПЗ.1. Химический состав стекла базальтов Второго конуса БТТИ

	AP44- 4_04	AP72- 2_19	4650- 9_03	AP72- 2_27	AP44- 7_17	AP72- 12_04	AP72- 12_05	AP72- 12 14_03	AP72- 12 14_04	AP69- 4 14_15	ТОЛЬ 4650- 9_03	ТОЛЬ 5403- 03	ТОЛЬ 5403- 09	ТОЛЬ 5403- 21	ТОЛЬ 5403- 09	ТОЛЬ 5403- 21	AP1- 3_06
	мас. %																
Na <sub>2</sub> O	1.23	0.67	0.85	0.68	0.85	0.50	0.58	1.08	1.68	0.45	0.85	1.56	1.04	1.34	1.04	1.34	4.13
K <sub>2</sub> O	7.84	7.28	5.87	8.24	6.62	7.00	7.76	7.93	4.4	5.75	5.87	4.73	7.39	7.65	7.39	7.65	3.01
CaO	4.56	2.65	6.90	2.96	4.54	5.14	4.12	1.3	7.77	5.17	6.9	8.58	7.09	6.63	7.09	6.63	6.94
MgO	3.45	3.93	3.79	3.87	3.71	3.41	3.43	5.37	4.95	3.34	3.79	4.91	4.02	3.69	4.02	3.69	5.75
FeO	8.99	12.67	10.51	11.95	12.47	10.47	10.66	10.64	10.25	11.14	10.51	10.73	11.93	12.02	11.93	12.02	12.17
MnO	0.15	0.16	0.23	0.21	0.16	0.16	0.23	0.24			0.23	0.19		0.23		0.23	0.24
CuO	0.27	0.45	0.78	2.95	2.24	1.33	2.07	3.77	2.31	0.71	0.78			0.46		0.46	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.21	15.16	13.94	13.41	14.04	14.86	14.78	16.00	16.48	15.36	13.94	15.77	14.85	14.66	14.85	14.66	13.96
SiO <sub>2</sub>	54.40	53.46	52.75	50.32	51.00	54.03	52.85	50.54	49.74	54.6	52.75	50.09	50.75	51.5	50.75	51.50	48.77
TiO <sub>2</sub>	2.20	2.18	2.06	2.04	2.08	2.03	2.02	1.63	1.52	2.29	2.06	1.62	2.04	2.21	2.04	2.21	1.88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.96	0.70	0.69	0.70	0.65	0.94	0.89	0.46	0.41	0.87	0.69	0.51	0.62	0.68	0.62	0.68	0.59
Сумма	99.26	99.53	98.37	97.33	98.36	99.87	99.39	98.96	99.51	99.68	98.36	98.69	99.73	101.07	99.73	101.07	97.44
(Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.52	0.48	0.67	0.53	0.50	0.56	0.56	0.37	0.40	0.48	0.40	0.57	0.61	0.57	0.61	0.51

Примечание. Здесь и далее в таблицах пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения.

Таблица ПЗ.1 (продолжение)

	<i>F1-09</i>	<i>ТОЛБ 5836- 07</i>	<i>ТОЛБ 5836- 12</i>	<i>4650- 1 20_15</i>	<i>ТОЛБ 7189_07</i>	<i>NN_02</i>	<i>J3_01</i>	<i>J3_05</i>	<i>J3_09</i>	<i>ТОЛБ 5798- 03</i>	<i>ТОЛБ 5798- 18</i>	<i>AP69- 4 14_09</i>	<i>API- 15- 2_01</i>
	мас. %												
Na <sub>2</sub> O	2.46	1.67	4.55	0.28	2.20	2.85	0.33	0.46	0.33		0.37		2.38
K <sub>2</sub> O	0.92	3.81	0.95	3.15	3.05	3.04	3.36	4.78	4.00	1.30	1.00	1.85	6.66
CaO	5.29	7.16	5.62	7.60	7.48	7.41	6.95	5.03	6.62	9.26	8.79	11.13	6.73
MgO	3.83	4.52	1.97	4.15	4.80	3.66	4.07	3.95	4.05	5.31	5.23	4.84	4.99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.19	10.14	12.15	11.94	11.72	11.18	12.86	11.90	12.53	10.27	11.42	9.30	10.20
MnO	0.21	0.25	0.21	0.18	0.25	0.27	0.23	2.26	0.18	0.34	0.23	0.14	
CuO	0.93			0.97			0.12	0.51		1.61	1.04		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.48	16.11	16.54	14.95	14.74	15.74	14.56	14.76	14.60	16.34	16.54	19.94	15.39
SiO <sub>2</sub>	54.14	53.05	54.87	52.03	52.49	52.50	52.92	53.88	53.58	51.15	52.62	52.11	50.55
TiO <sub>2</sub>	2.24	2.42	2.54	2.15	1.96	2.31	2.34	2.22	2.26	1.52	1.75	1.56	1.61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.83	0.65	0.91	0.75		0.82	0.72	0.78	0.80		0.52	0.55	0.53
Сумма	99.52	99.78	100.31	98.15	98.69	99.78	98.48	100.53	98.95	97.10	99.51	101.42	99.04
(Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.34	0.33	0.23	0.36	0.37	0.25	0.36	0.30	0.08	0.08	0.09	0.59

Таблица ПЗ.2. Химический состав плагиоклаза из базальтов БТТИ

	ТОЛБ 4650/9 02	ТОЛБ 4650/9 07	ТОЛБ 4650/9 10	AP44/1 04	AP44/1 06	L18- 03	AP1- 26_01	AP72/2 02	AP72/2 08	AP72/2 09	AP 69- 4_18	ТОЛБ 4650- 1_20	ТОЛБ 4650- 1_26	ТОЛБ 4650- 1_37	ТОЛБ 4650- 1_41	ТОЛБ 4650- 1_44	ТОЛБ 4650- 1_49
Na <sub>2</sub> O	3.52	3.57	3.47	3.84	3.94	3.47	3.78	3.65	3.32	3.37	3.28	3.49	3.49	3.48	3.53	3.97	3.20
K <sub>2</sub> O	0.44	0.49	0.57	0.36	0.48	0.31	0.38	0.50	1.22	0.36	0.30	0.32	0.66	0.50	0.49	0.77	0.26
CaO	13.33	13.07	13.38	13.14	12.94	13.33	13.44	13.17	13.04	13.55	13.51	13.14	12.83	13.07	13.10	11.26	13.75
CuO												0.39	1.21	0.77	0.86		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.80	31.44	31.42	32.41	32.15	31.50	31.77	31.56	31.45	32.06	29.82	29.46	28.76	29.38	29.65	26.85	30.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1.03	1.46	1.05	1.22	1.14	0.80	0.93	1.00	0.88	0.93	2.07	0.78
SiO <sub>2</sub>	51.07	51.06	51.02	52.06	52.62	51.63	52.11	52.33	50.62	50.72	50.33	50.57	49.98	50.55	50.98	52.85	49.61
TiO <sub>2</sub>					0.14	0.12						0.09				0.10	
Сумма	100.16	99.63	99.86	101.81	102.27	101.39	102.94	102.26	100.15	101.20	98.04	98.39	98.93	98.63	99.54	97.87	97.94
Формула в расчете на 8 атомов O																	
Na	0.31	0.32	0.31	0.33	0.34	0.30	0.33	0.32	0.29	0.30	0.30	0.31	0.32	0.31	0.32	0.36	0.29
K	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.05	0.02
Ca	0.65	0.64	0.65	0.63	0.62	0.64	0.64	0.63	0.64	0.66	0.67	0.65	0.65	0.65	0.65	0.56	0.69
ΣA	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.96	0.99	0.97	0.96	0.98	0.99	0.98	1.01	0.99	1.00	0.97	1.00
Cu												0.01	0.04	0.03	0.03		
Al	1.70	1.69	1.69	1.70	1.68	1.67	1.66	1.66	1.69	1.70	1.63	1.61	1.59	1.61	1.61	1.47	1.67
Fe <sup>3+</sup>						0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.07	0.03
Si	2.32	2.33	2.32	2.32	2.34	2.32	2.31	2.33	2.30	2.29	2.34	2.35	2.35	2.35	2.35	2.46	2.31
Ti					0.01	0.00						0.00				0.00	
ΣT	4.02	4.02	4.01	4.02	4.03	3.99	4.02	4.02	4.03	4.03	4.00	4.00	4.02	4.02	4.02	4.00	4.00
An	68	67	68	65	65	68	65	67	69	69	70	68	67	68	67	61	70
	AP 72- 12_01	AP72- 12_06	ТОЛБ 5426- 03	ТОЛБ 5798- 01	ТОЛБ 5798- 08	ТОЛБ 5798- 15	ТОЛБ 5403- 01	ТОЛБ 5403- 22	ТОЛБ 5423- 01	ТОЛБ 5381- 04	6615- 31-03	AP1- 29_04	AP2-1- 02	AP2- 1-03	AP1-3- 07	AP1- 3-08	AP1-5- 02
Na <sub>2</sub> O	3.77	3.54	3.15	3.35	3.29	3.67	3.52	3.76	3.69	3.78	3.48	4.62	4.13	3.57	3.82	3.69	3.84
K <sub>2</sub> O	0.35	0.88	0.26	0.29	0.27	0.32	0.25	0.49	0.62	0.42	0.18	0.24	0.62	0.53	0.15	0.20	0.39
CaO	12.93	12.47	14.15	13.33	13.31	13.00	12.99	12.76	13.01	12.66	13.21	13.04	12.07	12.94	13.05	12.94	13.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.27	28.46	32.58	31.61	31.49	31.11	29.27	28.82	29.55	29.17	31.14	29.26	29.03	29.68	29.95	30.06	31.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23	1.09	1.07	1.18	1.19	1.07	1.01	1.30	1.12	1.21	1.28	1.03	0.88	1.09	1.17	0.96	1.22
SiO <sub>2</sub>	51.73	51.60	49.59	50.41	50.16	51.33	50.82	52.05	50.68	51.22	49.77	50.85	52.04	50.42	50.12	49.31	51.42
TiO <sub>2</sub>											0.09				0.16		
Сумма	99.28	98.04	100.80	100.17	99.71	100.50	97.86	99.18	98.67	98.46	99.15	99.04	98.77	98.23	98.42	97.16	101.33



Таблица ПЗ.3. Химический состав диопсид-авгита из базальтов БТТИ

	AP72- 1_01	AP72- 1_02	AP72- 1_05	AP72- 9_01	AP69- 8_02	AP44- 7_18	AP72- 12_02	AP69- 4_02	ТОЛЬ 4650- 1_14	ТОЛЬ 4650- 1_59	ТОЛЬ 5426- 04	ТОЛЬ 5426- 05	ТОЛЬ 5798- 17	J1-03	J3-03	F1-07	F3-02	F3- 07	ТОЛЬ 6615- 20-03
Na <sub>2</sub> O	0.35	0.25	0.38		0.33	0.37	0.21	0.34	0.34	0.31	0.39	0.28	0.33	0.26	0.30	0.30	0.19		0.41
MgO	14.40	15.51	14.84	17.23	14.08	13.70	18.65	14.64	14.80	14.85	14.52	15.35	14.20	16.40	16.16	15.11	16.08	15.85	13.91
CaO	18.57	17.94	18.82	20.86	18.65	18.22	16.55	18.14	18.43	18.09	18.41	17.27	18.78	17.67	18.56	18.06	21.09	20.36	17.87
MnO	0.28	0.22	0.29		0.32	0.27	0.25	0.29	0.24	0.24	0.26	0.33	0.21	0.33	0.29	0.26	0.14	0.23	0.31
FeO	6.93	6.85	6.45	5.53	7.50	7.14	7.18	8.21	7.80	7.94	7.35	7.69	7.32	7.23	7.93	6.94	3.96	7.65	8.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.34	4.62	4.09	2.09	4.62	6.23	2.33	4.70	4.10	4.54	4.75	3.72	5.61	2.80	3.12	4.86	2.47	3.52	5.10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.22	0.08	0.43		0.17	0.47										0.49	0.24	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.06	3.97	4.48	0.65	4.96	4.10	1.70	3.72	2.70	3.90	4.50	3.80	4.40	2.90		3.10	1.50		2.00
SiO <sub>2</sub>	47.72	48.22	48.38	52.36	47.51	46.15	52.15	48.45	48.96	48.44	48.13	48.49	47.69	50.15	51.22	47.95	50.30	50.11	47.38
TiO <sub>2</sub>	1.37	1.35	1.36	0.39	1.69	1.89	0.53	1.72	1.22	1.58	1.50	1.06	1.68	0.85	1.16	1.36	0.51	0.87	1.61
Сумма	98.02	99.15	99.17	99.54	99.66	98.24	100.02	102.23	98.59	99.89	99.81	98.07	100.22	98.59	98.75	97.94	96.73	98.15	96.77
Формула в расчете на сумму катионов, равную 4																			
Na	0.03	0.02	0.03		0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01		0.03
Ca	0.76	0.72	0.76	0.82	0.75	0.74	0.65	0.73	0.75	0.73	0.74	0.70	0.75	0.71	0.74	0.73	0.86	0.82	0.80
Mg	0.82	0.87	0.83	0.95	0.79	0.78	1.02	0.82	0.83	0.83	0.81	0.87	0.79	0.92	0.90	0.85	0.91	0.89	0.74
Mn	0.01	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.22	0.22	0.20	0.17	0.24	0.23	0.22	0.26	0.25	0.25	0.23	0.24	0.23	0.23	0.25	0.22	0.13	0.19	0.26
Al	0.01	0.01		0.02		0.04	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01		0.03		0.05	0.04	0.02	0.04	0.05
Cr <sup>3+</sup>		0.01	0.00	0.01		0.01	0.01										0.01	0.01	
Fe <sup>3+</sup>	0.12	0.11	0.13	0.02	0.14	0.12	0.05	0.11	0.08	0.11	0.13	0.11	0.12	0.08		0.09	0.04	0.03	0.06
Ti	0.04	0.04	0.04	0.01	0.05	0.05	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04	0.01	0.02	0.05
∑ M2, M1	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	1.99	2.01	2.00
Si	1.82	1.81	1.82	1.93	1.79	1.76	1.91	1.81	1.85	1.81	1.80	1.83	1.78	1.88	1.91	1.82	1.91	1.88	1.82
Al	0.18	0.19	0.18	0.07	0.21	0.24	0.09	0.19	0.15	0.19	0.20	0.17	0.22	0.12	0.09	0.18	0.09	0.12	0.18
∑T	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00



Таблица ПЗ.3 (продолжение)

	AP1-1_04	AP1-3_05	AP1-11-01_02	AP1-27-1_04	ТОЛЬ 4503-03	ТОЛЬ 4503-05	ТОЛЬ 4503-07	ТОЛЬ 4503-08	F2-04	F2-05	F2-14	F2-15	ТОЛЬ 5720-11	ТОЛЬ 5720-14	ТОЛЬ 5720-15	F2-25
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.45	0.39	0.33		0.14		0.12	0.23	0.30		0.26	0.43	0.41	0.22	0.25
MgO	14.77	14.44	16.37	13.38	17.37	17.49	17.71	17.97	15.66	14.48	17.27	15.85	12.61	13.40	16.66	14.70
CaO	18.21	18.62	18.77	20.53	19.90	19.81	20.12	21.18	22.32	21.17	21.47	20.06	18.27	17.98	18.28	21.43
MnO	0.28	0.28	0.27	0.14		0.18				0.22	0.20	0.19	0.23	0.24	0.30	
FeO	6.81	6.12	6.89	6.92	5.80	5.73	5.35	4.25	2.70	4.53	3.67	5.08	10.98	9.72	6.92	.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84	3.84	1.85	6.94	2.25	2.38	2.29	1.54	2.92	5.12	1.50	3.16	6.83	5.42	2.69	4.79
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.19		0.17	0.44	0.56	0.93		0.44				0.09	1.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.50	4.89	2.00	2.42		0.51			2.25	3.57	1.00	2.50		2.55	3.64	2.20
SiO <sub>2</sub>	48.45	47.72	50.99	47.96	52.48	52.43	53.30	54.05	49.90	48.64	51.81	50.05	47.54	47.71	50.73	48.31
TiO <sub>2</sub>	0.87	1.23	0.64	1.45	0.48	0.44	0.37	0.30	0.50	0.92	0.27	0.51	2.20	1.97	0.86	0.97
Сумма	96.13	97.59	97.47	100.26	98.28	99.29	99.58	99.97	97.41	98.94	97.63	97.66	99.10	99.40	100.40	97.64
	Формула в расчете на сумму катионов, равную 4															
Na	0.03	0.03	0.03	0.02		0.01		0.01	0.02	0.02		0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
Ca	0.76	0.76	0.76	0.82	0.79	0.78	0.79	0.82	0.90	0.85	0.86	0.81	0.74	0.73	0.71	0.87
Mg	0.85	0.82	0.92	0.74	0.96	0.96	0.97	0.97	0.88	0.81	0.96	0.89	0.71	0.75	0.92	0.83
Mn	0.01	0.01	0.01	0.00		0.01				0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Fe <sup>2+</sup>	0.22	0.20	0.20	0.21	0.18	0.18	0.16	0.13	0.09	0.14	0.11	0.16	0.35	0.31	0.21	0.12
Al				0.08	0.05	0.03	0.06	0.04	0.01	0.04	0.01	0.03	0.10	0.04		0.04
Cr <sup>3+</sup>				0.01		0.01	0.01	0.02	0.03		0.01				0.00	0.03
Fe <sup>3+</sup>	0.10	0.14	0.06	0.07		0.01			0.06	0.10	0.03	0.07		0.07	0.10	0.06
Ti	0.03	0.04	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.06	0.06	0.02	0.03
$\Sigma M2, M1$	2.00	2.05	2.00	1.99	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00
Si	1.88	1.83	1.93	1.78	1.95	1.93	1.96	1.97	1.88	1.82	1.94	1.89	1.80	1.80	1.87	1.83
Al	0.12	0.17	0.07	0.22	0.05	0.07	0.04	0.03	0.12	0.18	0.06	0.11	0.20	0.20	0.12	0.17
As																
$\Sigma T$	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00

Таблица ПЗ.4. Химический состав оливина из базальтов БТТИ

	AP44-4_01	AP46-1_01	AP46-1_03	AP46-1_06	AP46-1_13	AP72-2_01	AP72-2_14	AP72-2_15	ТОЛЬ 4650-8/08	AP72-1_06	ТОЛЬ 4650-4_01	ТОЛЬ 4650-4_04	ТОЛЬ 4650-4_05	ТОЛЬ 4650-4_06	ТОЛЬ 4650-4_21	AP69-4_08	F1-01	F1-08
CaO	0.22	0.19	0.20	0.21	0.19	0.25	0.21	0.21	0.22	0.33	0.15	0.16	0.15	0.22	0.17	0.22	0.21	0.31
MgO	42.96	42.38	42.98	41.98	44.85	41.17	47.20	47.21	41.60	37.58	42.50	43.61	43.56	45.62	42.17	44.87	43.62	45.48
MnO	0.20	0.24	0.27	0.33	0.21	0.34	0.22	0.19	0.29	0.34	0.23	0.19	0.17	0.27	0.20	0.27	0.26	0.44
FeO	12.62	17.36	17.27	18.04	16.93	17.46	12.66	12.39	18.20	20.66	15.42	14.07	14.26	12.06	15.26	17.08	16.95	13.37
NiO											0.15	0.09	0.22	0.21	0.21	0.19		
CuO	2.39		0.32	0.35	0.34	1.24							0.28	0.11	0.35			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																	0.09	
SiO <sub>2</sub>	39.34	40.67	40.98	40.67	40.74	40.56	40.68	40.86	41.23	38.53	39.71	39.89	40.02	40.29	39.80	39.71	38.56	39.30
Сумма	97.73	100.84	102.02	101.58	103.26	101.02	100.97	100.86	101.54	97.44	98.16	98.01	98.66	98.78	98.16	102.34	99.69	98.90
Формула в расчете на 4 атома O																		
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				0.01		0.01	0.01	0.01
Mg	1.65	1.59	1.59	1.57	1.64	1.55	1.73	1.73	1.55	1.48	1.62	1.66	1.65	1.71	1.61	1.66	1.66	1.71
Mn <sup>2+</sup>		0.01	0.01	0.01		0.01	0.01		0.01	0.01				0.01		0.01	0.01	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.27	0.36	0.36	0.38	0.35	0.37	0.26	0.26	0.38	0.46	0.33	0.30	0.30	0.25	0.33	0.35	0.36	0.28
Ni <sup>2+</sup>											0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Cu <sup>2+</sup>	0.05		0.01	0.01	0.01	0.02							0.01		0.01			
∑M	1.98	1.97	1.98	1.98	2.01	1.96	2.01	2.00	1.95	1.96	1.97	1.98	1.98	1.98	1.95	2.03	2.03	2.01
Al																	0.00	
Si	1.01	1.02	1.02	1.02	1.00	1.02	1.00	1.00	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.02	0.99	0.98	0.99
∑T	1.01	1.02	1.02	1.02	1.00	1.02	1.00	1.00	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.02	0.99	0.98	0.99
Mg#	0.86	0.81	0.82	0.81	0.83	0.81	0.87	0.87	0.80	0.76	0.83	0.85	0.84	0.87	0.83	0.82	0.82	0.85

Таблица ПЗ.4 (продолжение)

	AP69-4_14	AP44-3_17	AP44-3_03	ТОЛБ 4650-3_01	ТОЛБ 4650-3_10	ТОЛБ 4650-3_17	ТОЛБ 4650-3_18	ТОЛБ 4650-3_43	AP69-9_03	AP69-9_01	ТОЛБ 5426_01	ТОЛБ 5437_01	ТОЛБ 5798_07	ТОЛБ 5798_16	ТОЛБ 5403_16	AP72-9_02	AP72-9_03	ТОЛБ 5487_01	ТОЛБ 5836-08
CaO	0.28	0.24	0.30	0.23	0.34	0.29	0.25	0.23	0.19	0.21	0.19	0.25	0.24	0.25	0.21	0.22			0.23
MgO	46.91	42.75	40.94	43.07	38.21	38.51	40.61	42.92	40.51	46.19	45.49	42.26	39.15	40.57	41.23	36.38	44.31	41.47	42.86
MnO	0.53	0.25	0.31	0.25	0.31	0.31	0.26	0.27	0.28	0.23	0.22	0.27	0.26	0.30	0.25	0.42	0.48	0.23	0.35
FeO	12.95	16.54	16.83	17.76	20.88	21.39	19.95	17.92	17.49	10.91	15.36	17.91	18.96	18.13	17.96	23.46	15.36	17.19	14.65
NiO		0.23	0.19	0.22				0.18	0.23		0.23							0.23	
CuO			0.24				0.39		0.83	0.45			0.64					0.27	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.13														
SiO <sub>2</sub>	40.14	39.32	39.57	38.81	39.72	39.02	39.50	39.72	39.28	40.09	39.31	38.83	39.37	39.70	40.63	38.46	39.29	40.40	39.98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27		0.37		0.32														
Сумма	100.81	99.33	98.38	100.34	99.59	99.52	100.96	101.24	98.81	98.08	100.80	99.52	98.62	98.95	100.28	98.94	99.44	99.79	98.07
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			0.01
Mg	1.73	1.63	1.57	1.63	1.47	1.49	1.54	1.61	1.56	1.73	1.70	1.62	1.52	1.56	1.55	1.43	1.67	1.57	1.63
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.27	0.35	0.36	0.38	0.45	0.46	0.43	0.38	0.38	0.23	0.32	0.39	0.41	0.39	0.38	0.52	0.33	0.36	0.31
Ni <sup>2+</sup>		0.00	0.00	0.00				0.00	0.00		0.00							0.00	
Cu <sup>2+</sup>							0.01		0.02	0.01			0.01					0.01	
$\Sigma M$	2.02	2.00	1.95	2.03	1.94	1.97	2.00	2.00	1.98	1.98	2.03	2.01	1.95	1.96	1.95	1.97	2.01	1.96	1.96
Al					0.00														
Si	0.99	1.00	1.02	0.99	1.02	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	0.98	0.99	1.02	1.02	1.03	1.02	1.00	1.03	1.02
P <sup>5+</sup>	0.01		0.01		0.01														
$\Sigma T$	1.00	1.00	1.03	0.99	1.03	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	0.98	0.99	1.02	1.02	1.03	1.02	1.00	1.03	1.02
Mg#	0.87	0.82	0.81	0.81	0.76	0.76	0.78	0.81	0.81	0.88	0.84	0.81	0.79	0.80	0.80	0.73	0.84	0.81	0.84

**Часть 2. Химический состав минералов из апобазальтовых газовых метасоматитов и инкrustаций фумарол Второго конуса СП БТТИ**

Таблица ПЗ.5. Химический состав новообразованного форстерита – продукта окислительного распада

	<i>AP2-1 10</i>	<i>AP2-1 13</i>	<i>AP1-1 09</i>	<i>ТОЛЬ 5487 11</i>	<i>AP1-6-05</i>	<i>AP1-8_23</i>	<i>AP1-9_01</i>	<i>AP1-9_17</i>	<i>AP1-13_01</i>	<i>AP1-13_04</i>	<i>ТОЛЬ 4650-3_08</i>	<i>ТОЛЬ 4650-4_07</i>	<i>ТОЛЬ 4650-4_12</i>	<i>AP44-1 08</i>
CaO	0.19	0.06	0.40	0.17	0.14	0.13	0.16	0.17	0.08	0.12	0.21	0.21	0.22	0.27
MgO	55.54	54.52	54.57	53.44	54.76	55.67	55.34	54.76	53.99	55.23	52.35	51.43	49.49	49.15
MnO	0.45	0.21	0.49	0.43	0.90	0.33	0.41	0.39	0.78	0.94	0.32	0.28	0.30	0.62
FeO	0.69	3.08	2.18	1.88	0.59	0.62	0.96	0.94	0.68	0.94	5.60	6.98	9.00	7.91
NiO	0.22					0.31	0.27	0.29	0.19	0.27	0.28	0.32	0.28	0.28
CuO	0.39	0.57	0.55		0.14				0.38	0.33				
SiO <sub>2</sub>	41.12	41.78	41.08	44.37	40.94	41.48	41.00	40.91	43.57	42.03	41.54	40.69	39.77	41.25
Сумма	98.60	100.22	99.26	100.29	97.47	98.54	98.14	97.46	99.67	99.86	100.29	99.91	99.06	99.49
	Формула в расчете на 4 атома O													
Ca	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	1.99	1.93	1.95	1.87	1.98	1.99	1.99	1.98	1.90	1.95	1.87	1.86	1.83	1.79
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.06	0.04	0.04	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.11	0.14	0.19	0.16
Ni <sup>2+</sup>						0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01		0.00				0.01	0.01				
$\Sigma M$	2.03	2.00	2.02	1.92	2.02	2.02	2.03	2.02	1.94	2.01	2.01	2.03	2.05	1.98
Si	0.99	0.99	0.99	1.04	0.99	0.99	0.99	0.99	1.03	1.00	1.00	0.99	0.98	1.01
Mg#	0.99	0.97	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.94	0.93	0.91	0.92

$$\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$$

Таблица ПЗ.6. Химический состав эксгальционного форстерита из фумаролы Арсенатной

	API- 2_06	API- 2_09	API- 2_10	API- 2_12	API- 9_18	API- 9_12	API- 9_13	API- 9_19	API- 9_05	API- 10_01	API- 8_02	API- 8_08	API- 17_01	API- 17_04	API- 17_05	API- 9/1_ 06	API- 30_05	ТОЛБ 6615- 20-01	ТОЛБ 6615- 20-04	ТОЛБ 6615- 34-03
CaO	0.09			0.16		0.13	0.08	0.12	0.06		0.26			0.17	0.08	0.13		0.11	0.26	0.21
MgO	53.57	55.90	54.31	54.48	55.50	56.34	56.89	57.51	57.19	55.27	54.98	55.49	57.88	52.34	57.60	51.46	54.95	55.21	52.49	52.75
MnO	0.40	0.44	0.38	0.47	0.54	0.48	0.46	0.38	0.40	0.14	0.64	1.11	0.27	0.36	0.37	0.29	1.35	0.39	0.39	0.34
FeO	0.63	0.26	0.33	0.44	0.89	1.12	0.87	0.27		0.28	0.29	0.34	0.68	6.55	0.33	6.16	0.31	0.70	0.69	0.67
NiO																		0.30	0.13	
CuO		0.22	0.32			0.29	0.32	0.23	0.22	0.18			0.15		0.21		0.27	0.17	0.40	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0.25									0.12
SiO <sub>2</sub>	36.63	40.62	37.52	38.66	41.20	41.41	39.06	41.18	42.67	39.69	40.88	41.88	42.84	41.90	42.46	41.06	41.19	41.25	43.40	40.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.73		0.68	0.54			0.21			0.92							0.34			1.86
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29		0.18																	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.64	1.93	6.09	4.30			1.75			2.35	0.48	0.42								2.23
Сумма	98.98	99.37	99.81	99.05	98.13	99.78	99.63	99.69	100.54	98.83	97.78	99.24	101.82	101.32	101.05	99.10	98.38	98.13	97.76	98.81
Формула в расчете на 4 атома O																				
Ca	0.00			0.00		0.00	0.00	0.00	0.00		0.01			0.00	0.00	0.00			0.01	0.01
Mg	1.94	1.99	1.94	1.95	1.99	1.99	2.03	2.03	1.99	1.97	1.98	1.97	2.00	1.86	2.00	1.87	1.97	1.98	1.88	1.96
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	0.01	0.13	0.01	0.01	0.01	0.01
Ni <sup>2+</sup>																		0.01	0.00	
Cu <sup>2+</sup>			0.01			0.01	0.01	0.00	0.00	0.00								0.00	0.01	
∑M	1.96	2.01	1.97	1.97	2.02	2.03	2.07	2.05	2.00	1.98	2.01	2.00	2.02	2.00	2.02	2.00	2.00	2.01	1.92	1.99
Al											0.01									
Si	0.89	0.97	0.90	0.93	0.99	0.98	0.93	0.98	1.00	0.95	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	1.04	1.00
P <sup>5+</sup>	0.02		0.01	0.01			0.00			0.02							0.01			0.04
V <sup>5+</sup>	0.00		0.00																	
As <sup>5+</sup>	0.08	0.02	0.08	0.05			0.02			0.03	0.01	0.01								0.03
∑T	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.95	0.98	1.00	1.00	1.01	1.01	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99	1.04	1.07
Mg#	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	0.93	1.00	0.94	1.00	0.99	0.99	0.99

Mg# = Mg/(Mg+Fe)

Таблица ПЗ.7. Химический состав эксгальционного и метасоматического плагиоклаза из фумаролы Арсенатной

	API-9_03	API-9_08	API-9_11	API-9_14	API-9_23	API-11-04_02	API-11-03_06	API-11-03_10	API-11-02_03	API-26_02	API-26_03	API-29_06	API-29_11	API-29_13	API-27-2_03	API-27-2_15	API-27-2_16
Na <sub>2</sub> O	0.62	3.58	3.77	2.64	1.23	3.96	0.22	1.12	7.66	3.95	5.78	0.45	0.75	1.38	0.36	0.74	0.58
K <sub>2</sub> O	0.06	0.33	0.20	0.14	0.11	0.32		0.41	0.69	0.35	0.76						
CaO	18.54	12.66	13.51	14.85	17.35	13.16	18.24	17.27	6.82	12.97	9.08	19.27	18.43	17.82	19.17	17.97	17.30
BaO							0.25	0.44									
CuO									0.19								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.36	29.78	32.37	32.51	33.87	30.12	35.13	34.92	24.75	31.20	27.26	36.06	34.89	35.61	37.05	35.54	34.92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25	0.70	0.68	1.10	1.04	1.06	1.25	0.91	0.54	1.33	1.79	0.80	0.82	1.15	1.45	1.64	1.08
SiO <sub>2</sub>	42.96	49.32	51.65	47.15	44.02	51.88	43.17	43.87	57.68	52.27	56.17	43.09	43.93	46.13	43.99	43.49	43.46
TiO <sub>2</sub>	0.05																
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>																	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						0.39											
Сумма	98.87	96.37	102.18	98.39	97.62	100.88	98.26	98.94	98.33	102.07	100.84	99.67	98.82	102.09	102.02	99.38	97.34
Формула в расчете на 8 атомов O																	
<sup>A</sup> Na	0.06	0.33	0.33	0.24	0.11	0.35	0.02	0.10	0.68	0.34	0.50	0.04	0.07	0.12	0.03	0.07	0.05
<sup>A</sup> K	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02		0.02	0.04	0.02	0.04						
<sup>A</sup> Ca	0.93	0.64	0.64	0.74	0.88	0.64	0.92	0.87	0.33	0.62	0.44	0.96	0.92	0.86	0.93	0.90	0.88
<sup>A</sup> Ba							0.00	0.01									
∑ <sup>A</sup>	0.99	0.99	0.98	0.99	1.00	1.01	0.94	1.00	1.05	0.98	0.98	1.00	0.99	0.98	0.96	0.97	0.93
<sup>T</sup> Cu									0.01								
<sup>T</sup> Al	1.96	1.66	1.70	1.79	1.89	1.61	1.95	1.93	1.33	1.64	1.44	1.98	1.92	1.90	1.98	1.95	1.95
<sup>T</sup> Fe <sup>3+</sup>	0.04	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.04	0.06	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04
<sup>T</sup> Si	2.02	2.33	2.30	2.20	2.08	2.35	2.03	2.06	2.64	2.33	2.52	2.01	2.06	2.09	2.00	2.03	2.06
<sup>T</sup> Ti	0.00																
<sup>T</sup> P																	
<sup>T</sup> As						0.01											
∑ <sup>T</sup>	4.02	4.01	4.02	4.03	4.01	4.00	4.02	4.02	3.99	4.01	4.02	4.01	4.01	4.03	4.03	4.04	4.05
An	94	65	66	75	88	64	98	87	32	63	44	96	93	88	97	93	94

Таблица ПЗ.7 (продолжение)

	<i>API-8 05</i>	<i>API-8 06</i>	<i>API-8 10</i>	<i>API-6 01</i>	<i>API-6 02</i>	<i>API-8- 1_15</i>	<i>API-8- 1_16</i>	<i>API-8- 1_17</i>	<i>ТОЛБ 6615- 20_04</i>	<i>ТОЛБ 6615- 20_13</i>
Na <sub>2</sub> O	7.21	3.56	6.84	3.90	8.77	4.44	4.10	8.73	7.30	4.44
K <sub>2</sub> O	0.61	0.13	0.36	0.10	0.59	0.17	0.14	1.20	0.99	0.34
CaO	7.78	13.96	8.56	12.98	6.29	12.49	13.00	3.04	6.26	11.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.36	31.22	26.83	30.42	22.78	30.80	30.95	21.91	26.02	29.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	0.99	0.45	1.35	0.68	1.23	1.48	1.10	0.27	1.68
SiO <sub>2</sub>	56.93	50.05	55.90	50.07	59.15	52.07	51.56	63.11	58.08	52.31
TiO <sub>2</sub>							0.13	0.13		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									0.82	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										
Сумма	99.39	99.91	98.94	98.82	98.26	101.20	101.36	99.22	99.74	99.94
<sup>A</sup> Na	0.63	0.32	0.60	0.35	0.78	0.39	0.36	0.76	0.63	0.39
<sup>A</sup> K	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.07	0.06	0.02
<sup>A</sup> Ca	0.38	0.68	0.42	0.64	0.31	0.60	0.63	0.15	0.30	0.58
$\sum A$	1.05	1.01	1.04	1.00	1.12	1.00	1.00	0.98	0.99	0.99
<sup>T</sup> Al	1.41	1.68	1.44	1.66	1.23	1.63	1.64	1.15	1.37	1.57
<sup>T</sup> Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.03	0.02	0.05	0.02	0.04	0.05	0.04	0.01	0.06
<sup>T</sup> Si	2.58	2.29	2.54	2.31	2.70	2.34	2.32	2.82	2.60	2.38
<sup>T</sup> Ti							0.00	0.00		
<sup>T</sup> P									0.03	
<sup>T</sup> As										
$\sum T$	4.01	4.01	4.00	4.02	3.95	4.01	4.01	4.02	4.01	4.01
<i>An</i>	36	68	40	64	28	60	63	15	30	59

*An* – содержание анортитового компонента Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], мол. %.

Таблица ПЗ.8. Химический состав клинопироксенов из газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной (в т.ч. из псевдоморфоз по оливину)

	6615-31_01	6615-31_02	6615-31_04	6615-31_05	6615-31_07	6615-31_08	6615-31_09	AP1-1_02	AP1-1_03	AP1-1_05	AP1-1_10	AP1-3_01	AP1-2_01	AP1-2_03	AP1-2_04	AP1-2_13	AP1-2_14	AP1-30_02	AP1-30_03
Na <sub>2</sub> O	0.34	0.78	1.16	0.45	1.58	0.97	1.46	2.79	1.59	1.01	1.46	1.25	1.00	1.45	0.71	0.52	0.97	0.90	1.20
MgO	15.35	10.80	11.05	14.84	13.89	10.91	8.87	11.50	13.55	15.64	15.90	17.28	15.97	15.04	15.82	15.01	13.04	11.65	17.38
CaO	18.19	22.73	21.02	17.90	21.77	22.44	20.72	19.07	22.04	17.03	21.49	21.28	22.10	20.80	21.73	17.42	22.56	22.24	21.47
MnO	0.27	0.15		0.28			0.16	0.30	0.42	0.39	0.89	0.93	0.30	0.57	0.57	0.34	0.55	0.40	0.67
FeO	7.43	4.42	6.65	7.27	0.26	3.51	7.04	2.40	0.92	4.50					2.80	6.70	3.56	6.13	0.29
CuO							0.13												
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.42	6.53	6.26	4.38	2.07	8.12	1.93	0.72	2.49	3.64	1.38	0.40	2.02	1.48	0.93	3.50	3.24	3.41	2.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							0.15												
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.88	5.50	2.70	3.80	7.00	7.70	10.20	9.53	7.05	5.92	5.36	4.25	4.56	8.13	6.27	5.40	4.70	3.99	4.02
SiO <sub>2</sub>	49.24	46.10	48.03	48.49	49.61	46.00	45.78	49.67	50.49	48.49	51.85	53.33	50.94	49.60	52.13	48.18	50.17	49.71	54.12
TiO <sub>2</sub>	1.16	1.41	1.38	1.28	1.05	1.42	1.84	1.13	0.65	1.12		0.20	0.60	0.79	0.21	1.07	0.86	0.59	0.30
SnO <sub>2</sub>		0.41					0.15	0.83											
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												0.90							
Сумма	99.26	98.42	98.25	98.69	97.23	101.07	98.43	97.94	99.20	97.74	98.34	98.82	97.49	97.86	101.17	98.14	99.65	99.02	101.46
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4																			
Na	0.02	0.06	0.08	0.03	0.12	0.07	0.11	0.21	0.12	0.07	0.11	0.09	0.07	0.11	0.05	0.04	0.07	0.07	0.08
Ca	0.73	0.93	0.86	0.72	0.88	0.89	0.87	0.78	0.88	0.70	0.84	0.83	0.89	0.84	0.85	0.71	0.91	0.90	0.82
Mg	0.87	0.61	0.63	0.84	0.79	0.60	0.52	0.66	0.75	0.88	0.88	0.94	0.89	0.85	0.86	0.85	0.73	0.66	0.93
Mn	0.01			0.01			0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
Fe <sup>2+</sup>	0.23	0.14	0.21	0.23	0.01	0.11	0.23	0.08	0.03	0.14					0.09	0.21	0.11	0.19	0.01
Cu							0.01												
Al		0.05	0.10	0.02		0.07												0.01	0.03
Cr <sup>3+</sup>							0.01												
Fe <sup>3+</sup>	0.11	0.16	0.08	0.11	0.20	0.22	0.30	0.28	0.20	0.17	0.15	0.12	0.13	0.23	0.17	0.15	0.13	0.11	0.11
Ti	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02	0.03			0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01
Sn		0.01						0.01											
Σ M2, M1	2.00	2.00	2.00	2.00	2.03	2.00	2.11	2.06	2.01	2.00	2.01	2.01	2.00	2.07	2.05	2.00	2.00	1.99	2.01
Si	1.85	1.76	1.82	1.83	1.88	1.71	1.80	1.91	1.88	1.84	1.93	1.95	1.91	1.87	1.91	1.84	1.87	1.88	1.94
Al	0.15	0.24	0.18	0.17	0.09	0.29	0.09	0.03	0.11	0.16	0.06	0.02	0.09	0.07	0.04	0.16	0.13	0.12	0.06
As												0.02							
Σ T	2.00	2.00	2.00	2.00	1.97	2.00	1.89	1.94	1.99	2.00	1.99	1.99	2.00	1.94	1.95	1.99	2.00	2.00	2.00



Таблица ПЗ.8 (продолжение)

	ТОЛЬ 6615- 31-02	ТОЛЬ 6615- 31-03	ТОЛЬ 6615- 31-04	ТОЛЬ 6615- 31-05	ТОЛЬ 6615- 31-06	ТОЛЬ 6615- 31-07	ТОЛЬ 6615- 31-08	ТОЛЬ 6615- 31-09	ТОЛЬ 6615- 31-10	ТОЛЬ 6615- 34-06	API- 11- 04_01	API- 11- 03_01	API- 11- 03_02	API- 11- 03_03	API- 11- 03_14	API- 11- 03_15	API- 11- 03_16	API- 11- 03_17	API- 11- 02_01
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.19	1.13	0.16	0.35	1.48		0.78	0.49	0.19	0.60	0.16	0.26	0.54	0.45	0.29	0.10		0.69
MgO	14.28	17.30	12.41	16.37	14.79	10.80	11.15	14.66	12.68	16.20	12.11	17.23	6.18	13.68	5.32	9.26	16.51	8.79	12.79
CaO	21.28	24.92	22.48	19.72	18.93	21.87	24.96	23.87	24.63	19.76	22.99	24.42	22.79	23.15	21.76	22.87	24.38	23.07	22.61
MnO	0.18	0.44	0.13	0.17	0.26	0.17	0.26		0.14	0.25	0.23	0.44	0.42	0.45	0.50	0.33	0.20	0.27	0.50
FeO	4.50		0.90	5.90	7.06	1.58		2.56	0.66	5.23	2.06	0.52	8.31	1.01	11.13	10.42	1.24	10.64	1.50
CuO																			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.13	0.17	4.99	3.34	3.45	6.56	10.82	1.38	7.73	3.13	5.24	0.09	5.73	4.05	3.85	1.73		2.29	4.32
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24			0.22						0.58			0.11						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.66	2.82	8.26	2.32	4.03	8.89	8.16	1.90	5.20	2.10	7.65	2.04	12.71	6.62	12.39	6.59	3.50	5.70	6.80
SiO <sub>2</sub>	48.30	52.85	46.98	50.69	48.91	45.49	42.94	52.71	47.20	50.04	45.93	53.34	41.49	47.48	42.50	47.43	51.45	45.72	46.00
TiO <sub>2</sub>	1.03	0.23	1.14	0.71	1.21	1.65	0.60		0.91	0.72	0.35		0.46	0.26	0.37	0.22		0.24	0.63
SnO <sub>2</sub>											1.94			2.24					2.94
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>																	0.87	0.97	
Сумма	98.87	98.92	98.42	99.60	98.99	98.50	98.89	98.35	99.64	98.20	99.10	98.24	98.45	99.48	98.28	99.14	98.24	97.67	98.78
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4																			
Na	0.02	0.01	0.08	0.01	0.03	0.11		0.06	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	0.04	0.04	0.02	0.01		0.05
Ca	0.85	0.98	0.91	0.90	0.83	0.89	1.01	0.96	0.98	0.90	0.94	0.97	0.98	0.94	0.95	0.96	0.98	0.99	0.93
Mg	0.80	0.95	0.70	0.78	0.77	0.61	0.63	0.82	0.70	0.79	0.69	0.95	0.37	0.77	0.32	0.54	0.92	0.52	0.73
Mn	0.01	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01		0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
Fe <sup>2+</sup>	0.14		0.03	0.18	0.22	0.05		0.08	0.02	0.16	0.07	0.02	0.28	0.03	0.38	0.31	0.04	0.35	0.05
Cu																			
Al	0.04			0.03		0.02	0.10	0.03	0.09	0.01		0.00							
Cr <sup>3+</sup>	0.01			0.01						0.02			0.00						
Fe <sup>3+</sup>	0.10	0.04	0.24	0.06	0.11	0.26	0.23	0.05	0.15	0.08	0.22	0.06	0.38	0.19	0.37	0.20	0.10	0.17	0.20
Ti	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.05	0.02		0.03	0.02	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.02
Sn											0.03			0.03					0.04
∑ M2, M1	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	2.02	2.05	2.02	2.09	2.05	2.06	2.05	2.02
Si	1.81	1.95	1.78	1.88	1.85	1.73	1.62	1.97	1.75	1.87	1.76	1.98	1.66	1.80	1.73	1.87	1.93	1.82	1.77
Al	0.19	0.01	0.22	0.12	0.15	0.27	0.38	0.03	0.25	0.13	0.24		0.27	0.18	0.18	0.08		0.11	0.20
Fe <sup>3+</sup>		0.04																	
As																	0.02	0.02	
∑T	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98	1.93	1.98	1.91	1.95	1.95	1.95	1.97

Таблица ПЗ.8 (продолжение)

	API-11-01_03	API-11-01_04	API-11-01_05	API-11-01_09	API-11-01_10	API-9-2_07	API-9-2_08	API-9-2_09	API-9-09	API-9-15	API-9-16	API-9-2_01	API-9-2_02	API-9-2_03	API-9-2_04	API-9-2_05	API-9-2_06	API-29_01	API-29_02
Na <sub>2</sub> O	1.26	0.65	0.43	0.94	0.98	0.28			0.26	0.10	0.21	0.15						1.08	1.30
MgO	10.51	12.46	10.61	12.62	9.22	15.33	14.98	12.18	10.48	11.25	11.59	12.93	10.08	11.02	11.33	12.56	12.96	18.81	11.37
CaO	20.37	22.21	21.86	22.02	21.91	21.74	25.68	25.18	24.27	24.86	24.11	24.01	24.37	24.57	25.34	25.49	25.23	21.01	22.27
MnO	0.68	0.43	0.22	0.47	0.45					0.16	0.19							0.94	0.18
FeO	2.75	1.22	3.50	0.59	2.41	3.34			0.50				0.42						1.03
CuO																			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.59	5.12	7.37	5.49	8.21	4.50	7.63	12.94	11.57	13.66	12.72	9.71	15.95	13.37	12.72	13.91	12.30	0.49	6.35
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.18	1.46													
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.37	7.60	5.68	7.30	11.82	2.50	2.29	3.42	8.00	5.06	7.10	4.99	7.00	6.69	7.38	3.34	3.26	4.00	9.90
SiO <sub>2</sub>	44.77	45.27	40.79	45.90	41.76	49.47	48.72	43.33	41.57	41.55	43.04	45.33	40.98	41.06	43.07	44.39	44.87	55.30	45.77
TiO <sub>2</sub>	0.61	0.16	0.46	0.95	1.64	0.71	0.79	1.30	1.90	1.74	0.67	0.42	0.82	1.40	0.91	1.11	0.90		0.82
SnO <sub>2</sub>		2.23	7.12	0.89	1.10														1.34
Сумма	98.92	97.35	98.04	97.17	99.67	99.33	100.09	98.35	98.55	98.38	99.63	97.54	99.62	98.11	100.75	100.80	99.52	101.63	100.33
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4																			
Na	0.09	0.05	0.03	0.07	0.07	0.02			0.02	0.01	0.02	0.01						0.07	0.09
Ca	0.84	0.92	0.94	0.91	0.91	0.86	1.00	1.01	0.99	1.00	0.96	0.97	0.97	1.00	1.00	0.99	1.00	0.80	0.90
Mg	0.60	0.72	0.63	0.72	0.53	0.85	0.81	0.68	0.59	0.63	0.64	0.73	0.56	0.62	0.62	0.68	0.71	1.00	0.64
Mn	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01					0.01	0.01							0.03	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.09	0.04	0.12	0.02	0.08	0.10			0.02				0.01						0.03
Al				0.01		0.02	0.11	0.19	0.10	0.16	0.16	0.14	0.23	0.15	0.14	0.21	0.18		
Cr <sup>3+</sup>					0.01	0.04													
Fe <sup>3+</sup>	0.33	0.21	0.15	0.21	0.32	0.07	0.06	0.10	0.23	0.14	0.20	0.14	0.20	0.19	0.21	0.09	0.09	0.10	0.28
Ti	0.02	0.03	0.01	0.03	0.05	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02		0.02
Sn		0.03	0.11	0.01	0.02														0.02
Σ M2, M1	1.99	2.01	2.02	2.00	2.00	1.98	2.00	2.02	2.00	2.00	2.01	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	1.99
Si	1.72	1.76	1.63	1.76	1.61	1.84	1.78	1.62	1.58	1.56	1.60	1.71	1.53	1.55	1.59	1.61	1.65	1.97	1.72
Al	0.25	0.23	0.35	0.24	0.37	0.18	0.22	0.38	0.42	0.44	0.40	0.29	0.47	0.45	0.41	0.39	0.35	0.02	0.28
Fe <sup>3+</sup>	0.03	0.01	0.02		0.02													0.01	
Σ T	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Таблица ПЗ.8 (продолжение)

	API-30_01	API-27-1_01	API-27-1_07	API-27-1-05	API-27-1-12	API-27-1-18	API-27-1-09	API-27-1-11	API-29_03	API-17_03	API-17_07	API-17_08	API-27-2_04	API-27-2_05	API-27-2_09	API-27-2_10	API-27-2_12	API-27-2_13
Na <sub>2</sub> O	0.72	0.13			0.55				0.84	0.68	1.06	0.65	0.31	0.15		1.04	0.50	0.18
MgO	16.84	13.79	7.29	4.78	12.63	16.99	6.03	4.89	14.70	15.62	12.96	15.57	12.48	5.42	17.09	10.52	5.85	5.64
CaO	23.25	24.23	23.89	23.70	22.68	25.14	23.95	23.81	21.49	22.83	22.63	21.96	21.11	23.17	24.66	22.15	21.85	22.52
MnO	0.70	0.18	0.33	0.46	0.51	0.49	0.34	0.29	0.74	0.17	0.16	0.13	0.40	1.22	0.60	0.20	2.35	1.33
FeO		1.26	5.12	2.25	4.13	1.80	0.72	2.52	4.12	1.01	1.26	1.74	6.68	5.41	1.80	2.97	12.45	8.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.09	4.33	13.66	21.44	3.94	1.13	19.55	19.56	1.47	3.43	5.53	3.27	7.72	14.49	0.84	7.18	5.99	7.94
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													0.15					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.90	4.31	8.60	10.41	5.28	1.58	12.62	12.84	2.25	4.30	6.77	4.10	2.80	9.81	1.91	8.16	5.56	9.89
SiO <sub>2</sub>	53.22	47.79	39.44	32.29	48.36	53.92	34.51	35.03	52.14	51.08	48.24	50.55	47.20	36.68	53.93	45.40	45.87	40.09
TiO <sub>2</sub>	0.17	0.77	2.12	3.42	1.07	0.26	1.35	0.15	0.11	0.45	0.72	0.42	1.61	3.11		0.96	0.76	0.87
SnO <sub>2</sub>											0.25							
Сумма	100.89	97.79	100.45	98.75	99.15	101.31	99.07	99.09	97.87	99.57	99.58	98.40	100.46	99.47	100.83	98.58	101.18	97.88
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4																		
Na	0.05	0.01			0.04				0.06	0.05	0.08	0.05	0.02	0.01		0.08	0.04	0.01
Ca	0.90	0.99	0.98	0.99	0.92	0.97	0.99	0.99	0.87	0.90	0.90	0.88	0.84	0.97	0.96	0.91	0.91	0.97
Mg	0.91	0.79	0.42	0.28	0.71	0.91	0.35	0.28	0.82	0.86	0.72	0.86	0.69	0.32	0.92	0.60	0.34	0.34
Mn	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01		0.01	0.04	0.02	0.01	0.08	0.05
Fe <sup>2+</sup>		0.04	0.16	0.07	0.13	0.05	0.02	0.08	0.13	0.03	0.04	0.05	0.21	0.18	0.05	0.09	0.40	0.29
Al		0.02	0.13	0.24	0.01		0.22	0.26	0.03	0.03	0.04	0.02	0.10	0.11		0.05	0.05	0.02
Cr <sup>3+</sup>													0.00					
Fe <sup>3+</sup>	0.13	0.12	0.25	0.30	0.15	0.04	0.37	0.38	0.06	0.12	0.19	0.11	0.08	0.29	0.05	0.23	0.16	0.30
Ti	0.00	0.02	0.06	0.10	0.03	0.01	0.04	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.05	0.09		0.03	0.02	0.03
Sn																		
∑ M2, M1	2.02	2.00	2.01	2.00	2.01	1.99	2.00	2.00	1.99	2.01	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01
Si	1.93	1.83	1.51	1.26	1.83	1.95	1.33	1.36	1.96	1.88	1.80	1.88	1.76	1.44	1.96	1.73	1.78	1.64
Al	0.05	0.17	0.49	0.74	0.17	0.05	0.67	0.64	0.04	0.12	0.20	0.12	0.24	0.56	0.04	0.27	0.22	0.36
∑ T	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Таблица ПЗ.8 (продолжение)

	API- 27- 2_14	API- 8_01	API- 8_02	API- 8_10	API- 8_13	API- 8_14	API- 8_20	API- 8_21	API- 8_22	API- 8_24	API- 28_02	API- 28_05	API- 28_06	API- 28_07	API- 28_08	API- 28_09	API- 28_10
Na <sub>2</sub> O		0.99	1.38	0.82	1.78	0.21	0.95	1.79	1.83	0.57			0.21				
MgO	5.42	15.45	12.79	17.05	10.75	15.27	14.65	9.98	9.06	16.62	7.04	11.31	7.11	7.16	6.83	7.49	4.93
CaO	23.04	23.10	21.72	23.30	21.27	22.17	21.88	20.93	20.61	23.74	23.56	23.52	23.49	24.27	23.79	24.37	23.38
MnO	0.29	0.26	0.30	0.30	0.49		0.43	0.64	0.64	0.40	0.36	0.22	0.53	0.37	0.54	0.49	
FeO	4.31					3.74	3.64		0.54		4.05	3.02	5.42	1.65	3.85	0.50	3.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.08	3.04	7.07	0.98	4.81	4.07	1.09	4.49	5.94	1.10	13.57	9.20	11.72	15.98	14.14	14.16	15.94
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.18		0.98											
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.53	6.08	7.18	3.93	14.23	2.70	4.10	15.09	17.11	3.82	10.20	5.30	9.80	11.13	10.77	12.90	15.96
SiO <sub>2</sub>	36.08	50.79	45.29	53.07	44.71	49.89	51.74	43.70	42.74	52.45	38.50	43.96	40.08	37.32	37.94	36.39	34.83
TiO <sub>2</sub>	0.69	0.55	2.82	0.11	1.57	0.79	0.42	1.00	1.29		1.21	1.09	1.98	1.33	1.88	2.35	0.70
Сумма	98.44	100.26	98.53	99.74	99.61	99.82	98.53	97.62	99.76	98.70	98.49	97.62	100.34	99.21	99.76	98.64	99.33
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4																	
Na		0.07	0.10	0.06	0.13	0.02	0.07	0.13	0.14	0.04			0.02				
Ca	0.98	0.91	0.88	0.91	0.86	0.87	0.88	0.88	0.85	0.94	0.98	0.97	0.97	1.00	0.98	1.02	0.99
Mg	0.32	0.84	0.72	0.93	0.61	0.84	0.82	0.58	0.51	0.92	0.41	0.65	0.41	0.41	0.39	0.44	0.29
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02		0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	
Fe <sup>2+</sup>	0.14					0.12	0.10		0.02		0.13	0.10	0.17	0.05	0.12	0.02	0.12
Al	0.07		0.01			0.03					0.12	0.10	0.07	0.17	0.11	0.07	0.11
Cr <sup>3+</sup>				0.01		0.03											
Fe <sup>3+</sup>	0.47	0.16	0.18	0.09	0.34	0.08	0.11	0.36	0.42	0.10	0.30	0.15	0.28	0.32	0.31	0.38	0.47
Ti	0.02	0.02	0.08	0.00	0.05	0.02	0.01	0.03	0.04		0.04	0.03	0.06	0.04	0.05	0.07	0.02
Σ M <sub>2</sub> , M <sub>1</sub>	2.01	2.02	2.00	2.01	2.01	2.01	2.00	2.00	2.00	2.01	1.99	2.01	2.00	2.00	2.00	2.02	2.00
Si	1.44	1.86	1.71	1.94	1.71	1.85	1.94	1.71	1.65	1.94	1.50	1.68	1.54	1.44	1.47	1.42	1.37
Al	0.54	0.13	0.29	0.04	0.22	0.15	0.05	0.21	0.27	0.05	0.50	0.32	0.46	0.56	0.53	0.58	0.63
Fe <sup>3+</sup>		0.01		0.02	0.07		0.01	0.08	0.08	0.01							
Σ T	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Таблица ПЗ.9. Химический состав энстатита и клиноэнстатита из фумаролы Арсенатной

	ТОЛБ 5423-06	ТОЛБ 5381-01	AP2-1- 05	AP1- 13_02	AP1- 13_05	AP1- 14_02	AP1- 9_02	AI-27- 1_17	AP1- 10_04	AP3- 10_01
Na <sub>2</sub> O								0.22	0.21	0.40
MgO	38.81	36.17	37.04	38.96	37.73	36.55	37.38	35.52	37.59	30.46
CaO	0.20		0.58				0.81	2.35		3.43
MnO	0.53	0.11	2.32	1.16	1.12	1.13	0.49	0.61	0.35	0.28
FeO		0.40				1.36		0.81	0.36	1.56
CuO	0.62	4.88	0.23	0.33	0.39					6.30
ZnO		0.41								0.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57	0.10	0.27	0.47	0.22	1.13	1.11	1.90	0.63	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.07	1.41	2.29	1.41	1.23	2.00	2.08	2.35	1.59	
SiO <sub>2</sub>	58.30	57.29	57.39	59.35	57.37	57.29	56.39	57.56	57.64	53.84
TiO <sub>2</sub>										0.29
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1.00								3.12
Сумма	101.10	100.32	100.12	101.68	98.23	99.46	98.26	101.32	98.37	99.52
	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4									
Na								0.01	0.01	0.03
Mg	1.93	1.84	1.87	1.93	1.94	1.87	1.92	1.79	1.92	1.62
Ca	0.01		0.02				0.03	0.08		0.13
Fe <sup>2+</sup>		0.01						0.02	0.01	0.04
Mn	0.02		0.07	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
Cu	0.02	0.13	0.01	0.01	0.01	0.04				0.17
Zn		0.01								0.01
Al						0.01		0.02	0.01	
Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.05	0.04	0.06	0.04	
Ti										0.01
∑M	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.02
Al	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.04	0.05	0.06	0.02	
Fe <sup>3+</sup>	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01		0.01			
Si	1.95	1.95	1.96	1.97	1.97	1.96	1.94	1.94	1.98	1.92
As <sup>5+</sup>		0.02								0.06
∑T	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98

Таблица ПЗ.10. Химический состав минералов серии содалит-гаюин из фумаролы Арсенатной

	API- 29_10	API- 17_0 2	API- 6_04	API- 11_4_03	API- 11_3_04	API- 11_3_05	API- 11_3_12	API- 11_3_13	API- 11_1_01	API- 11_1_07	API- 8_03	API- 8_07	API- 8_09	API- 8_11	API- 8- 1_03	API- 8- 1_11	API- 8- 1_18	API- 8- 1_19
Na <sub>2</sub> O	15.29	14.02	11.51	16.29	16.00	12.77	14.30	14.52	15.72	15.01	11.63	12.69	13.16	13.46	13.55	14.03	14.55	12.78
K <sub>2</sub> O	0.43	0.63	0.58	0.38	0.42	0.47	0.49	0.34	0.48	0.51	0.48	0.50	0.47	0.47	0.48	0.44	0.47	0.51
MgO			0.10						0.15	0.14	0.20	0.09	0.17			0.15	0.06	
CaO	9.03	9.94	11.28	9.05	9.02	11.03	10.93	8.96	9.37	9.64	11.04	10.90	10.86	10.43	10.75	10.42	10.03	11.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.94	27.45	26.16	27.10	26.67	26.72	26.82	27.05	26.17	26.00	27.17	27.49	26.77	26.73	26.87	27.87	26.83	26.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.74	0.90	0.75	0.68	0.57	0.49	0.60	0.66	0.98	0.61	0.75	0.62	0.58	0.80	0.72	1.44	0.68	0.83
SiO <sub>2</sub>	33.51	31.27	34.36	33.23	32.87	31.88	31.75	33.22	32.15	31.82	32.37	31.94	32.58	31.22	31.27	30.84	32.31	31.95
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>													0.28					
SO <sub>3</sub>	13.67	13.69	10.96	13.60	13.17	12.04	12.32	13.25	13.03	13.29	12.28	12.47	11.32	11.80	11.40	11.82	13.43	11.35
MoO <sub>3</sub>	1.01	0.50	3.31			3.27	3.32			1.11	2.68	2.62	2.94	2.72	3.65	3.41	0.41	4.13
Cl															0.17			0.12
-O=Cl <sub>2</sub>															-0.04			-0.03
Сумма	101.62	98.40	99.01	100.33	98.71	98.68	100.52	98.00	98.05	98.13	98.60	99.32	99.12	97.63	98.82	100.42	98.77	99.52
Формула в расчете на $\sum T = 12$																		
Na	5.31	5.07	4.07	5.77	5.75	4.66	5.21	5.15	5.74	5.55	4.17	4.56	4.73	4.95	4.97	5.04	5.25	4.64
K	0.10	0.15	0.14	0.09	0.10	0.11	0.12	0.08	0.12	0.12	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.10	0.11	0.12
Mg			0.03						0.04	0.04	0.06	0.03	0.05			0.04	0.02	
Ca	1.73	1.99	2.21	1.77	1.79	2.23	2.20	1.76	1.89	1.97	2.19	2.16	2.16	2.12	2.18	2.07	2.00	2.24
$\sum A$	7.14	7.21	6.45	7.63	7.64	7.00	7.53	6.99	7.79	7.68	6.53	6.87	7.05	7.18	7.27	7.25	7.38	7.00
Al	5.90	6.03	5.63	5.84	5.83	5.93	5.95	5.83	5.81	5.84	5.92	6.00	5.85	5.97	5.99	6.09	5.90	5.90
Fe <sup>3+</sup>	0.10	0.13	0.10	0.09	0.08	0.07	0.08	0.09	0.14	0.09	0.10	0.09	0.08	0.11	0.10	0.20	0.10	0.12
Si	6.00	5.84	6.27	6.07	6.09	6.00	5.97	6.08	6.05	6.07	5.98	5.91	6.04	5.92	5.91	5.71	6.02	5.98
As <sup>5+</sup>													0.03					
$\sum T$	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
S <sup>6+</sup>	1.84	1.92	1.50	1.87	1.83	1.70	1.74	1.82	1.84	1.90	1.70	1.73	1.58	1.68	1.62	1.64	1.88	1.60
Mo <sup>6+</sup>	0.08	0.04	0.25			0.26	0.26			0.09	0.21	0.20	0.23	0.22	0.29	0.26	0.03	0.32
Cl															0.05			0.04

Таблица ПЗ.10 (продолжение)

	API- 1_01	API- 3_10	API- 3_11	API- 2_05	API- 2_07	API- 2_11	API- 2_15	ТОЛБ 4650/4_ 17	ТОЛБ 4650/4_ 19	ТОЛБ 4650/3_ 03	ТОЛБ 4650/3_ 04	ТОЛБ 4650/3_ 05	ТОЛБ 6615- 34_02	ТОЛБ 6615- 34_04	ТОЛБ 6615- 34_11	API- 10_02
Na <sub>2</sub> O	12.95	15.47	18.23	14.01	12.05	12.84	14.01	15.73	20.61	12.30	12.22	12.93	16.18	16.06	16.59	16.17
K <sub>2</sub> O	0.59	0.43	0.55	0.89	0.55	0.48	0.44	2.23	1.59	5.79	5.99	5.63	0.46	0.48	0.56	0.53
MgO					1.23											
CaO	11.36	9.18	4.90	10.03	11.36	10.29	10.18	0.64	0.68	6.11	7.07	6.54	8.35	6.51	5.39	8.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.02	28.39	28.37	27.11	25.67	27.14	26.83	30.65	31.65	28.44	28.41	28.61	28.19	28.09	28.24	27.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.46	0.25	0.44	0.91	0.44	0.43			0.41	0.48	0.61	0.40	0.58	0.68	0.58
SiO <sub>2</sub>	31.35	32.87	33.51	33.10	32.94	31.26	31.79	36.40	37.18	35.05	33.61	33.82	32.56	33.66	35.49	32.43
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								2.15	1.35	1.02						
SO <sub>3</sub>	14.51	14.09	10.15	13.58	12.87	13.72	13.25	1.31	1.43	10.04	11.29	10.07	12.94	10.61	9.85	13.80
Cl			1.10			0.15	0.15	7.41	6.68	2.31	1.69	2.38	0.16	1.34	1.51	0.09
-O=Cl <sub>2</sub>			-0.25			-0.03	-0.03	-1.70	-1.53	-0.53	-0.39	-0.54	-0.04	-0.31	-0.35	-0.02
Сумма	98.25	100.90	96.81	99.17	97.58	96.29	97.05	98.22	99.64	100.94	100.37	100.05	99.20	97.02	97.96	99.30
Формула в расчете на $\sum T = 12$																
Na	4.74	5.40	6.32	4.99	4.39	4.70	5.11	4.97	6.38	4.12	4.21	4.42	5.70	5.56	5.57	5.78
K	0.14	0.10	0.13	0.21	0.13	0.12	0.11	0.46	0.32	1.28	1.36	1.27	0.11	0.11	0.12	0.12
Mg					0.34											
Ca	2.30	1.77	0.94	1.97	2.29	2.08	2.05	0.11	0.12	1.13	1.35	1.24	1.62	1.25	1.00	1.65
$\sum A$	7.18	7.27	7.39	7.17	7.15	6.90	7.27	5.64	6.82	6.53	6.92	6.93	7.43	6.92	7.55	7.55
Al	6.01	6.02	5.98	5.86	5.68	6.04	5.95	5.89	5.95	5.80	5.96	5.95	6.03	5.91	5.76	5.94
Fe <sup>3+</sup>	0.07	0.06	0.03	0.06	0.13	0.06	0.06			0.05	0.06	0.08	0.05	0.08	0.09	0.08
Si	5.92	5.92	5.99	6.08	6.19	5.90	5.99	5.93	5.93	6.06	5.98	5.97	5.91	6.01	6.15	5.98
As <sup>5+</sup>								0.18	0.11	0.09						
$\sum T$	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
S <sup>6+</sup>	2.06	1.90	1.36	1.87	1.81	1.94	1.87	0.16	0.17	1.30	1.51	1.33	1.76	1.42	1.28	1.91
Cl <sup>-</sup>			0.33			0.05	0.05	2.05	1.85	0.68	0.51	0.71	0.05	0.41	0.44	0.03

Таблица ПЗ.11. Химический состав метасоматического санидина из фумаролы Арсенатной

	ТОЛБ 4650/9 01	ТОЛБ 4650/9 11	AP44/1 07	ТОЛБ 4650/8 02	AP72/5 03	AP72/5 04	AP72/5 07	AP72/5 08	AP72/4 05	AP72/4 07	AP72/2 03	AP72/2 22	AP72/2 24	AP46/1 06	AP4650- 4/12_06	AP72- 12_14
Na <sub>2</sub> O	0.69	0.58	0.39	0.62	0.55	0.21	0.67	0.40	0.38	0.87	0.33	0.97		1.38		0.79
K <sub>2</sub> O	15.74	16.84	15.61	12.46	14.92	16.05	16.48	13.46	15.26	13.75	13.45	11.77	16.42	12.17	12.06	13.56
CaO	0.70		0.61	0.80						0.33	0.16	2.46		0.68		0.79
CuO	0.44				0.53	0.59	0.29	0.40	0.52	0.76	0.32					0.67
ZnO							0.32			0.34	0.44					2.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.63	21.11	20.12	22.75	20.02	20.93	19.53	21.20	21.84	21.91	20.07	20.52	21.62	13.93	17.12	20.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0.33	0.62		15.23	2.31	1.45
SiO <sub>2</sub>	58.01	52.54	62.06	57.31	57.91	58.24	56.98	54.47	57.70	53.28	61.17	60.74	52.75	50.73	62.11	58.16
TiO <sub>2</sub>	0.08		0.15											0.99		0.50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.56	0.25	0.48	0.37	0.93	0.46	1.28	0.90		0.46	0.40	0.63	0.30	0.32		0.64
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.94	6.57	1.15	6.12	2.99	5.35	3.28	7.40	5.52	7.96	2.07	1.77	9.21	3.60	4.97	0.07
Сумма	99.79	97.89	100.57	100.43	97.85	101.83	98.83	98.23	101.22	99.66	98.74	99.48	100.31	99.02	98.55	99.60
Формула в расчете на 8 атомов O																
Na	0.06	0.06	0.04	0.06	0.05	0.02	0.06	0.04	0.03	0.08	0.03	0.09		0.13		0.07
K	0.95	1.06	0.92	0.74	0.91	0.95	1.01	0.82	0.91	0.84	0.80	0.69	1.00	0.78	0.72	0.82
Ca	0.04		0.03	0.04						0.02	0.01	0.12		0.04		0.04
ΣA	1.05	1.12	0.99	0.84	0.96	0.97	1.07	0.86	0.94	0.94	0.84	0.90	1.00	0.95	0.72	0.93
Cu	0.02				0.02	0.02		0.01	0.02	0.03	0.01					0.02
Zn										0.01	0.02					0.07
Al	1.10	1.22	1.09	1.24	1.13	1.14	1.10	1.20	1.20	1.23	1.10	1.12	1.22	0.82	0.94	1.17
Fe <sup>3+</sup>											0.01	0.02		0.57	0.08	0.05
Si	2.75	2.58	2.86	2.65	2.76	2.70	2.73	2.60	2.69	2.54	2.86	2.81	2.53	2.54	2.90	2.75
Ti			0.01											0.04		0.02
P	0.02	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.05	0.04		0.02	0.02	0.02	0.01	0.01		0.02
As	0.10	0.17	0.03	0.15	0.07	0.13	0.08	0.19	0.13	0.20	0.05	0.04	0.23	0.09	0.12	0.00
ΣT	3.99	3.97	4.01	4.06	4.02	4.01	3.96	4.04	4.04	4.03	4.07	4.01	3.99	4.08	4.04	4.10



Таблица ПЗ.11 (продолжение)

	AP46/1 10	AP72/ 10 10	AP72/10 12	AP44- 7_01	AP72- 12_07	AP69- 4_20	A44- 3_15	AP44- 3_20	AP44- 3_23	ТОЛБ 4650- 1_28	ТОЛБ 4650- 1_38	ТОЛБ 4650- 1_39	ТОЛБ 4650- 1_40	ТОЛБ 4650- 1_57	ТОЛБ 4650- 3_06	ТОЛБ 5426- 12	AP69- 10-02
Na <sub>2</sub> O	0.39			0.34	0.79	1.11	0.30	0.31	0.62			0.39		0.20	0.73		
K <sub>2</sub> O	16.23	14.80	14.85	15.85	13.56	11.79	14.49	13.74	14.32	14.77	13.69	14.84	15.76	14.94	15.78	16.26	16.42
CaO	0.60			0.13	0.79	2.66	0.68		0.52	0.08		1.16		0.61	0.53		0.18
CuO		1.01	0.54	0.23	0.67	0.57		0.42		0.55	0.57	1.41	1.17	0.75			
ZnO			0.46		2.03									0.77			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.02	20.53	22.94	21.30	20.94	20.95	20.37	22.99	23.99	20.08	21.23	19.92	19.68	19.82	19.54	19.65	22.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65		0.69	0.19	1.45	1.27	0.36	0.26	0.66	0.22					0.43	0.40	0.51
SiO <sub>2</sub>	60.33	52.27	44.04	56.65	58.16	56.03	56.85	51.85	52.89	57.10	55.69	59.85	59.48	58.07	59.20	61.35	58.60
TiO <sub>2</sub>	0.26				0.50	0.15											
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.54		0.30	0.46	0.64	1.58	0.59	0.78	2.00	0.96	1.31	0.43	1.09	0.69	0.46	0.77	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.89	10.46	15.40	5.52	0.07	3.19	4.59	7.33	3.52	4.29	5.13	1.50	2.36	2.90	1.74	0.69	
Сумма	100.91	99.07	99.23	100.67	99.60	99.30	98.24	97.68	98.52	98.05	97.62	99.52	99.54	98.38	98.41	99.12	98.35
Формула в расчете на 8 атомов O																	
Na	0.04			0.03	0.07	0.10	0.03	0.03	0.06			0.04		0.02	0.07		
K	0.96	0.92	0.95	0.95	0.82	0.71	0.88	0.85	0.87	0.90	0.83	0.89	0.95	0.91	0.96	0.97	0.99
Ca	0.03			0.01	0.04	0.13	0.03		0.03	0.00		0.06		0.03	0.03		0.01
ΣA	1.03	0.92	0.95	0.99	0.93	0.94	0.94	0.88	0.96	0.90	0.83	0.99	0.95	0.96	1.06	0.97	1.00
Cu		0.04	0.02	0.01	0.02	0.02		0.02		0.02	0.02	0.05	0.04	0.03			
Zn			0.02		0.07									0.01			
Al	1.04	1.18	1.35	1.18	1.17	1.16	1.15	1.31	1.35	1.13	1.19	1.11	1.09	1.11	1.10	1.08	1.27
Fe <sup>3+</sup>	0.02		0.03	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01					0.02	0.01	0.02
Si	2.81	2.54	2.20	2.66	2.75	2.63	2.71	2.51	2.52	2.73	2.66	2.82	2.80	2.77	2.82	2.87	2.78
Ti	0.01				0.02	0.01											
P	0.02		0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	0.03	0.08	0.04	0.05	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	
As	0.07	0.27	0.40	0.14	0.00	0.08	0.11	0.19	0.09	0.11	0.13	0.04	0.06	0.07	0.04	0.02	
ΣT	3.97	4.03	4.03	4.02	4.10	4.00	3.99	4.07	4.06	4.02	4.05	3.99	4.03	4.02	4.00	4.01	4.07

Таблица ПЗ.11 (продолжение)

	AP30-13_2	L34_04	L26-04	L26-05	L26-06	ТОЛБ 5403-02	ТОЛБ 5403-05	ТОЛБ 5403-11	ТОЛБ 5403-13	ТОЛБ 5403-14	ТОЛБ 5403-23	ТОЛБ 5403-24	ТОЛБ 5403-25	ТОЛБ 5423-03	ТОЛБ 5381_03	ТОЛБ 5381_06	AP3-3_01	AP3-3_02
Na <sub>2</sub> O	0.49					0.38	1.25	0.68	0.73	0.18	0.49	1.12	0.79		0.38	0.43	0.22	0.27
K <sub>2</sub> O	15.23	16.14	16.00	15.12	16.41	16.90	14.76	17.00	18.18	16.37	14.91	15.70	15.50	17.13	15.06	13.05	16.07	15.67
CaO	0.24					0.42											0.12	0.09
CuO												0.34						
ZnO	0.46											2.27	1.05					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.38	19.09	21.47	23.99	21.11	18.57	18.75	16.67	16.85	18.30	17.01	20.09	17.69	18.64	20.80	30.22	19.31	21.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.26	0.30	0.23	0.19	0.32	0.98	0.80	0.48	0.51		2.60	0.67	0.44	3.13	0.60	0.50	0.58
SiO <sub>2</sub>	65.06	63.37	58.30	43.76	58.67	59.42	63.23	61.77	61.58	63.18	67.40	54.79	61.11	62.36	49.60	31.49	60.80	55.39
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.09						0.67	0.16			0.89	0.31					
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.54	0.59	0.30	0.62	0.43	0.62	0.38	0.42	0.47	0.48		0.64	0.26	0.54	1.20		0.37	0.31
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0.26	0.43	0.28	0.40	0.49	0.20						
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.75	3.52	14.37	4.76	0.89				0.34	0.66				9.32	22.19	1.60	6.06
Сумма	100.79	100.29	99.89	98.09	101.57	97.52	99.60	98.44	98.73	99.76	100.96	98.64	97.38	99.14	99.49	97.98	98.99	99.47
Формула в расчете на 8 атомов O																		
Na	0.04					0.04	0.11	0.06	0.07	0.02	0.04	0.11	0.07		0.04	0.04	0.02	0.02
K	0.89	0.95	0.96	0.96	0.97	1.04	0.87	1.03	1.11	0.97	0.86	0.98	0.95	1.03	0.93	0.86	0.97	0.95
Ca	0.01					0.02											0.01	0.00
∑A	0.94	0.95	0.96	0.96	0.97	1.10	0.98	1.09	1.18	0.99	0.90	1.09	1.02	1.03	0.97	0.90	1.00	0.97
Cu												0.01						
Zn	0.02											0.08	0.04					
Al	0.99	1.04	1.19	1.41	1.15	1.05	1.02	0.94	0.95	1.00	0.91	1.15	1.00	1.03	1.19	1.84	1.07	1.19
Fe <sup>3+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02		0.10	0.02	0.02	0.11	0.02	0.02	0.02
Si	2.97	2.92	2.74	2.19	2.72	2.86	2.93	2.94	2.94	2.94	3.05	2.67	2.93	2.93	2.41	1.63	2.87	2.64
Ti	0.00	0.00						0.02	0.01			0.03	0.01					
P	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02		0.03	0.01	0.02	0.05		0.01	0.01
V							0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01						
As		0.02	0.09	0.38	0.12	0.02				0.01	0.02				0.24	0.60	0.04	0.15
∑T	4.01	4.01	4.04	4.02	4.02	3.97	4.01	3.96	3.94	4.00	3.99	4.08	4.01	4.00	4.00	4.09	4.01	4.01

Таблица ПЗ.12. Химический состав санидина и феррисанидина из фумаролы Арсенатной

	ТОЛБ 5487_ 15	ТОЛБ 5487_ 16	ТОЛБ 5487_ 18	ТОЛБ 5487_ 20	AP2- 1-20	AP3- 5_01	AP3- 5_02	AP3- 5_03	AP2- 6_02	AP2- 6_03	AP2- 4_01	AP3- 4_02	AP3- 4_04	AP3- 4_05	AP3- 4_08	AP2- 6- 1_02	AP3- 4/1_01	AP3- 4/1_02
Na <sub>2</sub> O			0.55	0.53	0.42	0.45	0.40	0.47	0.49	0.41	0.71	0.29	0.96	0.74	0.21	0.21	0.26	0.31
K <sub>2</sub> O	11.81	15.11	12.49	15.63	16.11	16.50	16.34	16.48	16.19	16.40	14.10	15.08	14.93	14.07	14.72	15.66	15.01	16.32
CaO	0.10				0.10	0.06	0.11	0.13	0.18	0.08	2.79	0.07		0.15	0.09			0.28
CuO																		
ZnO	0.46	1.31																
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.46	25.93	14.51	23.84	15.39	19.51	18.59	18.98	20.04	18.16	21.84			25.62	0.26	16.82	0.11	19.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	1.00	0.84	1.03	3.56	0.60	0.65	0.43	0.78	1.11	0.87	23.97	23.45	0.87	24.11	1.65	24.35	0.91
SiO <sub>2</sub>	19.73	23.84	65.22	40.74	62.93	63.01	62.34	61.59	59.31	62.81	58.64	59.72	58.79	54.81	57.92	64.66	58.95	62.49
TiO <sub>2</sub>											0.21			0.17	0.19		0.21	0.44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.58	1.12		1.32										0.57				0.86
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>																		0.08
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34.96	30.18	7.28	15.72		1.25	0.81	0.91	3.95	1.16	1.91			0.64				
Сумма	100.62	98.49	100.89	98.81	98.51	101.38	99.24	98.99	100.94	100.13	100.07	99.11	98.13	97.64	97.50	99.00	98.89	101.38
Формула в расчете на 8 атомов O																		
Na			0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.03	0.10	0.07	0.02	0.02	0.03	0.03
K	0.79	1.05	0.73	1.01	0.98	0.97	0.98	0.99	0.97	0.98	0.83	0.98	0.99	0.85	0.98	0.93	0.98	0.95
Ca	0.01				0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.14	0.00	0.00	0.01	0.01			0.01
ΣA	0.80	1.05	0.78	1.06	1.03	1.01	1.03	1.04	1.02	1.02	1.03	1.01	1.09	0.93	1.01	0.95	1.01	0.99
Cu																		
Zn	0.02	0.05																
Al	1.94	1.66	0.78	1.42	0.86	1.06	1.03	1.06	1.10	1.00	1.19			1.44	0.02	0.93	0.01	1.06
Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.04	0.03	0.04	0.13	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.92	0.91	0.03	0.95	0.06	0.94	0.03
Si	1.03	1.30	2.98	2.05	2.99	2.90	2.93	2.91	2.77	2.93	2.72	3.05	3.04	2.61	3.02	3.02	3.03	2.87
Ti											0.01			0.01	0.01			0.02
P	0.07	0.05		0.06										0.02				0.03
V																		0.00
As	0.96	0.86	0.17	0.41		0.03	0.02	0.02	0.10	0.03	0.05			0.02				
ΣT	4.04	3.96	3.96	3.98	3.98	4.01	4.00	4.01	4.00	4.00	4.00	3.97	3.95	4.12	4.00	4.01	3.98	3.98

Таблица ПЗ.13. Химический состав санидина, Na-санидина и анортклаза из газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной

	AP2-2_02	AP2-2_04	AP1-103	AP1-109	AP1-112	AP1-503	AP1-813	AP1-8-204	AP1-8-205	AP1-8-206	AP1-11-02_03	AP1-13_03	AP1-13_07	AP1-13_08	AP1-10_03	AP1-29_08
Na <sub>2</sub> O	5.93	5.63	4.59	4.19	4.86	1.19	7.37	7.02	7.50	7.61	3.61	4.11	5.92	5.42	3.43	7.64
K <sub>2</sub> O	8.29	8.43	9.79	10.14	8.84	14.89	5.14	4.02	4.17	5.11	10.50	9.49	7.28	8.32	11.60	5.12
CaO	0.35	0.11	0.58	0.58	0.60	0.48	0.93	2.98	2.41	1.01	0.70	0.32	0.54	0.84	0.32	0.72
BaO							0.24				1.39					
CuO																
ZnO																
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.16	19.68	19.82	19.26	20.15	20.42	20.60	21.66	21.79	20.45	19.07	17.35	20.11	20.23	19.98	19.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42	0.50	0.72	0.55	0.63	0.36	1.36	0.53	0.66	0.65	0.48	1.55	0.61	0.59	1.30	1.34
SiO <sub>2</sub>	64.24	64.75	64.02	63.34	63.57	62.08	64.98	59.39	62.85	65.19	61.93	64.29	64.05	61.94	63.60	65.04
TiO <sub>2</sub>	0.14					0.22		0.23	0.20			0.11	0.14	0.15		0.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.45					0.36		1.28	0.53			0.22	0.25	1.42		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>																
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.00	0.53				2.23		0.46	0.27		0.54		0.41	1.26		
Сумма	99.96	99.63	99.52	98.06	98.65	102.23	100.62	97.57	100.38	100.02	98.22	97.44	99.31	100.17	100.23	99.65
Формула в расчете на 8 атомов O																
Na	0.52	0.49	0.41	0.38	0.43	0.10	0.64	0.63	0.65	0.66	0.33	0.37	0.52	0.48	0.30	0.67
K	0.48	0.49	0.57	0.60	0.52	0.86	0.29	0.24	0.24	0.29	0.63	0.56	0.42	0.48	0.68	0.29
Ca	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.15	0.12	0.05	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03
Ba							0.00				0.03					
ΣA	1.02	0.99	1.01	1.01	0.99	0.98	0.97	1.02	1.01	1.00	1.03	0.96	0.97	1.00	1.00	0.99
Cu																
Zn																
Al	1.02	1.05	1.07	1.05	1.09	1.09	1.08	1.17	1.15	1.08	1.06	0.95	1.07	1.08	1.08	1.04
Fe <sup>3+</sup>	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.02	0.04	0.05
Si	2.91	2.93	2.92	2.94	2.92	2.82	2.90	2.73	2.80	2.91	2.91	2.99	2.90	2.81	2.91	2.92
Ti	0.00					0.01		0.01	0.01			0.00	0.00	0.01		0.01
P	0.02					0.01		0.05	0.02			0.01	0.01	0.05		
V																
As	0.02	0.01				0.05		0.01	0.01		0.01		0.01	0.03		
ΣT	3.98	4.01	3.99	4.01	4.03	3.99	4.03	3.99	4.01	4.01	1.00	4.00	4.01	4.00	4.03	4.02

Таблица ПЗ.13 (продолжение)

	6615-20_05	6615-20_09	6615-20_10	6615-34_07	6615-34_08	6615-34_09	6615-34_16	AP1-30_04	AP1-30_06	AP1-15/4_02	AP1-7-1_01	AP1-14-2_01	AP1-14-2_02	AP1-14-2_03	AP1-14-2_04	AP30-10-03
Na <sub>2</sub> O	5.33	4.75	4.50	5.59	4.83	5.86	7.05	5.98	5.03	1.02	0.61	4.48	6.06	6.12	8.82	0.37
K <sub>2</sub> O	6.91	9.29	9.56	8.44	9.09	8.15	6.50	8.03	9.50	15.27	15.35	8.24	5.94	6.16	2.89	15.97
CaO	2.72	1.20	0.67	0.41	0.27	0.30	0.33	0.70	0.51	0.22		2.99	4.06	2.67	0.54	0.23
BaO	0.21					0.19										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.73	19.69	19.46	19.50	18.84	19.67	19.96	20.17	19.79	18.15	17.89	19.17	21.01	21.05	19.22	21.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.60	0.61	0.73	0.66	0.62	0.51	0.67	0.63	0.60	0.54	0.92	0.44	0.46	0.38	
SiO <sub>2</sub>	61.70	63.27	64.00	64.13	63.60	65.00	65.12	66.22	66.08	64.05	64.67	61.17	60.34	60.72	65.87	54.53
TiO <sub>2</sub>		0.07	0.15		0.12					0.11		0.15	0.18	0.18		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												1.34	1.70	1.73		0.64
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												1.54	2.48	2.44	0.89	5.96
Сумма	98.03	98.87	98.95	98.79	97.41	99.79	99.47	101.77	101.54	99.42	99.06	100.00	102.21	101.51	98.60	98.78
Формула в расчете на 8 атомов O																
<sup>A</sup> Na	0.48	0.42	0.40	0.50	0.44	0.51	0.62	0.51	0.44	0.09	0.06	0.40	0.52	0.53	0.77	0.03
<sup>A</sup> K	0.41	0.55	0.56	0.49	0.54	0.47	0.37	0.45	0.54	0.91	0.91	0.48	0.34	0.35	0.17	0.98
<sup>A</sup> Ca	0.13	0.06	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01		0.15	0.19	0.13	0.03	0.01
<sup>A</sup> Ba	0.00					0.00										
∑A	1.02	1.03	0.99	1.01	0.99	1.00	1.01	0.99	1.00	1.01	0.97	1.03	1.05	1.01	0.97	1.03
Al	1.13	1.07	1.05	1.05	1.03	1.05	1.06	1.05	1.04	0.99	0.98	1.03	1.10	1.11	1.02	1.20
Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	
Si	2.85	2.91	2.93	2.94	2.95	2.94	2.94	2.93	2.95	2.98	3.01	2.79	2.69	2.71	2.96	2.62
Ti		0.00	0.01		0.00					0.00		0.01	0.01	0.01		
P												0.05	0.06	0.07		0.03
As												0.04	0.06	0.06	0.02	0.15
∑T	4.00	4.00	4.01	4.02	4.00	4.01	4.01	4.00	4.01	3.99	4.01	3.95	3.93	3.97	4.01	4.00

Таблица ПЗ.14. Химический состав слюд из фумаролы Арсенатной

	ТОЛБ 4650-8 06	AP21- 10 (4650- 4)	AP21- 20 (4650- 4)	AP23- 10 (4650- 3)	ТОЛБ 5381- 02	AP69- 10-01	ТОЛБ 5403- 02	ТОЛБ 5403- 07	ТОЛБ 5403- 10	ТОЛБ 5403- 17	ТОЛБ 5403- 18	ТОЛБ 5403- 19	ТОЛБ 5423- 04	ТОЛБ 5423- 05	AP2-1- 06	AP2-1- 07	ТОЛБ 5487- 05
Na <sub>2</sub> O	0.61	0.82	0.80	1.01	0.68		1.16	1.57	1.19	0.74	0.79	0.59	0.33	1.61	0.72	0.29	0.31
K <sub>2</sub> O	9.77	8.70	9.76	12.02	8.88	8.54	7.96	9.40	12.16	8.44	8.72	11.15	11.17	10.12	10.59	11.59	10.32
CaO	0.09	0.07		0.26		0.19	0.23	0.06			0.09	0.07		0.62			0.10
MgO	23.80	21.90	22.30	23.58	24.37	27.32	16.50	22.74	17.58	18.54	19.50	23.78	27.11	25.90	26.04	21.61	23.91
MnO										0.30	0.15	0.05			0.11	0.07	
CuO	0.92	7.32		0.84			1.65	0.67	1.18	1.11	1.08	1.28					
ZnO	0.62						0.93	0.68	0.90	0.58	0.50						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.19	0.62	0.84		1.70	0.17	1.86	7.99	0.09	0.42	8.08	12.29	4.83	12.26	11.81	2.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.74	4.15	6.92	4.36	3.34	1.50	21.70	10.90	1.13	19.71	19.59	3.88	1.59	3.20	1.55	1.64	3.17
SiO <sub>2</sub>	55.61	54.84	50.98	53.00	58.28	56.25	43.88	47.78	54.73	44.74	45.62	46.55	41.44	49.61	42.34	43.87	51.62
TiO <sub>2</sub>												0.28	1.90	0.13	1.19	3.32	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0.25					0.15		0.10			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0.22		0.27	0.18	0.48	0.48	0.48	0.58					
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.61		0.91		0.77												
F	9.25	5.11	6.86	8.00	7.64	9.36	5.86	8.04	7.97	6.37	6.79	7.91	7.76	8.27	7.87	5.77	8.74
Cl					0.05		0.16	0.07	0.35	0.36	0.20	0.50		0.09	0.07	0.09	
O=F <sub>2</sub> . Cl <sub>2</sub>	-3.89	-2.15	-2.89	-3.37	-3.23	-3.94	-2.51	-3.40	-3.44	-2.76	-2.91	-3.44	-3.27	-3.50	-3.33	-2.45	-3.68
Сумма	101.14	100.95	96.26	100.54	101.00	100.92	98.22	100.55	102.22	98.70	101.03	101.41	100.32	100.98	99.41	97.61	97.35
Формула в расчете на $\sum(O,F,Cl) = 12^*$																	
K	0.85	0.80	0.92	1.08	0.77	0.73	0.78	0.86	1.06	0.82	0.82	1.00	1.01	0.90	0.96	1.08	0.94
Na	0.08	0.11	0.11	0.14	0.09		0.17	0.22	0.16	0.11	0.11	0.08	0.04	0.22	0.10	0.04	0.04
Ca	0.01	0.01				0.01	0.02				0.01	0.01		0.05			0.01
$\sum I$	0.94	0.92	1.03	1.24	0.86	0.74	0.97	1.08	1.22	0.93	0.94	1.09	1.05	1.17	1.06	1.12	0.99
Mg	2.44	2.34	2.45	2.48	2.47	2.74	1.89	2.44	1.79	2.10	2.15	2.49	2.86	2.69	2.76	2.35	2.54
Mn										0.02	0.01				0.01	0.01	
Cu	0.05	0.40		0.04			0.10	0.04	0.06	0.06	0.06	0.07					
Zn	0.03						0.05	0.04	0.05	0.03	0.03						
Al									0.41						0.04	0.21	
Fe <sup>3+</sup>	0.08	0.17	0.27	0.05	0.17		0.69	0.20	0.06	0.54	0.51	0.19	0.05	0.04	0.08	0.09	0.06
Ti												0.01	0.10	0.01	0.06	0.18	0.01
$\sum M$	2.60	2.91	2.72	2.58	2.64	2.74	2.73	2.72	2.37	2.75	2.76	2.76	3.01	2.74	2.95	2.84	2.61

Таблица ПЗ.14 (продолжение)

Si	3.83	3.93	3.75	3.75	3.96	3.78	3.38	3.44	3.75	3.39	3.37	3.27	2.94	3.46	3.01	3.20	3.68
Al		0.02	0.05	0.07		0.13	0.02	0.16	0.23	0.01	0.04	0.67	1.03	0.40	0.99	0.80	0.23
Fe <sup>3+</sup>	0.12	0.05	0.11	0.18		0.08	0.57	0.39		0.58	0.57	0.02	0.03	0.13			0.09
P <sup>5+</sup>							0.02					0.01		0.01			
V <sup>5+</sup>					0.01		0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03					
As <sup>5+</sup>	0.05		0.09		0.03												
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.99	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
F	2.01	1.16	1.60	1.79	1.64	1.99	1.43	1.83	1.73	1.53	1.58	1.76	1.74	1.82	1.77	1.33	1.97
Cl					0.01		0.02	0.01	0.04	0.05	0.03	0.06		0.01	0.01	0.01	

	AP44-4_05	L43-07	L43-10	ТОЛБ 3623_05	AP2-6_01	AP2-6-1_01	AP3-4_06	AP2-6-2_01	AP2-6-2_02	AP3-5_05	API-15/4_01	API-15/4_03	API-15/4_04	API-15/4_07	API-15/4_08	API-15/4_09	API-15/1_02
Na <sub>2</sub> O	0.66	0.35	0.33	1.83	0.66	0.45	2.44	0.21	1.73		0.63	0.35	0.27	0.69	0.36	0.42	0.49
K <sub>2</sub> O	9.03	10.91	11.66	9.92	10.99	11.09	10.93	11.15	10.47	11.18	10,63	10.42	10.47	10.85	10.40	10.24	11.11
CaO		0.34	0.86	0.07		0.07	0.34	0.08	0.09	0.29							0.25
MgO	21.34	22.70	22.70	23.09	27.21	27.46	23.17	27.21	24.54	23.23	24,08	19.02	20.69	24.80	25.51	22.30	26.54
MnO		0.22	0.22													0.08	
CuO		2.88	2.95	3.57	0.31				0.13								
ZnO		1.01	1.08	0.53													
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54	9.92	9.89	10.06	11.11	10.15	2.33	12.69	5.36	0.54	11,47	16.02	15.26	8.37	15.22	14.08	11.53
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													0.09				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.43	1.08	0.80	2.15	0.86	0.89	3.54	1.50	1.85	3.55	3,26	7.17	6.56	0.92	2.55	5.65	0.87
SiO <sub>2</sub>	51.89	41.88	41.42	44.79	43.38	44.54	50.26	40.03	48.63	54.76	42,65	37.97	37.61	48.21	40.91	40.01	41.59
TiO <sub>2</sub>	0.35	0.57	0.52	1.41	0.62	0.31	0.20	0.34	0.29	0.30	2,44	6.94	6.60	0.72	2.14	4.61	1.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.34	0.34						0.57								0.15
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.17	0.13							0.09							
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.91	1.17					1.24									
F	6.97	7.91	7.97	8.01	8.84	8.81	8.14	7.92	7.99	8.48	6,82	4.22	4.61	7.87	8.08	5.21	7.66
Cl		0.15	0.17	0.10	0.05		0.12	0.09						0.12			
O=F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	-2.94	-3.36	-3.40	-3.39	-3.73	-3.71	-3.43	-3.34	-3.36	-3.57	-2.87	-1,77	-1.94	-3.34	-3.40	-2.19	-3.23
Сумма	101.27	97.97	98.81	102.13	100.30	100.06	98.02	99.13	98.29	98.87	99.11	100.33	100.22	99.21	101.77	100.41	98.12

Таблица ПЗ.14 (продолжение)

Формула в расчете на $\sum(O,F,Cl) = 12$																	
K	0.81	1.03	1.10	0.89	0.99	0.99	1.01	1.02	0.95	1.00	0.97	0.97	0.97	0.97	0.92	0.94	1.02
Na	0.09	0.05	0.05	0.25	0.09	0.06	0.34	0.03	0.24		0.09	0.05	0.04	0.09	0.05	0.06	0.07
Ca		0.03	0.07	0.01		0.01	0.03	0.01	0.01	0.02							
$\sum I$	0.90	1.11	1.22	1.15	1.08	1.06	1.38	1.06	1.20	1.02	1.06	1.02	1.01	1.06	0.97	1.00	1.09
Mg	2.24	2.49	2.49	2.42	2.85	2.87	2.49	2.92	2.61	2.44	2.58	2.06	2.25	2.60	2.64	2.39	2.86
Mn		0.01	0.01													0.00	
Cu		0.16	0.16	0.19	0.02				0.01								
Zn		0.05	0.06	0.03													
Al		0.02						0.01			0.03	0.13	0.05	0.08	0.09	0.07	
Fe <sup>3+</sup>	0.44	0.18	0.02	0.11	0.02	0.02	0.02	0.08	0.05	0.08	0.18	0.39	0.36	0.05	0.13	0.31	0.04
Cr <sup>3+</sup>													0.01				
Ti	0.02	0.03	0.03	0.07	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.13	0.38	0.36	0.04	0.11	0.25	0.06
$\sum M$	2.70	2.94	2.77	2.82	2.92	2.91	2.52	3.03	2.69	2.54	2.92	2.96	3.03	2.77	2.97	3.02	2.96
Si	3.66	3.09	3.05	3.16	3.05	3.13	3.63	2.88	3.47	3.85	3.06	2.76	2.74	3.39	2.84	2.88	3.00
Al	0.13	0.84	0.86	0.84	0.92	0.84	0.20	1.07	0.45	0.04	0.94	1.24	1.26	0.61	1.16	1.12	0.98
Fe <sup>3+</sup>	0.22		0.02		0.03	0.03	0.17		0.05	0.11							0.01
P <sup>5+</sup>		0.02	0.02						0.03								
V <sup>5+</sup>		0.01	0.01														0.01
As <sup>5+</sup>		0.04	0.04					0.05									
$\sum T$	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
F	1.55	1.84	1.86	1.78	1.96	1.96	1.86	1.80	1.80	1.89	1.55	0.97	1.06	1.75	1.78	1.19	1.75
Cl		0.02	0.02	0.01	0.01		0.01	0.01						0.01			

	API-15/1_03	API-15/1_06	API-15/1_07	API-15/2_05	API-15/3_01	API-16/2_03	API-7/2_02
Na <sub>2</sub> O	0.42	0.53	0.28	1.01	0.34	0.58	0.47
K <sub>2</sub> O	11.37	11.00	10.64	11.27	10.77	10.58	10.13
CaO		0.21		0.18			
MgO	27.46	26.81	28.18	25.49	19.47	25.99	25.20
MnO							
CuO							
ZnO							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.65	11.75	12.56	10.55	14.68	11.01	14.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							



Таблица ПЗ.14 (продолжение)

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	0.88	1.36	1.60	7.37	0.89	1.76
SiO <sub>2</sub>	41.86	41.58	41.89	42.96	38.38	42.50	35.82
TiO <sub>2</sub>	0.81	0.95	0.43	1.22	6.71	1.25	1.60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17						
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.10					
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							2.51
F	8.02	7.72	8.37	7.57	4.22	7.61	6.87
Cl							
O=F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	-3.38	-3.25	-3.52	-3.19	-1.78	-3.27	-3.25
Сумма	100.43	98.28	100.19	98.66	100.16	99.15	97.81
	Формула в расчете на $\sum(O,F,Cl) = 12$						
K	1.02	1.01	0.96	1.04	1.01	0.98	0.97
Na	0.06	0.07	0.04	0.14	0.05	0.08	0.07
Ca		0.02		0.01			
$\sum I$	1.08	1.10	1.00	1.19	1.06	1.06	1.04
Mg	2.89	2.88	2.96	2.74	2.12	2.81	2.81
Mn							
Cu							
Zn							
Al	0.02				0.08	0.02	0.01
Fe <sup>3+</sup>	0.05	0.05	0.06	0.09	0.41	0.05	0.10
Cr <sup>3+</sup>							
Ti	0.04	0.05	0.02	0.07	0.37	0.07	0.09
$\sum M$	3.00	2.98	3.04	2.90	2.98	2.95	3.01
Si	2.95	3.00	2.95	3.10	2.81	3.08	2.68
Al	1.03	1.00	1.04	0.90	1.19	0.92	1.22
Fe <sup>3+</sup>			0.01				
P <sup>5+</sup>	0.01						
V <sup>5+</sup>	0.01						
As <sup>5+</sup>							0.10
$\sum T$	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
F	1.79	1.76	1.86	1.72	0.98	1.75	1.79
Cl							

Примечание\*. Базис расчета выбран в связи с крайне незначительным содержанием ОН-групп в слюдах эксгальционного происхождения – см. работу (Щипалкина, 2020).

### Часть 3. Химический состав сульфатов из фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ

Таблица ПЗ.15. Химический состав лангбейнита из фумарол вулкана Толбачик

	<i>Nn_01</i>	<i>L21_04</i>	<i>L18-1_03</i>	<i>L22_02</i>	<i>L23_01</i>	<i>L23_02</i>	<i>L20_02</i>	<i>L21_09</i>	<i>L19_01</i>	<i>L45_01</i>	<i>L43_02</i>	<i>L43_03</i>	<i>L36_02</i>	<i>L37_02</i>	<i>L37_09</i>	<i>L32_01</i>	<i>L32_02</i>
	мас. %																
Na <sub>2</sub> O	0.64	0.34	0.24	0.43	1.96	1.95	0.62	0.68	0.92	0.53	0.17	0.15	0.42	0.27	0.90	0.58	1.08
K <sub>2</sub> O	21.31	21.66	21.52	21.45	19.41	19.24	21.39	21.29	21.01	21.41	21.57	21.64	21.03	22.25	21.00	21.83	20.82
Rb <sub>2</sub> O	0.25	0.29	0.23	0.24	0.24	0.22	0.18	0.21	0.19	0.24	0.36	0.21	0.63	0.20	0.23	0.31	0.36
MgO	16.90	15.94	16.90	15.85	16.55	16.83	15.20	16.25	15.02	15.54	16.12	15.45	16.83	17.68	15.99	17.54	17.81
CaO	0.45	3.44	2.53	2.96	1.82	2.28	3.48	1.59	3.71	3.90	3.17	3.37	1.82	2.78	4.13	0.66	0.83
MnO	0.41	0.41		0.41	0.48	0.42	0.24	0.48	0.18	0.21	0.19	0.20			0.19	0.52	0.39
CuO	1.94	0.79		0.81	0.27	0.20	0.48	0.82	0.52								
ZnO	0.61	0.40										0.15	0.87				0.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40		0.62	0.19		0.56		0.33									0.15
SO <sub>3</sub>	57.03	56.72	56.35	56.22	56.99	56.36	56.31	56.49	56.59	57.73	57.40	56.96	57.03	58.96	58.55	58.79	58.49
Сумма	99.94	99.99	98.39	98.56	97.72	98.12	97.90	98.14	98.14	99.56	98.98	98.13	98.63	102.14	100.99	100.75	99.78
	Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O																
K	1.91	1.94	1.95	1.95	1.75	1.74	1.95	1.93	1.91	1.91	1.93	1.96	1.89	1.93	1.84	1.91	1.83
Na	0.05	0.04	0.03	0.04	0.19	0.27	0.02	0.01	0.04				0.02	0.03	0.07		0.05
Rb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02
Ca		0.02				0.01											
∑A	1.97	2.01	1.99	2.00	1.95	2.03	1.98	1.95	1.96	1.92	1.95	1.97	1.94	1.97	1.92	1.92	1.89
Na	0.04	0.01		0.02	0.08		0.07	0.08	0.09	0.07	0.02	0.02	0.04	0.01	0.05	0.08	0.09
Mg	1.77	1.67	1.79	1.68	1.74	1.78	1.62	1.72	1.59	1.62	1.69	1.63	1.77	1.79	1.64	1.80	1.83
Ca	0.03	0.24	0.19	0.23	0.14	0.16	0.27	0.12	0.28	0.29	0.24	0.26	0.14	0.20	0.30	0.05	0.06
Mn	0.02	0.02		0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01			0.01	0.03	0.02
Cu	0.10	0.04		0.04	0.01	0.01	0.03	0.04	0.03								
Zn	0.03	0.02											0.01	0.05			0.02
Fe	0.01		0.02	0.01		0.02		0.01									0.00
∑M	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.96	1.93	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00
∑Me	3.97	4.01	3.99	4.00	3.95	4.03	3.98	3.95	3.96	3.91	3.91	3.90	3.94	3.97	3.92	3.90	3.89
S <sup>6+</sup>	3.01	2.99	3.00	3.00	3.02	3.00	3.02	3.02	3.02	3.03	3.03	3.03	3.02	3.01	3.02	3.03	3.03

Таблица ПЗ.15 (продолжение)

	L31- _04	L34_06	L34 _09	L33 _02	L25 _01	L28 _01	L67 _01	L29 _01	L48 _02	L68 _04	L68 _06	L68 _07	L68 _09	L47 _03	L48 _02	L48 _03	AP30- 1-1_01
	мас. %																
Na <sub>2</sub> O	0.69	0.49	0.36			2.26	0.85			0.16	0.17	0.23	0.28	0.32			1.08
K <sub>2</sub> O	21.17	21.46	21.07	20.60	22.46	19.95	21.82	22.59	21.75	22.58	22.79	21.64	21.84	22.16	21.58	22.40	21.46
Rb <sub>2</sub> O	0.19	0.21	0.19	0.29	0.35	0.48	0.18	0.26	0.52	0.31	0.28	0.31	0.46	0.39	0.25	0.16	0.28
MgO	15.50	16.57	17.42	15.61	17.30	15.01	18.04	17.03	16.31	17.74	17.49	18.05	16.20	15.98	15.12	16.58	17.78
CaO	1.80	0.76	0.85	2.26	2.50	0.33	1.01	2.76	0.54	1.56	2.06	2.23	3.47	1.98	3.40	3.14	0.92
MnO	0.39	0.28	0.32	0.21		0.33	0.29	0.22	0.33				0.24	0.39	0.18	0.13	0.40
CuO						0.74			1.76						1.04		1.05
ZnO	1.00	1.04	0.69	3.64		4.03			1.59					0.65	1.23		0.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	0.34	0.23						0.34				0.40	0.57			
SO <sub>3</sub>	57.29	57.26	58.13	56.98	59.07	56.08	59.08	58.94	57.80	59.08	58.47	58.89	58.22	57.68	57.12	58.18	59.22
Сумма	98.34	98.41	99.26	99.59	101.68	99.22	101.27	101.80	100.94	101.43	101.26	101.35	101.11	100.12	99.92	100.59	102.57
	Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O																
K	1.91	1.93	1.87	1.85	1.95	1.82	1.90	1.97	1.93	1.97	2.00	1.88	1.93	1.98	1.94	1.98	1.86
Na						0.20	0.03										0.10
Rb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Ca				0.01								0.02					
ΣA	1.92	1.94	1.88	1.87	1.97	2.04	1.94	1.98	1.95	1.98	2.01	1.91	1.95	2.00	1.95	1.99	1.97
Na	0.09	0.07	0.05			0.11	0.08			0.02	0.02	0.03	0.04	0.04			0.04
Mg	1.64	1.75	1.81	1.64	1.76	1.60	1.83	1.73	1.70	1.81	1.79	1.83	1.67	1.67	1.59	1.71	1.80
Ca	0.14	0.06	0.06	0.16	0.18	0.02	0.07	0.20	0.04	0.11	0.15	0.14	0.26	0.15	0.26	0.23	0.07
Mn	0.02	0.02	0.02	0.01		0.02	0.02	0.01	0.02				0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
Cu						0.04			0.09						0.06		0.05
Zn	0.05	0.05	0.04	0.19		0.21			0.08					0.03	0.06		0.02
Al																	
Fe	0.01	0.01	0.01						0.01				0.01	0.02			
ΣM	1.95	1.96	1.99	2.00	1.94	2.00	2.00	1.94	1.94	1.94	1.96	2.00	1.98	1.93	1.98	1.95	2.00
ΣMe	3.87	3.90	3.87	3.87	3.91	4.04	3.94	3.92	3.89	3.92	3.97	3.91	3.93	3.93	3.93	3.94	3.97
S <sup>6+</sup>	3.04	3.04	3.04	3.02	3.02	3.01	3.02	3.02	3.03	3.03	3.01	3.01	3.02	3.03	3.02	3.02	3.01

Таблица ПЗ.15 (продолжение)

	ТОЛБ 3581_0 1	ТОЛБ 4298_0 8	ТОЛБ 3697_0 3	ТОЛБ 3697_0 5	ТОЛБ 4312_0 7	ТОЛБ 4313_0 4	ТОЛБ 4313- 07	ТОЛБ 4313_0 8	ТОЛБ 5716_0 1	ТОЛБ 3350/5 _01	ТОЛБ 3623_0 3	ТОЛБ 3623_0 4	ТОЛБ 5667_0 3	ТОЛБ 4316_0 1	ТОЛБ 4316_0 2	ТОЛБ 4316_0 4	ТОЛБ 4769- 01
мас. %																	
Na <sub>2</sub> O	2.50	1.79	1.25	1.39	1.18	1.08	0.78	1.45	0.29	0.46			0.28	0.56	0.60	0.47	0.19
K <sub>2</sub> O	17.30	20.60	20.43	20.88	21.46	20.97	21.89	21.11	22.08	21.40	20.86	20.99	21.80	22.50	22.47	22.49	22.50
Rb <sub>2</sub> O	0.28	0.45	0.40	0.48	0.36	0.56	0.32	0.44	0.28	0.22	0.23	0.17	0.40	0.23	0.30	0.25	0.14
MgO	16.49	18.09	16.96	17.75	17.87	17.10	18.45	17.91	16.48	15.87	16.72	15.44	16.34	18.72	18.75	18.50	17.48
CaO	0.21	0.42	0.21	0.23	0.26	0.18	0.93	0.24	2.56	2.71	0.13	0.14	1.90	0.24	0.24	0.20	2.58
MnO	0.91	0.27	0.35	0.47	0.54	0.20	0.14	0.55	0.16	0.22			0.51				
CuO	0.87	0.40	0.42	0.77		0.40				1.16	0.21						
ZnO	0.50	0.53	1.86	1.75	1.33	2.16		1.16	0.57	0.34	5.60	6.04	0.47				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													0.09				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													1.80				
SO <sub>3</sub>	57.09	57.09	57.03	57.98	58.09	57.41	59.00	58.10	56.93	56.92	57.66	56.41	56.43	58.10	57.93	57.49	58.02
Сумма	96.15	99.64	98.91	101.70	102.07	100.06	101.51	100.96	99.35	99.30	101.41	99.19	100.02	100.35	100.29	99.40	100.91
Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O																	
K	1.57	1.83	1.84	1.83	1.88	1.87	1.90	1.86	1.98	1.93	1.85	1.91	1.97	1.98	1.98	2.00	1.98
Na	0.24	0.22	0.11	0.19	0.16	0.08	0.05	0.14		0.03			0.02	0.02	0.03		0.02
Rb	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca											0.01						
$\sum A$	1.82	2.07	1.97	2.04	2.06	1.98	1.96	2.02	1.99	1.97	1.87	1.92	2.01	2.01	2.02	2.01	2.01
Na	0.10	0.02	0.06			0.07	0.05	0.05	0.04	0.03			0.02	0.05	0.05	0.06	0.01
Mg	1.75	1.88	1.78	1.82	1.82	1.78	1.87	1.84	1.73	1.67	1.73	1.64	1.73	1.93	1.93	1.92	1.80
Ca	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.07	0.02	0.19	0.21		0.01	0.14	0.02	0.02	0.01	0.19
Mn	0.05	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01			0.03				
Cu	0.05	0.02	0.02	0.04	0.04	0.02				0.06	0.01						
Zn	0.03	0.03	0.10	0.09	0.09	0.11		0.06	0.03	0.02	0.29	0.32	0.02				
Al													0.01				
Fe													0.05				
$\sum M$	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.03	1.97	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00
$\sum Me$	3.82	4.07	3.99	4.04	4.06	3.98	3.96	4.02	3.99	3.97	3.88	3.88	4.01	4.01	4.02	4.00	4.00
S <sup>6+</sup>	3.05	2.99	3.02	3.00	2.99	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.02	3.00	3.01	3.00	3.01	3.00

Таблица ПЗ.15 (продолжение)

	ТОЛБ 5774 _02	ТОЛБ 5774 _03	ТОЛБ 5774 _05	ТОЛБ 5774 _04	ТОЛБ 5774 _10	ТОЛБ 5774 _12	ТОЛБ 5775 _07	ТОЛБ 5774 _01	ТОЛБ 5775 _06	AP46- 1_03	AP46- 1_12	AP44- 7_03	AP44- 7_15	AP72- 2_22	AP44-3 (23-24)	L22_ 05
	мас. %															
Na <sub>2</sub> O	2.00	1.50	1.71	1.64	2.07	1.15	0.89	1.00	0.46		0.59	1.10	1.06	1.39	1.04	
K <sub>2</sub> O	17.44	18.19	17.87	18.28	17.58	19.40	20.29	19.66	20.34	21.35	21.53	20.32	20.75	21.24	19.88	21.50
Rb <sub>2</sub> O	0.96	1.00	0.98	0.98	1.38	0.69	0.17	0.61	0.81	0.48	0.61	0.20	0.24	0.37	0.45	0.25
MgO	13.02	13.22	12.75	13.08	13.18	13.27	13.96	14.29	13.94	17.84	16.49	16.57	16.39	16.40	16.58	15.34
CaO	0.30	0.30	0.26	0.24	0.22	0.25	0.34	0.23	0.48	1.46	2.66	2.85	3.03	1.86	1.00	3.65
MnO	0.49	0.58	0.53	0.50	0.48	0.64	0.61	0.65	0.42	0.31		0.34	0.34	0.16		0.22
CuO	1.52	1.47	1.97	1.67	1.22	1.82	2.10	1.66	3.31	0.50		0.31		0.36	0.85	0.52
ZnO	9.99	9.23	9.41	9.28	8.42	7.88	6.54	6.23	5.93	2.05	0.85			0.56	2.19	1.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.10	0.08										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.25	0.27				0.15		0.21						
SO <sub>3</sub>	55.16	56.48	53.60	53.36	54.65	54.30	55.42	54.79	55.16	56.92	57.07	57.11	57.37	56.84	55.44	57.79
Сумма	100.88	101.97	99.33	99.30	99.30	99.48	100.32	99.29	100.85	101.12	99.80	98.80	99.18	99.18	97.44	101.07
	Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O															
K	1.61	1.65	1.69	1.73	1.64	1.81	1.86	1.82	1.87	1.90	1.93	1.82	1.85	1.91	1.83	1.91
Na	0.28	0.21	0.25	0.24	0.29	0.16	0.12	0.14	0.06		0.05	0.13	0.10	0.11	0.15	
Rb	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.03	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
Ca	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.11					0.02	
∑A	1.95	1.92	2.01	2.04	2.01	2.02	2.02	2.01	2.01	2.03	2.01	1.96	1.96	2.04	2.02	1.92
Na											0.03	0.02	0.04	0.08		
Mg	1.40	1.40	1.41	1.44	1.44	1.45	1.50	1.55	1.50	1.85	1.73	1.73	1.71	1.72	1.78	1.59
Ca		0.01									0.20	0.21	0.23	0.14	0.06	0.27
Mn	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02		0.02	0.02	0.01		0.01
Cu	0.08	0.08	0.11	0.09	0.07	0.10	0.11	0.09	0.18	0.03		0.02		0.02	0.05	0.04
Zn	0.53	0.48	0.51	0.51	0.45	0.43	0.35	0.33	0.32	0.11	0.04			0.03	0.12	0.09
Al					0.01	0.01										
Fe			0.01	0.01				0.00		0.01						
∑M	2.04	2.00	2.07	2.08	2.00	2.03	2.00	2.01	2.03	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	2.00
∑Me	3.99	3.92	4.08	4.12	4.01	4.05	4.02	4.02	4.04	4.05	4.01	3.96	3.96	4.04	4.03	3.92
S <sup>6+</sup>	2.99	3.01	2.97	2.96	3.00	2.98	2.99	2.99	2.99	2.97	3.01	3.01	3.01	3.01	3.00	3.01

Таблица ПЗ.16. Химический состав кальциолангбейнита из фумарол вулкана Толбачик

	<i>Nn</i> <sub>03</sub>	<i>L37</i> <sub>03</sub>	<i>L37</i> <sub>08</sub>	<i>L30</i> <sub>01</sub>	<i>L34</i> <sub>08</sub>	<i>L65</i> <sub>01</sub>	<i>L26</i> <sub>01</sub>	<i>L26</i> <sub>03</sub>	<i>L48</i> <sub>01</sub>	<i>L25</i> <sub>02</sub>	<i>L68</i> <sub>01</sub>	<i>L68</i> <sub>02</sub>	<i>L68</i> <sub>03</sub>	<i>L68</i> <sub>05</sub>	<i>L67</i> <sub>01</sub>	<i>L47</i> <sub>02</sub>	<i>L47</i> <sub>04</sub>
	мас. %																
Na <sub>2</sub> O	0.56	0.40	0.34	1.06	0.70	0.30		0.28	0.28			0.26	0.20	0.25	0.29	0.43	0.16
K <sub>2</sub> O	20.66	20.84	20.75	19.85	20.13	21.30	21.03	20.76	21.23	20.58	21.26	21.18	21.62	21.23	21.02	21.08	21.12
Rb <sub>2</sub> O	0.29	0.25	0.35	0.44	0.57	0.85	0.65	0.62	0.40	0.69	0.54	0.71	0.57	0.52	0.50	0.57	0.47
MgO	5.39	4.16	3.88	2.07	3.62	1.03	2.25	2.31	4.06	3.69	4.60	4.29	3.73	3.89	4.31	4.17	5.07
CaO	16.26	19.00	19.14	19.15	18.61	21.35	21.27	20.20	17.82	19.61	18.06	18.23	19.32	18.91	17.86	17.38	17.76
MnO	0.21			0.22			0.13		0.14							0.27	0.21
CuO	0.87			0.29	0.51				0.45							0.51	0.24
ZnO				0.87	0.89				0.68								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20			0.20				0.18			0.24					0.37	
SO <sub>3</sub>	53.92	55.06	53.90	53.02	54.84	53.14	54.77	53.29	54.97	55.20	54.62	54.41	54.92	54.50	54.16	54.95	55.07
Сумма	98.36	99.71	98.36	97.17	99.87	97.97	100.10	97.64	100.03	99.77	99.32	99.08	100.36	99.30	98.14	99.73	100.10
	Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O																
K	1.96	1.94	1.97	1.92	1.88	2.06	1.97	2.00	1.98	1.92	2.00	2.00	2.02	2.00	1.99	1.98	1.96
Na	0.04		0.01	0.04	0.04												
Rb	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02		0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Σ <i>A</i>	2.01	1.95	2.00	1.98	1.95	2.10	2.00	2.03	2.00	1.92	2.03	2.03	2.05	2.02	2.01	2.01	1.98
Na	0.04	0.06	0.04	0.12	0.06	0.04		0.04	0.04	0.03		0.04	0.03	0.04	0.04	0.06	0.02
Mg	0.60	0.45	0.43	0.23	0.40	0.12	0.25	0.26	0.44	0.40	0.50	0.47	0.41	0.43	0.48	0.46	0.55
Ca	1.29	1.49	1.53	1.56	1.46	1.74	1.68	1.63	1.40	1.54	1.42	1.44	1.51	1.49	1.42	1.37	1.39
Mn	0.01			0.01			0.01		0.01							0.02	0.01
Cu	0.05			0.02	0.03				0.02							0.03	0.01
Zn				0.05	0.05				0.04								
Fe	0.01			0.01				0.01			0.01					0.01	
Σ <i>M</i>	2.00	1.97	2.00	2.00	2.00	1.90	1.94	1.94	1.95	1.97	1.93	1.95	1.95	1.96	1.94	1.95	1.98
Σ <i>Me</i>	4.01	3.97	4.00	3.98	3.95	4.00	3.94	3.97	3.95	3.89	3.96	3.98	4.00	3.98	3.95	3.95	3.96
S <sup>6+</sup>	3.01	3.02	3.01	3.02	3.02	3.03	3.02	3.02	3.02	3.03	3.02	3.02	3.01	3.02	3.02	3.03	3.01

Таблица ПЗ.16 (продолжение)

	L1_04	L1_07	L16_04	L47-1_01	L21_01	L21_02	L21_03	L21_05	L18_07	L18_12	L22_01	L29_02	L36_03	L36_04	AP46a_1 08	AP46a_1 11	ТОЛБ 6540_1 0
	мас. %																
Na <sub>2</sub> O	0.38	0.63	0.55	0.48	0.62	0.31	0.41	0.72	0.65		0.70	0.35	0.53	0.59	0.54	0.55	0.35
K <sub>2</sub> O	21.29	20.92	21.25	22.43	20.71	20.58	21.07	20.55	20.93	21.71	21.12	21.14	19.71	18.99	19.12	19.64	20.50
Rb <sub>2</sub> O	0.20	0.26	0.29	0.54	0.42	0.41	0.34	0.41	0.24	0.26	0.31	0.59	1.27	1.14			0.47
Cs <sub>2</sub> O													0.40	0.38			
MgO	6.44	4.52	3.16	1.97	3.78	3.68	3.47	3.31	3.28	8.20	3.18	2.53	3.41	3.77			
CaO	13.24	17.38	19.47	19.92	18.81	17.67	18.88	18.13	18.66	11.87	19.24	21.14	18.88	18.25	26.22	26.93	24.30
MnO	0.23	0.26			0.24	0.26	0.31	0.23	0.24	0.23	0.18	0.25					
CuO	0.28				0.25	0.21	0.23			0.40	0.16						
ZnO	0.37				0.97	1.13	0.74	0.91		0.93	0.59		0.57	0.94			
CdO													0.68	0.64			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>															0.16		
SO <sub>3</sub>	54.74	52.78	54.56	53.70	54.86	54.13	54.39	53.49	53.31	54.00	54.99	55.07	53.62	53.21	51.18	52.57	53.07
Сумма	95.15	96.75	99.28	99.04	100.68	98.38	99.85	97.76	97.30	97.59	100.45	101.07	99.07	97.91	97.22	99.69	98.69
	Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O																
K	2.07	2.02	2.00	2.14	1.93	1.96	1.98	1.97	2.01	2.06	1.97	1.97	1.88	1.83	1.88	1.88	1.97
Na		0.03			0.05						0.01		0.02	0.05	0.08	0.08	0.01
Rb	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06	0.06			0.02
Ca			2.01												0.16	0.16	
Cs													0.01	0.01			
ΣA	2.08	2.06		2.17	2.00	1.98	2.00	1.99	2.02	2.07	1.99	2.00	1.97	1.95	2.12	2.12	2.00
Na	0.06	0.06	0.08	0.07	0.04	0.04	0.06	0.10	0.09		0.09	0.05	0.06	0.04			0.04
Mg	0.73	0.51	0.35	0.22	0.41	0.41	0.38	0.37	0.37	0.91	0.35	0.27	0.38	0.42			
Ca	1.08	1.41	1.54	1.60	1.47	1.41	1.49	1.46	1.51	0.94	1.51	1.65	1.51	1.47	2.00	2.00	1.96
Mn	0.01	0.02			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02					
Cu	0.02				0.01	0.01	0.01			0.02	0.01						
Zn	0.02				0.05	0.06	0.04	0.05		0.05	0.03		0.03	0.05			
Cd													0.02	0.02			
Fe															0.00		
ΣM	1.92	2.00	1.97	1.89	2.00	1.95	2.00	2.00	1.99	1.93	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ΣMe	4.00	4.06	3.98	4.06	4.00	3.93	4.00	3.99	4.01	4.00	3.99	3.99	3.97	3.95	4.12	4.12	4.00
S <sup>6+</sup>	3.02	3.00	3.02	3.02	3.01	3.03	3.01	3.02	3.02	3.01	3.02	3.01	3.01	3.01	2.95	2.95	3.00

Таблица ПЗ.16 (продолжение)

	ТОЛБ 3350_1 2_01	AP72- 5_11	AP72- 1_15	AP69- 6_01	AP46- 1_08	AP69- 8_01	AP72- 2_06	AP30- 13- 2_01	AP30- 13- 1_02	AP30- 13- 3_02	AP46- 1_11	AP46- 4_01	AP72- 5_12	AP72- 1_10	AP72_ 11	AP72- 1_12	AP72- 1_16
мас. %																	
Na <sub>2</sub> O	0.41	0.50		0.36	1.62		0.60	0.43	0.69	0.97	1.52	0.49	0.27	0.36	0.59	0.48	0.19
K <sub>2</sub> O	21.53	15.07	19.14	19.49	17.22	18.81	20.29	21.52	21.78	22.10	20.60	20.03	18.34	19.74	18.02	19.16	18.44
Rb <sub>2</sub> O	0.34	0.43	0.70	0.69	1.29	0.43	0.33	0.48	0.33	0.33	1.18	0.94	0.37	0.70	0.52	0.55	0.66
MgO	4.17	0.81	2.97	4.89	3.69	5.27	5.97	2.84	4.58	3.68	4.69	4.03	0.43	4.96	4.38	4.53	2.68
CaO	18.61	29.64	23.55	20.25	20.46	21.54	18.66	20.78	18.03	18.73	16.27	17.48	27.34	19.58	20.38	19.87	22.81
MnO	0.26			0.30		0.21								0.27	0.24		
CuO						0.41											
ZnO						0.64						0.43					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>															0.32		
SO <sub>3</sub>	55.90	51.85	52.07	53.14	55.38	53.83	54.05	55.55	55.78	54.78	52.88	52.84	52.26	52.30	50.91	52.55	51.94
Сумма	101.22	98.30	98.43	99.12	99.66	101.14	99.90	101.60	101.19	100.59	97.14	96.24	99.00	97.91	95.35	97.13	96.72
Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O																	
K	1.98	1.44	1.84	1.84	1.60	1.74	1.89	1.99	2.00	2.06	1.99	1.95	1.76	1.89	1.77	1.84	1.79
Na		0.07		0.05	0.22		0.09			0.01	0.07		0.04	0.05	0.09	0.07	0.03
Rb	0.02	0.02	0.03	0.03	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
Ca		0.47	0.23	0.17		0.31	0.11						0.25	0.16	0.21	0.11	0.17
ΣA	2.00	2.00	2.10	2.09	1.88	2.07	2.11	2.01	2.02	2.09	2.12	2.00	2.07	2.13	2.10	2.05	2.02
Na	0.06				0.01			0.06	0.10	0.13	0.15	0.07					
Mg	0.45	0.09	0.33	0.54	0.40	0.57	0.65	0.31	0.49	0.40	0.53	0.46	0.05	0.56	0.50	0.51	0.30
Ca	1.44	1.91	1.67	1.44	1.59	1.37	1.35	1.61	1.39	1.47	1.32	1.43	1.95	1.42	1.47	1.49	1.70
Mn	0.02			0.02		0.01								0.02	0.02		
Cu						0.02											
Zn						0.03						0.02					
Fe															0.01		
ΣM	1.97	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98	1.98	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ΣMe	3.97	4.00	4.10	4.09	3.88	4.07	4.11	3.99	4.00	4.09	4.12	3.98	4.07	4.13	4.10	4.05	4.02
S <sup>6+</sup>	3.02	2.92	2.94	2.96	3.02	2.93	2.99	3.02	3.02	3.01	3.01	3.02	2.95	2.95	2.95	2.97	2.97



Таблица ПЗ.16 (продолжение)

	ТОЛЬ 5686_03	ТОЛЬ 5686_04	ТОЛЬ 4769_03	ТОЛЬ 4769_04	ТОЛЬ 4769_07	ТОЛЬ 4650 /4_01	L46_01	L46_03	ТОЛЬ 5437_02	ТОЛЬ 5437_03
мас. %										
Na <sub>2</sub> O	1.06	0.36	0.47	0.30	1.54	0.94	0.26	0.56	0.73	0.21
K <sub>2</sub> O	20.46	19.10	20.19	19.92	19.47	20.23	21.28	21.28	21.30	20.73
Rb <sub>2</sub> O	0.53	0.44	0.27	0.28	0.68	0.27	0.49	0.56		0.47
MgO	1.92	0.92	2.29	1.50	0.66	1.79	5.06	4.38	2.44	3.45
CaO	21.05	24.56	22.62	21.82	22.54	18.11	17.46	17.31	18.14	18.11
MnO							0.19	0.21		0.34
CuO						2.74			1.39	1.68
ZnO					0.90	1.50			0.85	0.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								0.66		
SO <sub>3</sub>	53.68	54.25	53.53	51.53	53.50	51.73	55.23	55.60	52.55	53.16
Сумма	98.70	98.63	99.36	95.35	99.28	97.31	99.97	100.56	97.39	98.46
Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O										
K	1.95	1.80	1.91	1.97	1.86	1.99	1.98	1.97	2.07	1.99
Na	0.05	0.05	0.07	0.03	0.15	0.10				0.02
Rb	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03		0.02
Ca		0.04	0.05							
$\Sigma A$	2.03	1.91	2.04	2.01	2.04	2.10	2.00	2.00	2.07	2.03
Na	0.10			0.02	0.07	0.04	0.04	0.08	0.11	0.01
Mg	0.21	0.10	0.20	0.17	0.07	0.21	0.55	0.47	0.28	0.39
Ca	1.69	1.90	1.80	1.81	1.81	1.50	1.36	1.35	1.48	1.46
Mn							0.01	0.01		0.02
Cu						0.16			0.08	0.10
Zn					0.05	0.09			0.05	0.02
Al										
Fe								0.02		
$\Sigma M$	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.96	1.93	2.00	2.00
$\Sigma Me$	4.03	3.91	4.05	4.01	4.04	4.10	3.96	3.93	4.07	4.03
S <sup>6+</sup>	3.01	3.01	2.98	3.00	3.00	2.99	3.02	3.04	3.01	3.00

Таблица ПЗ.17. Химический состав вантгоффита

	ТОЛБ 3623- 06	ТОЛБ 3581- 02	ТОЛБ 3581- 03	ТОЛБ 3581- 04	ТОЛБ 3697- 01	ТОЛБ 3697- 02	ТОЛБ 3697- 04	ТОЛБ 4312- 01	ТОЛБ 4312- 02	ТОЛБ 4312- 03	ТОЛБ 4312- 04	ТОЛБ 4312- 05	ТОЛБ 4312- 11	ТОЛБ 4313- 05	ТОЛБ 4313- 06
Na <sub>2</sub> O	25.20	22.47	29.60	30.72	30.24	31.76	30.24	29.56	30.74	31.02	30.08	31.79	31.13	30.05	30.88
K <sub>2</sub> O	2.26	1.88	0.31	0.20	0.16	0.14	0.28	0.17	0.10	0.08		0.13		0.29	0.13
MgO	6.72	7.33	6.44	6.57	5.83	6.26	6.03	6.75	6.63	6.54	6.31	6.19	6.58	7.40	6.76
CaO	0.13	0.10	0.13					0.24	0.08	0.08		0.05		0.05	0.08
MnO		0.58	0.43	0.41	0.40	0.43	0.33	0.62	0.44	0.69	0.59	0.88	0.28	0.35	0.23
CuO		0.87	1.18	1.71	0.43	0.38	0.65					0.21	0.27		
ZnO	2.72	0.48			1.74	1.51	2.01	1.61	1.68	1.55	1.37	1.23	1.57	1.05	1.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													0.51	0.20	0.11
SO <sub>3</sub>	57.99	56.47	58.61	58.67	58.54	59.02	59.32	59.91	59.29	59.85	59.88	59.39	59.47	59.56	59.25
Сумма	95.02	90.18	96.70	98.28	97.34	99.50	98.86	98.86	98.96	99.81	98.23	99.87	99.81	98.95	98.53
Формульные коэффициенты в расчете на 16 атомов O															
K	0.27	0.24	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01		0.02		0.03	0.02
Na	4.64	4.29	5.34	5.49	5.46	5.63	5.38	5.22	5.45	5.45	5.34	5.61	5.50	5.31	5.49
Ca	0.01	0.01	0.01					0.02	0.01	0.01		0.00		0.00	0.01
Mg	0.95	1.07	0.89	0.90	0.81	0.85	0.83	0.92	0.90	0.88	0.86	0.84	0.89	1.01	0.92
Mn		0.05	0.03		0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.05	0.05	0.07	0.02	0.03	0.02
Cu		0.06	0.08	0.12	0.03	0.03	0.05					0.01	0.02		
Zn	0.19	0.03			0.12	0.10	0.14	0.11	0.11	0.10	0.09	0.08	0.11	0.07	0.07
Fe <sup>3+</sup>													0.02	0.01	
S <sup>6+</sup>	4.13	4.17	4.10	4.06	4.09	4.05	4.09	4.09	4.07	4.07	4.11	4.06	4.06	4.07	4.07
ΣMe	5.06	5.76	6.39	6.53	6.47	6.66	6.46	6.34	6.51	6.50	6.34	6.63	6.56	6.46	6.53

Таблица ПЗ.17 (продолжение)

	ТОЛЬ 4313- 09	ТОЛЬ 4313- 10	ТОЛЬ 4313- 11	ТОЛЬ 7189_0 3	ТОЛЬ 7189_0 4	ТОЛЬ 7189_0 5	ТОЛЬ 7189_0 9	ТОЛЬ 7189_1 0	ТОЛЬ 7189_1 1	ТОЛЬ 7189_1 2	ТОЛЬ 7189_1 3	ТОЛЬ 7189_1 4	ТОЛЬ 7189_1 5	ТОЛЬ 7186_0 1	ТОЛЬ 7186_0 5
Na <sub>2</sub> O	33.19	31.70	32.72	33.38	33.38	33.07	30.97	32.65	31.55	31.44	32.70	29.97	33.01	30.66	29.99
K <sub>2</sub> O	0.08	0.09	0.08	0.10	0.09	0.14	0.55	0.33	0.23	0.15	0.14		0.28	0.13	0.15
MgO	7.40	7.43	7.44	6.95	6.90	7.06	6.61	6.57	6.19	6.58	6.24	6.74	6.50	6.88	5.96
CaO	0.16	0.34	0.17			0.14	0.23	0.22	0.15	0.14	0.35		0.22	0.17	0.38
MnO							0.53	0.61	0.44	0.73	0.59	0.34	0.53	0.39	1.17
CuO							0.41								
ZnO				1.03	0.99	0.88	0.55	0.42	0.49	0.64	0.98	0.66	0.77	0.41	0.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>															
SO <sub>3</sub>	60.62	60.96	60.41	60.66	60.54	60.49	59.59	60.83	59.44	60.23	60.24	59.90	60.17	59.79	58.91
Сумма	101.45	100.52	100.82	102.12	101.90	101.78	99.44	101.63	98.49	99.91	101.24	97.61	101.48	98.43	97.24
Формульные коэффициенты в расчете на 16 атомов О															
K	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02		0.03	0.02	0.02
Na	5.72	5.48	5.67	5.75	5.76	5.71	5.46	5.64	5.60	5.50	5.69	5.32	5.73	5.42	5.39
Ca	0.02	0.03	0.02			0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03		0.02	0.02	0.04
Mg	0.98	0.99	0.99	0.92	0.92	0.94	0.90	0.87	0.85	0.89	0.83	0.92	0.87	0.94	0.82
Mn						0.00	0.04	0.05	0.03	0.06	0.04	0.03	0.04	0.03	0.09
Cu							0.03								
Zn				0.07	0.07	0.06	0.04	0.03	0.03	0.04	0.06	0.04	0.05	0.03	0.05
Fe <sup>3+</sup>															
S <sup>6+</sup>	4.05	4.08	4.05	4.04	4.04	4.04	4.07	4.07	4.09	4.08	4.06	4.12	4.05	4.09	4.10
∑Me	6.73	6.51	6.69	6.75	6.76	6.74	6.55	6.65	6.55	6.52	6.67	6.31	6.74	6.46	6.41

#### Приложение 4. Рентгенографические данные

Таблица П4.1. Данные расчета порошковых дифрактограмм лангбейнита из фумарол Толбачика

	<b>ТОЛЬ 3315-12</b>		<b>L22</b>		<b>ТОЛЬ 4316</b>		<b>ТОЛЬ 7189</b>	
<i>h k l</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>
1 1 2	4.075	23	4.072	24	4.053	29	4.039	53
1 3 0	3.156	100	3.155	100	3.139	100	3.125	100
1 1 3	3.010	12	3.007	14	2.993	14	3.057	14
2 3 0	2.741	39	2.742	70	2.753	14	2.740	16
3 2 1	2.668	29	2.665	31	2.653	34	2.641	33
3 1 5	2.421	9	2.419	9	2.408	11	2.395	12
3 3 1	2.290	5	2.289	4	2.278	5	2.269	8
4 2 1	2.184	9	2.186	12	2.167	5	2.157	5
3 3 2	2.128	6	2.126	4	2.117	5	2.108	4
2 2 4	2.038	8	2.035	8	2.027	7	2.018	8
4 3 1	1.958	9	1.957	9	1.948	9	1.939	9
4 3 2	1.854	4	1.852	5	1.844	5	1.835	6
4 4 1	1.738	4	1.737	5	1.729	6	1.720	8
6 1 0	1.641	2	1.638	3	1.632	3	1.626	3
1 1 6	1.619	10	1.618	9	1.611	12	1.604	11
1 2 6	1.559	3	1.558	3	1.551	4	1.543	4
1 4 5	1.539	3	1.534	4	1.533	3	1.525	4
3 6 0	1.488	3	1.485	4	1.480	5	1.474	6
6 3 1	1.472	2	1.471	3	1.464	3	1.458	3
7 2 1	1.359	3	1.358	3	1.352	3	1.345	3
6 4 2	1.334	2	1.334	3	1.327	2	1.322	2
7 3 1	1.300	2	1.298	3	1.293	3	1.287	2
1 5 6	1.268	2	1.268	2			1.266	2
8 1 0	1.238	2	1.236	2	1.232	1	1.226	1
2 8 0	1.202	2	1.201	2	1.204	1	1.199	1
7 4 2	1.192	2	1.191	3	1.196	2	1.190	1
6 5 3	1.185	2	1.176	1	1.171	1	1.181	1
2 2 8	1.168	1	1.166	1			1.165	1
8 3 1	1.160	3	1.160	3	1.155	2	1.157	1
5 5 5	1.153	1	1.152	1			1.149	2

Таблица П4.2. Данные расчета порошковых дифрактограмм кальциолангбейнита из фумарол Толбачика

<i>h k l</i>	<i>L22</i>		<i>ТОЛЬ 3315-12</i>		<i>Из работы (Rekov et al., 2012)</i>	
	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>
1 1 2	4.19	27	4.19	25	4.15	27
1 3 0	3.240	100	3.240	100	3.218	100
1 1 3	3.100	11	3.095	10		
2 3 0	2.851	10	2.848	9	2.838	8
3 2 1	2.742	45	2.741	39	2.736	37
4 1 0	2.474	3	2.489	5	2.476	5
3 3 1	2.354	4	2.353	4	2.333	3
3 3 2	2.186	8	2.184	9	2.183	4
2 2 4	2.092	12	2.091	13	2.087	7
4 3 1	2.010	13	2.010	14	2.006	11
3 3 3	1.975	2	1.974	3	1.963	4
4 3 2	1.906	5	1.905	5	1.898	3
4 4 1	1.782	3	1.786	3	1.778	3
5 3 0	1.752	1	1.757	1	1.739	3
1 1 6	1.665	7	1.664	7	1.658	8
6 2 0	1.617	8	1.619	11	1.616	6
1 2 6	1.603	2	1.602	2	1.582	2
1 4 5	1.579	3	1.580	4	1.569	2
3 6 0	1.530	3	1.528	2	1.519	2
6 3 1	1.510	2	1.511	2		
6 4 0	1.411	1	1.412	1	1.414	1
7 2 0	1.396	2	1.396	2		
7 2 1	1.389	2	1.388	1	1.387	2
6 4 2	1.369	2	1.370	2	1.361	3
7 3 1	1.320	1	1.322	1	1.328	2
6 4 3	1.310	1	1.311	1		
1 5 6	1.299	2	1.300	2	1.299	2
2 5 6	1.267	1	1.268	2	1.266	1
7 4 2	1.225	1	1.226	1	1.223	1
6 5 3	1.218	1	1.220	1		
7 5 0	1.191	2	1.192	2	1.198	2
1 2 9	1.099	1	1.107	1		

Таблица П4.3. Данные расчета порошковой дифрактограммы вантгоффита из фумаролы Главной Теноритовой и эталонная дифрактограмма вантгоффита из базы данных «МИНКРИСТ»

<i>h k l</i>	ТОЛЬ-3697		Вантгоффит WWW-МИНКРИСТ, 5090	
	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
2 1 0	4.031	71	4.062	87
0 2 1	3.919	30	3.922	38
2 1 -2	3.432	61	3.439	100
2 1 1	3.127	100	3.134	78
1 0 2	3.050	58	3.064	47
0 2 2	2.911	41	2.909	59
3 1 -2	2.869	14	2.862	28
1 3 -1	2.839	40	2.833	32
2 3 -1	2.585	57	2.586	42
1 3 -2	2.458	18	2.454	32
0 4 0	2.300	13	2.298	11
4 0 0	2.273	27	2.264	10
2 3 1	2.252	7	2.256	14
1 1 -4	1.963	12	1.959	13
5 1 -1	1.907	3	1.904	15
1 4 2	1.838	11	1.839	21
3 2 -4	1.827	15	1.827	28
1 3 3	1.785	12	1.787	2
1 0 4	1.709	13	1.709	22
4 3 -4	1.585	4	1.586	3
3 5 -2	1.569	7	1.570	3
3 2 3	1.541	10	1.539	8
1 5 -3	1.521	11	1.521	7
1 3 -5	1.412	8	1.410	3
5 1 2	1.408	7	1.407	4
3 6 -1	1.387	2	1.389	4
3 0 -6	1.365	6	1.365	10
2 6 -3	1.333	6	1.332	9
4 6 -2	1.293	4	1.293	6
2 7 -2	1.239	2	1.238	2
2 7 1	1.221	4	1.222	4
			<i>a</i> = 9.875 <i>b</i> = 9.195 <i>c</i> = 8.194 $\beta$ = 113.52 <i>V</i> = 682.21	

Таблица П4.4. Данные расчета порошковых дифрактограмм флюоборита из фумаролы Арсенатной

<i>h k l</i>	<i>ТОЛЬ 3641_1</i>		<i>ТОЛЬ 3641_2</i>		<i>ТОЛЬ 3641_3</i>	
	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>
1 1 0	4.39	69	4.41	56	4.42	80
1 2 0	2.901	100	2.913	100	2.886	80
1 1 1	2.532	56	2.539	40	2.531	100
2 0 1	2.406	57	2.408	62	2.405	72
2 1 1	2.111	42	2.111	40	2.112	50
2 2 1	1.799	27	1.795	20	1.796	26
3 1 1	1.745	20	1.748	14	1.747	17
4 0 1	1.629	28	1.634	16	1.628	15
0 0 2	1.546	22	1.551	18	1.548	16
3 2 1	1.520	23			1.523	18
4 1 1	1.468	25	1.468	29	1.465	28
3 0 2	1.324	17	1.325	10	1.325	8
4 3 0	1.255	15	1.255	6	1.255	12
1 6 0	1.162	18	1.160	5	1.164	8
5 2 1			1.139	6	1.138	6

## Приложение 5. Данные диагностики минералов методом КР-спектроскопии

### 1. Метасоматический диопсид

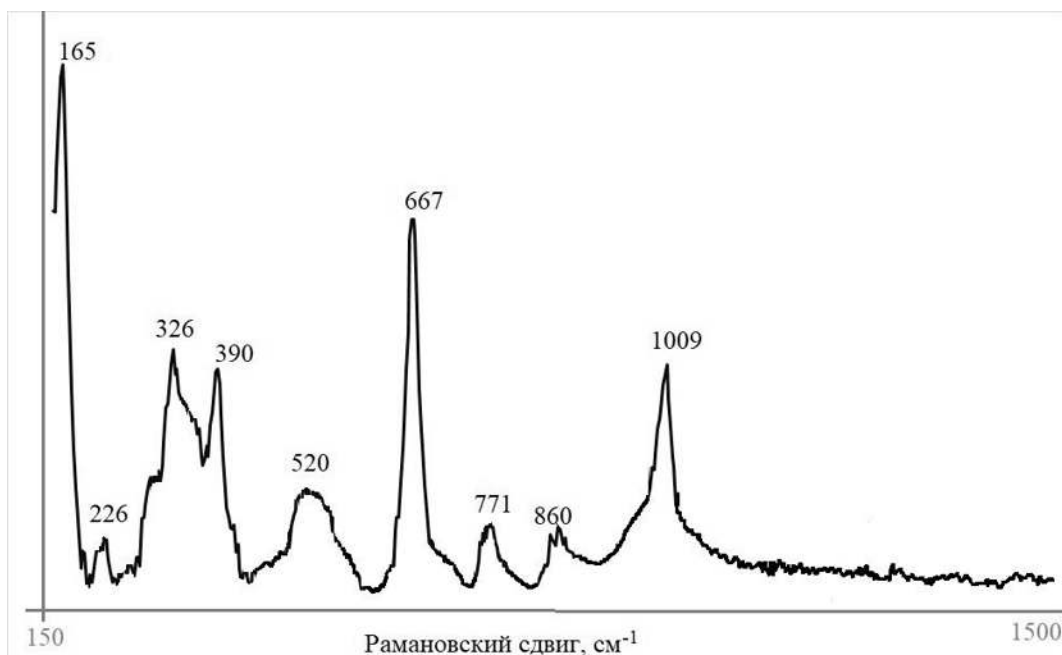


Рис. П5.1. КР-спектр метасоматического диопсида, содержащего в сумме около 40 мол. % эссенеитового и кушироитового минералов, из fumarола Арсенатной (раздел 5.3.1). В спектре хорошо видно отсутствие полос, характерных для спектра граната ряда андрадит-гроссуляр (см. рис. П2); это подтверждает, что метасоматический агрегат не является тонким сростанием диопсида и граната. Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 50 экспозициям (прочие условия указаны в Главе 2).

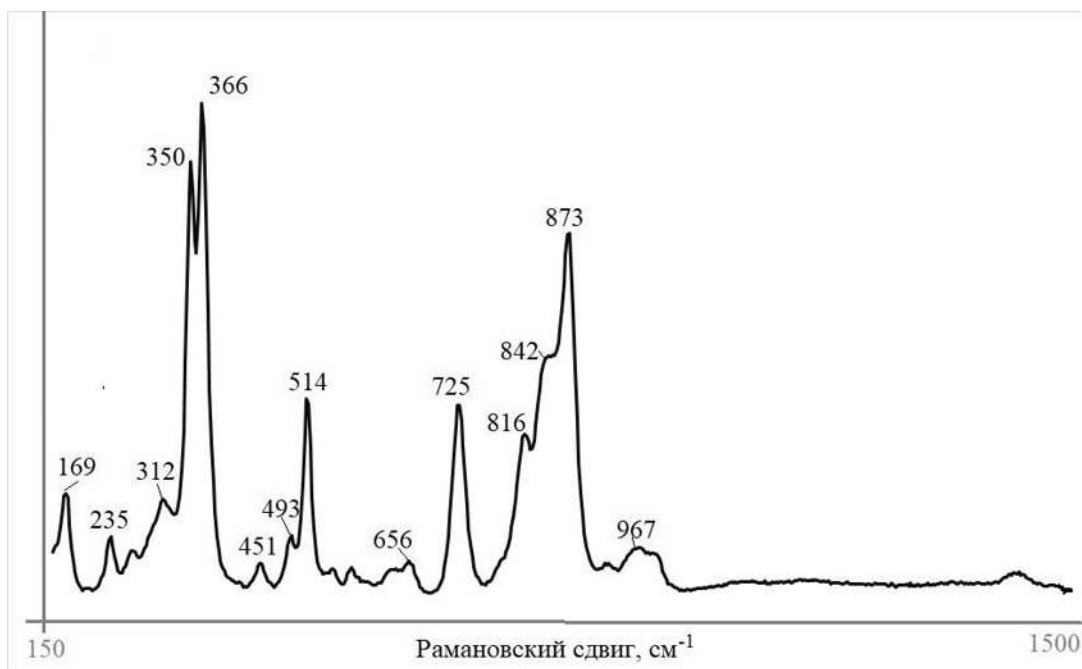


Рис. П5.2. КР-спектр граната ряда андрадит-гроссуляр из инкрустаций fumarола Арсенатной (раздел 5.3.1). Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 80 экспозициям.



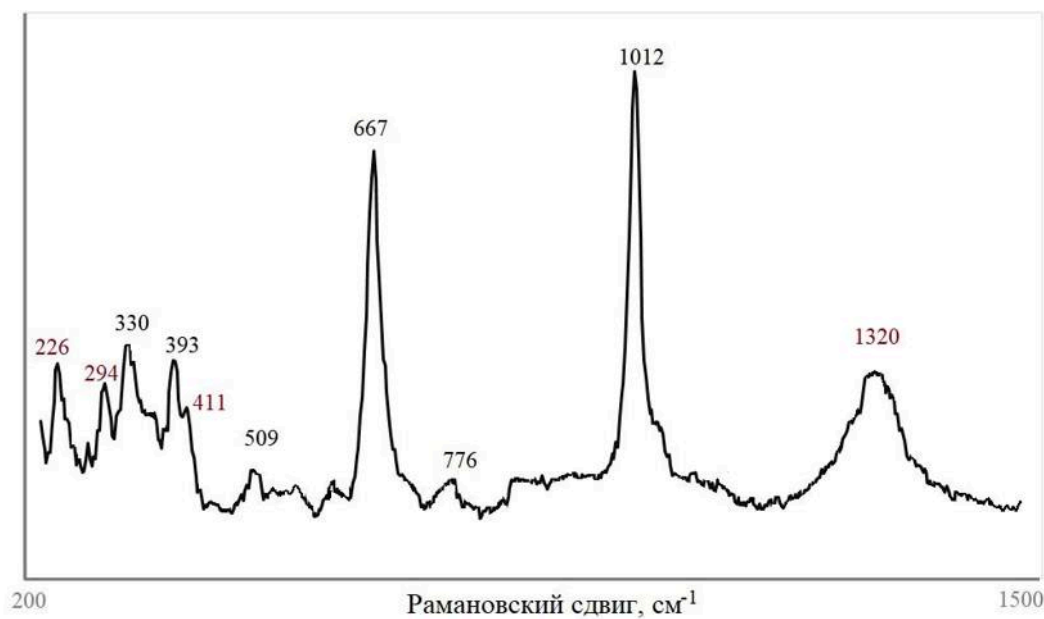


Рис. П5.3. КР-спектр диопсида (с включениями гематита) из псевдоморфоз по оливину fumarола Арсенатной (раздел 5.3.1). Линии гематита<sup>1</sup>: 226, 294, 411, 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 80 экспозициям.

## 2. Энстатит и клиноэнстатит

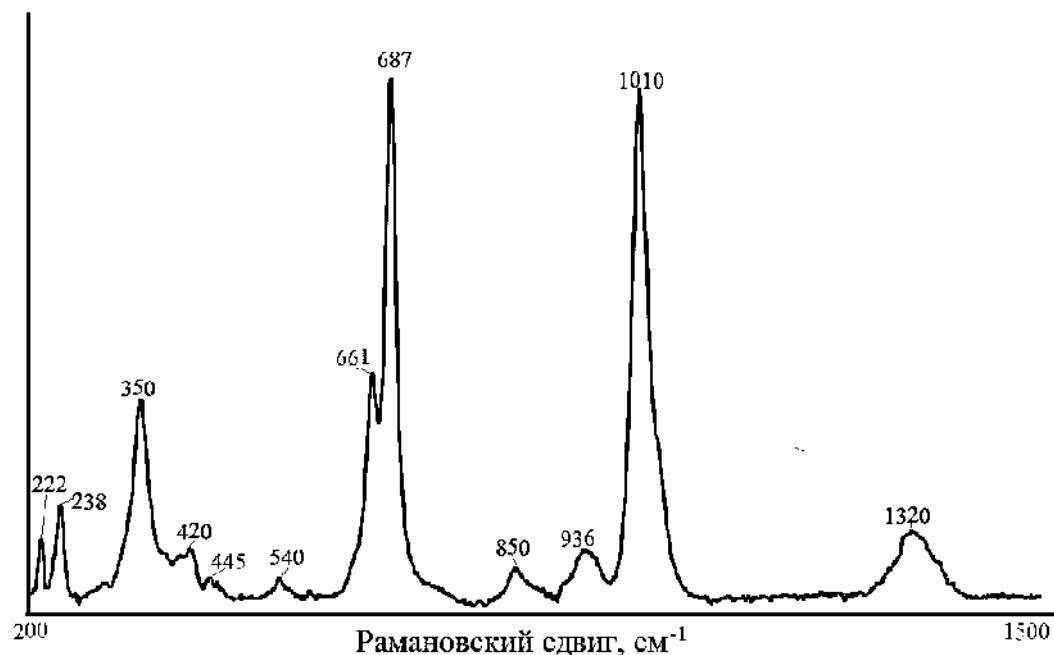


Рис. П5.4. КР-спектр энстатита с включениями гематита из псевдоморфоз по оливину, сопряженных с диопсид-эссенеитовыми газовыми метасоматитами fumarола Арсенатной (раздел 5.3.1). Линии гематита: 222, 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 150 экспозициям.

<sup>1</sup>Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications environmental magnetic studies // Geophysical Journal International. 2009. V. 177. P. 941–948.

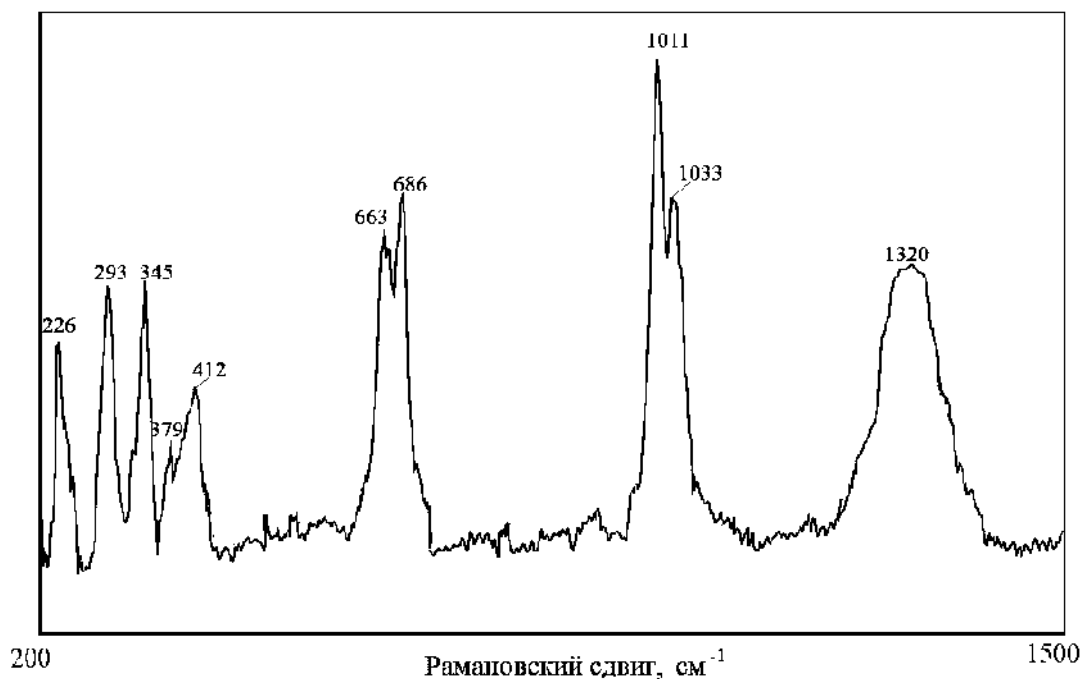


Рис. П5.5. КР-спектр клиноэнстатита с включениями гематита из псевдоморфоз по оливину, сопряженных с анортклазовыми газовыми метасоматитами fumaroly Арсенатной (раздел 5.3.5). Линии гематита: 224, 294, 414, 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 60 экспозициям.

Для сравнения приводим здесь КР-спектры энстатита и клиноэнстатита из базы данных RRUFF (рис. П5.6).

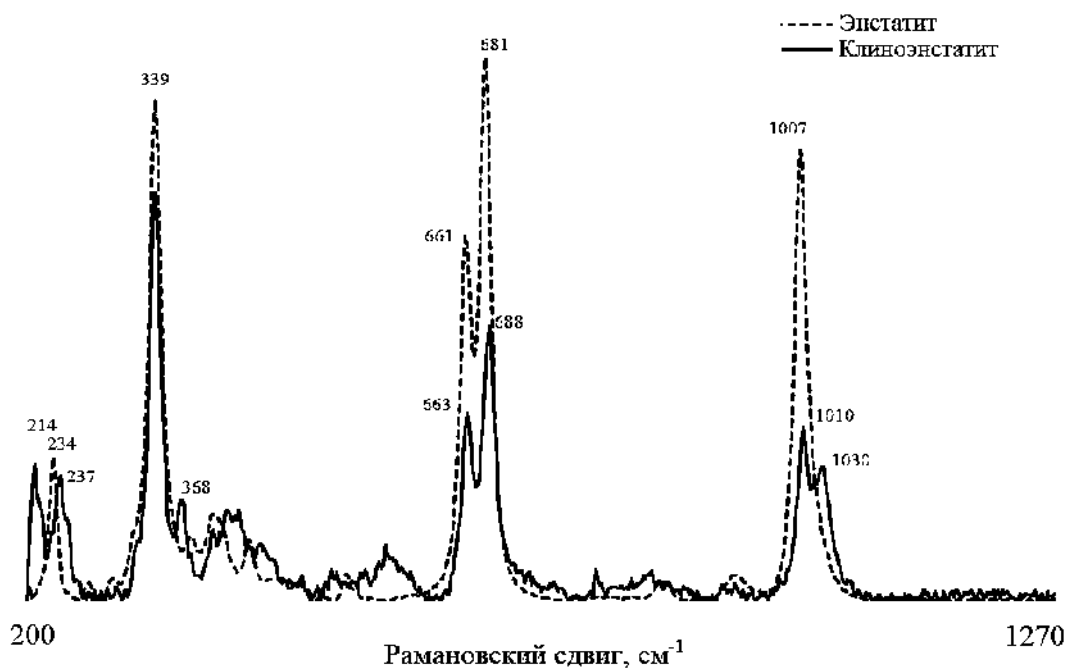


Рис. П5.6. КР-спектры энстатита (Enstatite X050193, Индия) и клиноэнстатита (Clinopyroxene X050038, Япония) из базы данных RRUFF (<https://rruff.info/>).

### 3. Санидин

Различия в КР-спектрах полиморфных модификаций детально рассмотрены в работе *Freeman et al., 2009*<sup>2</sup>. Согласно данным этой публикации, для санидина в области частот 450–520 см<sup>-1</sup> характерен дублет, у ортоклаза же в этой области проявлен триплет, у микроклина он еще более отчетливый. Отличаются их спектры и в области 740–820 см<sup>-1</sup>. Для сравнения здесь приводим спектр ортоклаза из базы данных RRUFF (рис. П5.8).

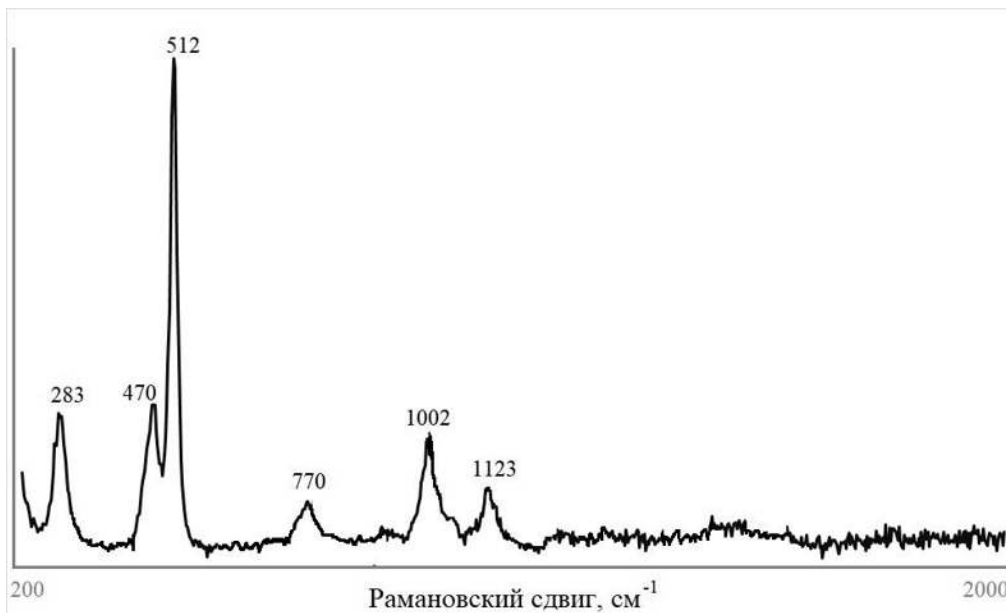


Рис. П5.7. КР-спектр санидина из газовых метасоматитов. Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 60 экспозициям.

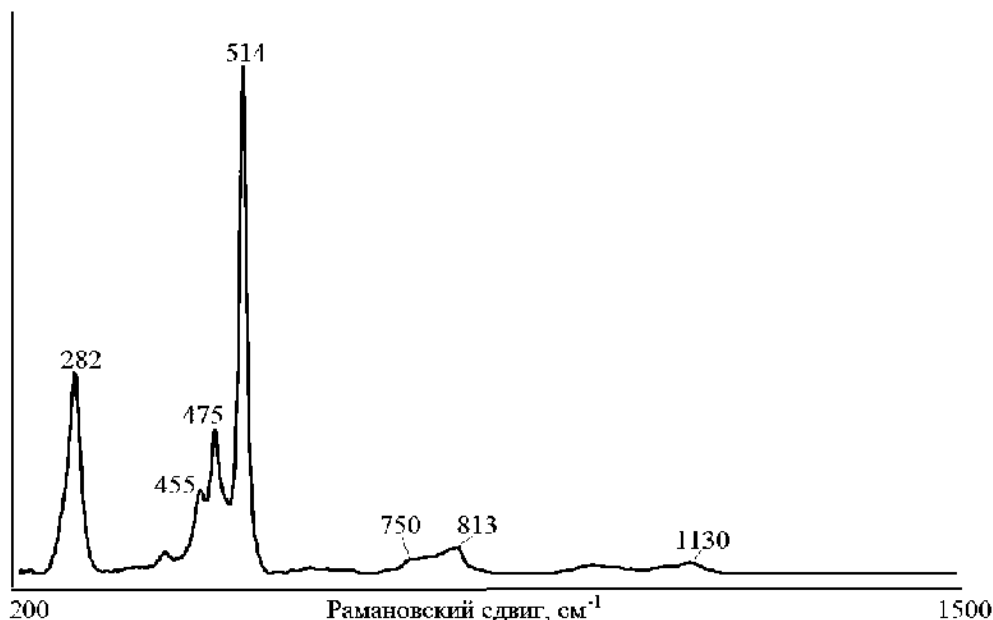


Рис. П5.8. КР-спектр ортоклаза (Orthoclase X050123, Мадагаскар) из базы данных RRUFF (<https://rruff.info/>).

<sup>2</sup> Freeman J.J., Wang A., Kuebler K.E., Jolliff B.L., Haskin L.A. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration // *The Canadian Mineralogist*. 2009. V. 46. P. 1477–1500.

#### 4. Янжуминит

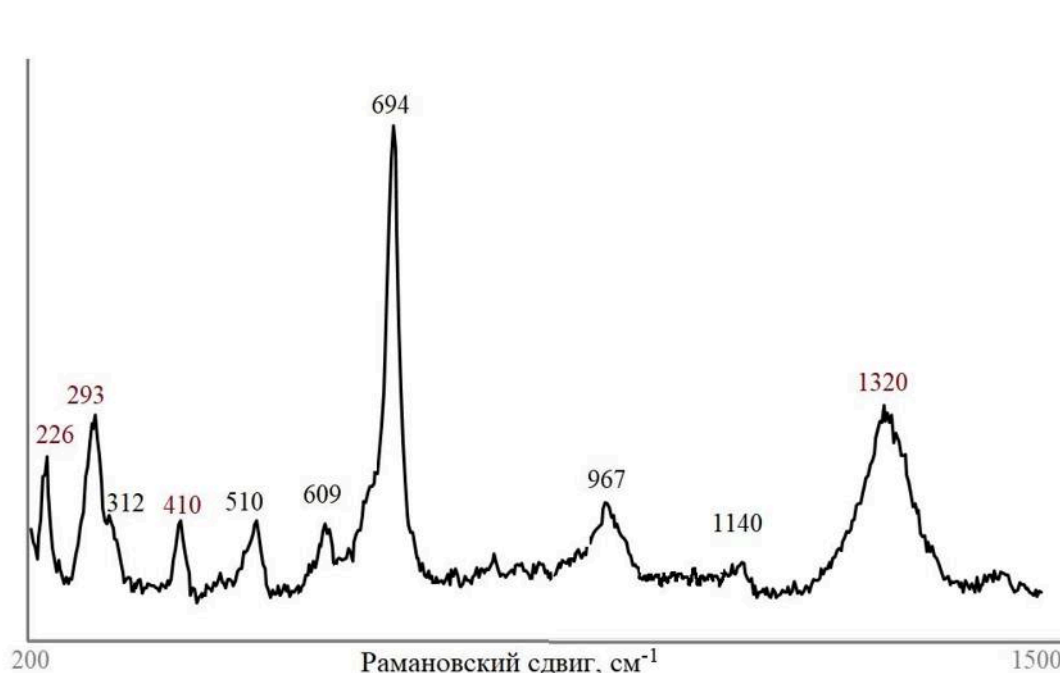


Рис. П5.9. КР-спектр янжуминита с включениями гематита из псевдоморфоз по оливину, сопряженных с санидин-фторфлогопитовыми газовыми метасоматитами fumarола Арсенатной (раздел 5.3.7). Линии гематита: 226, 293, 410, 1320  $\text{см}^{-1}$ . Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 200 экспозициям.

#### 5. Фазы кремнезема

Согласно сведениям из работ *Liang et al., 2006, Horwell et al., 2013, Сандалов и др., 2021<sup>3</sup>*, а также по данным спектров, опубликованными в базе RRUFF (<https://rruff.info/Cristobalite>), полиморфные модификации  $\text{SiO}_2$  хорошо отличимы друг от друга по профилям спектров и частотам их главных компонент. Для  $\alpha$ -кристобалита характерны интенсивные полосы в районе 227–230  $\text{см}^{-1}$  и 410–418  $\text{см}^{-1}$  (рис. П5.10); для  $\alpha$ -тридимита – близ 368, 407, 425  $\text{см}^{-1}$ ; для кварца – 203, 464  $\text{см}^{-1}$ . Возможность обнаружения других полиморфных модификаций в наших условиях маловероятна. Полученные КР-спектры кремнезема из псевдоморфоз по оливину, а также из переходных между базальтом и санидиновым метасоматическим агрегатом зонк (раздел 5.3.7) соответствуют преимущественно кристобалиту. Кроме того, весьма часто отмечаются интенсивные полосы в диапазоне 990–1050  $\text{см}^{-1}$ , типичные для сульфатов групп афтиталита или лангбейнита (характеристику их спектров см. в Главе 3); обычен и гематит (его главные компоненты спектра 223, 292, 1320  $\text{см}^{-1}$ ).

<sup>3</sup> Сандалов Ф.Д., Щипалкина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Кристобалит и тридимит из отложений fumarола Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка) // Вестник Московского университета. Сер. 4: Геология. 2021. Т.2. С. 87 – 96.

Horwell C.J., Williamson B.L., Llewellyn E.W., Danby D.E., Le Blond J.S. The nature and formation of cristobalite at the Soufriere Hills volcano, Montserrat: implications for the petrology and stability of silicic lava domes // *Bul. of Volcanology*. 2013. V. 75(3). P. 696.

Liang Y., Miranda C.R., Scandolo S. Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from an *ab initio* parametrized polarizable force field // *Journal of Chemical Physics*. 2006. V. 125. DOI: 10.1063/1.2390709.

В составе высококремнистых метасоматитов присутствуют, очевидно, и другие полиморфные модификации SiO<sub>2</sub>, а также, возможно, аморфный кремнезем. Эти спектры имеют высокий фон, полосы в них широкие; картина здесь осложняется появлением полос, явно относящихся к другим фазам – новообразованным или реликтовым.

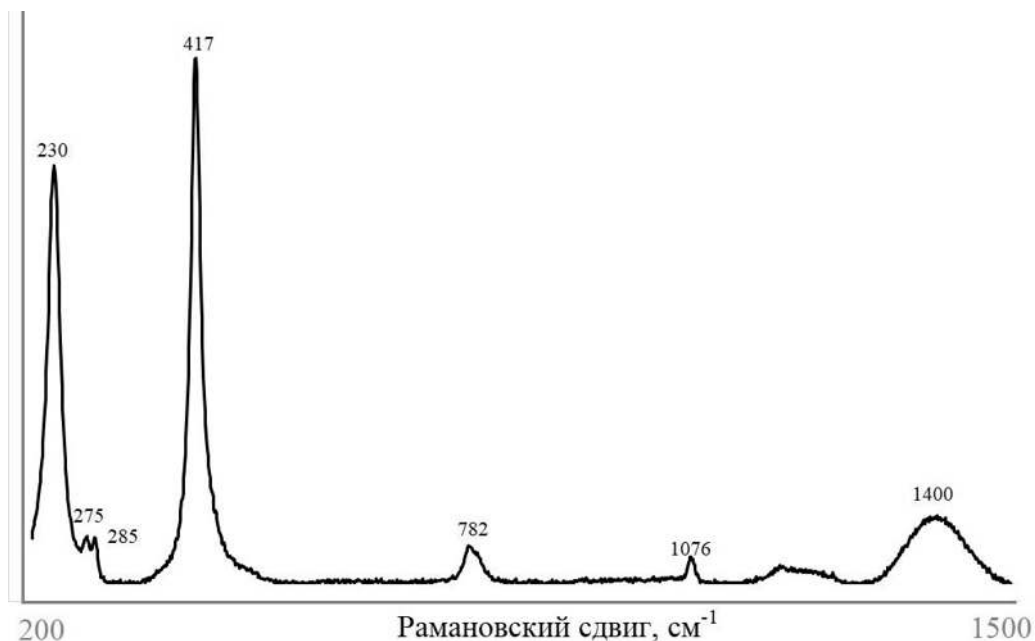


Рис. П5.10. КР-спектр кристобалита (Cristobalite X050046) из базы данных RRUFF.

Полосы в КР-спектрах метасоматических агрегатов кремнезема из фумарол Второго конуса СП БТТИ (и – интенсивная полоса, **жирным** выделены полосы кристобалита):

а) С границы санидинового метасоматита и базальта:

*AP-72-6/1*: **229и**, **414и**, 451, 627, **776**, 992и, **1077**, 1011;

*AP-72-2*: **229и**, **414и**, **788**, 995и, **1077**;

*ТОЛБ 4650-1*: **226и**, 293, **413и**, 1320.

б) В псевдоморфозах по оливину:

*ТОЛБ 4650-8*: **226и**, **414и**, 456, **780**, 1047, **1076**;

*AP-72-2*: 223, **229и**, 293, **415и**, **777**, 992и, **1077**, 1320;

*AP 46-1*: **226и**, 293и, **412и**, **785**, **1078**, 1320.

в) В составе высококремнистых (приповерхностных) метасоматитов:

*AP30-1*: 362, 391, 402, 410, 423, 450, 486;

*AP30-1(2)*: широкая полоса без отчетливых пиков в диапазоне 260–470;

*J1*: **226**, 280, 370, **414**, 469, 501, 669, 1040;

*L42*: **226**, **414**, 788, 950, 992, **1077**.

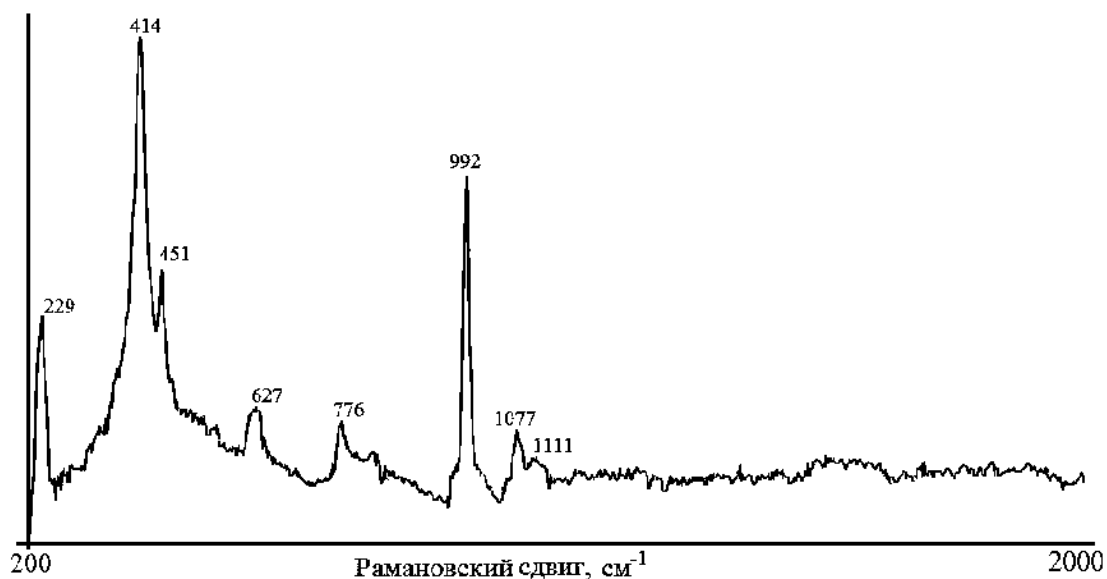


Рис. П5.11. Типичный КР-спектр фазы кремнезема –  $\alpha$ -кристобалита (предположительно, с сульфатными включениями) с фронта развития по базальту санидиновых газовых метасоматитов (раздел 5.3.7). Обр. AP72-6. Условия съемки: мощность луча 15 мВт, накопление 1 с, усреднение по 200 экспозициям.

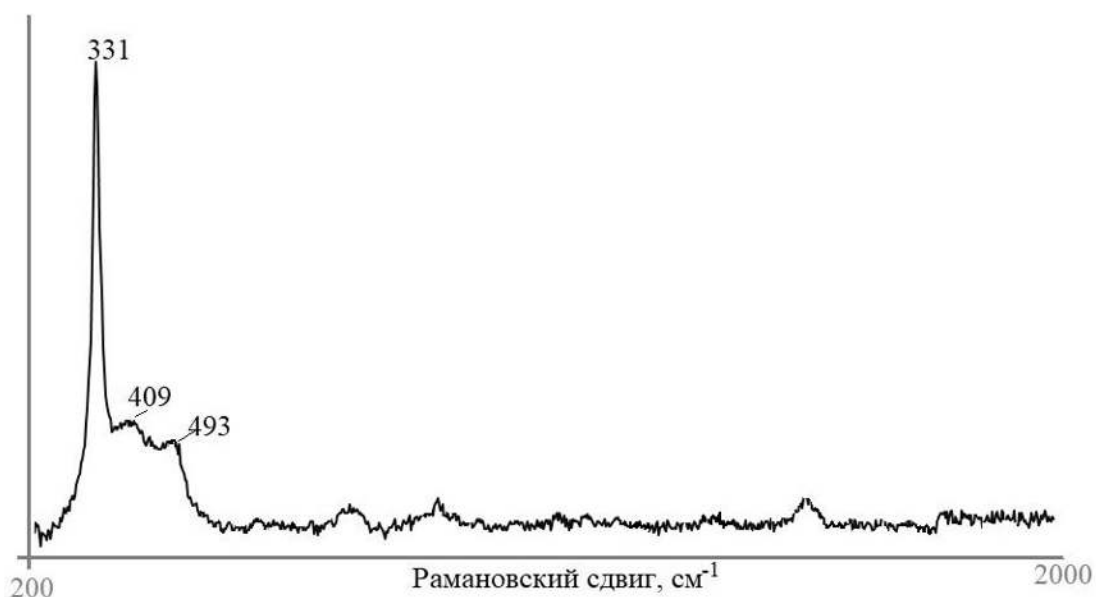


Рис. П5.12. КР-спектр опала с Главного fumarольного поля Второго конуса СП БТТИ. Положение полос в спектре соответствует КТ(СТ)-опалу (см. работы *Ilieva et al., 2007; Curtis et al., 2019*<sup>4</sup>). Условия съемки: мощность луча 12 мВт, накопление 1 с, усреднение по 150 экспозициям.

<sup>4</sup> Curtis N.J., Gascooke J.R., Johnston M.R., Pring A. A review of the classification of opal with reference to recent new localities // *Mineras*. 2019. V. 9 (5). P. 299.

Илева А., Михайлова В., Тсинцов В., Петров О. Структурное состояние микрокристаллического опала: Рамановский спектроскопический анализ // *American Mineralogist*. 2007. V. 92. P. 1325–1333.