

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Сандалов Федор Дмитриевич
ОКСИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ФУМАРОЛАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА
(ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА)

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

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

Москва – 2023

Содержание

Введение	4
Глава 1. Изучаемые объекты: краткий литературный обзор.....	12
1.1 Вулканический массив Толбачик и его фумарольные поля.....	13
1.2 Оксидная минерализация в фумарольных отложениях других вулканов.....	22
Глава 2. Материал и методы исследования	28
Глава 3. Оксидная минерализация в фумарольных системах Толбачика.....	33
3.1 Краткая характеристика оксидной минерализации в толбачинских фумаролах: вводные замечания	33
3.1.1 Литературные данные.....	33
3.1.2. Минералы, исследованные в рамках данной работы	34
3.2 Минералы группы гематита.....	38
3.2.1 Гематит и корунд в отложениях толбачинских фумарол.....	38
3.2.2 Обсуждение результатов	61
3.3 Минералы группы рутила	70
3.3.1 Рутит, трипугиит и касситерит в отложениях активных фумарол Второго конуса СП БТТИ	70
3.3.2 Обсуждение результатов	84
3.4 Шпинелиды	92
3.4.1 Шпинелиды в отложениях толбачинских фумарол.....	92
3.4.2 Обсуждение результатов	117
3.5 Минералы группы псевдобрукита	124
3.5.1 Псевдобрукит из отложений активных фумарол Второго конуса СП БТТИ....	124
3.5.2 Обсуждение результатов	135
3.6 Цинкит	146
3.6.1 Минералогическая характеристика цинкита из фумаролы Арсенатная.....	146
3.6.2 Обсуждение результатов	149
3.7 Минералы кремнезёма.....	151
3.7.1 Кристобалит, тридимит и опал в отложениях толбачинских фумарол	151
3.7.2 Обсуждение результатов	165

3.8 Другие оксиды.....	167
Глава 4. Общие особенности химического состава и типохимизм фумарольных оксидов	174
4.1 Литофильные и сидерофильные элементы в составе фумарольных оксидов.....	174
4.2 Халькофильные элементы в составе фумарольных оксидов.....	180
4.3 Типохимизм фумарольных оксидов.....	183
Глава 5. Об условиях образования оксидных минералов в фумарольных отложениях Толбачика	186
Глава 6. Основные результаты и выводы.....	199
Список литературы.....	209
Приложение 1. Краткое описание представительных образцов.....	231
Приложение 2. Химический состав фумарольных оксидов.....	253
Приложение 3. Иллюстрации (РЭМ-изображения, фотографии под бинокулярной лупой) и результаты спектроскопических исследований	279

Введение

Актуальность темы исследования

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

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

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

Цель и задачи исследования

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

Конкретные задачи исследования таковы.

- 1) Минералогическая характеристика оксидов, образовавшихся в фумаролах окислительного типа в вулканическом массиве Толбачик.
- 2) Детальное исследование вариаций химического состава у высокотемпературных фумарольных оксидов, определение механизмов изоморфных замещений в них, и в первую очередь – кристаллохимических механизмов вхождения халькофильных элементов (Cu, Sn, Sb, Te) в оксиды Fe, Al, Mg, Ti – гематит, минералы групп рутила, псевдобрукита и шпинели, установление и химико-генетическая характеристика ранее не известных в природе разновидностей этих оксидов.
- 3) Выявление закономерностей эволюции эксгаляционной оксидной минерализации на фоне изменения температурного режима.
- 4) Разработка вопросов типохимизма оксидов, образующихся в фумарольных системах окислительного типа, распределения и концентрирования олова, сурьмы и меди в оксидах железа и литофильных элементов.

Фактический материал, методы исследования, личный вклад автора

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

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

Научная новизна

- 1) Впервые комплексно и систематически охарактеризована фумарольная оксидная минерализация: получены и обобщены минералогические данные о 23 оксидах. Показано, что они в основном представлены распространёнными в других геологических формациях представителями "обычных" групп минералов (группы гематита, рутила, шпинели, псевдобрукита), однако обладают необычным химическим составом. Являясь по большей части соединениями сидерофильных и литофильных элементов (Fe, Mg, Al, Ti, Cr), они содержат здесь значительные количества (как правило, целые мас. %) халькофильных элементов – Cu, Sn, Sb, Te, что нехарактерно для этих минералов в других геологических обстановках. Установлено, что примеси Cu, Sn и Sb являются типоморфными для высокотемпературных (> 400–500 °C) оксидов этих групп в фумарольных системах окислительного типа.

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

купрошпинель (обе с существенным разрывом в поле купрошпинели). Показано, что медь входит в оксидные шпинелиды согласно простой, но новой для минералов этой группы изоморфной схеме $Cu^{2+} \leftrightarrow A^{2+}$, где видообразующие катионы $A^{2+} = Mg, Zn$, а для хромита – Fe.

- 6) Показано, что оксиды в фумарольных системах окислительного типа являются главными концентраторами не только Fe (в форме гематита), но также Ti, Sn и Sb. Установлено, что ведущим концентратором олова выступает гематит, титан преимущественно распределён между гематитом, псевдобрукитом и членами группы рутила, а главными носителями олова и сурьмы являются оксиды группы рутила (как собственные минералы этих элементов – касситерит и трипугиит соответственно, так и богатые Sn и Sb разновидности рутила).
- 7) Впервые детально изучены высокотемпературные минералы кремнезёма в толбачинских фумарольных системах. Показано, что они представлены тетрагональным кристобалитом, моноклинным и ромбическим (первая находка для фумарол камчатских вулканов) тридимитом. Для тридимита и кристобалита предположены разные механизмы образования: для первого – газовой-метасоматическим путем без существенного переноса Si, для второго – в результате осаждения из газа, с которым кремний мог переноситься на значительное расстояние в форме SiF_4 .
- 8) На примере фумаролы Арсенатная показано, что распределение оксидных минералов, в т.ч. их богатых халькофильными компонентами разновидностей, закономерно меняется с температурой. В наиболее высокотемпературной зоне (650–850 °C) этой фумаролы присутствуют не содержащие примесей халькофильных элементов гематит и магнезиоферрит, затем при снижении температуры появляются шпинель и касситерит, далее в среднетемпературной зоне (400–700 °C) возникает наибольшее разнообразие оксидов Fe, Al, Mg, Ti, Zn, включая их наиболее богатые Cu, Sn, Sb, Te разновидности, а также тридимит и кристобалит. При дальнейшем снижении температуры эта ассоциация сменяется в основном теноритом и медьсодержащим гематитом, а в приповерхностных низкотемпературных зонах (< 300 °C) развиты лишь опал и тонкодисперсный гематит.
- 9) В отложениях толбачинских фумарол впервые надёжно зафиксированы мартит и реликты магнетита в нём. Это позволило сделать вывод об изменении окислительно-восстановительного режима в ходе минералообразования – повышении окислительного потенциала со временем.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе впервые систематически охарактеризован специфический генетический тип оксидной минерализации – фумарольный. Несмотря на то, что по большей части эти минералы относятся к числу распространённых в природе и в целом хорошо изученных (гематит, рутил, касситерит, шпинель, магнезиоферрит, ганит, хромшпинелиды, псевдобрукит), удалось получить существенный объём принципиально новых данных, значительно расширяющих представления о химическом составе этих природных оксидов и о механизмах изоморфных замещений в них. Разрабатываются вопросы типохимизма эксгальционных оксидов, в т.ч. показано, что, кристаллизуясь в природной высокотемпературной низкобарической системе при газовом транспорте вещества, оксиды с видообразующими Fe, Mg, Al, Ti, Cr приобретают способность концентрировать в своем составе значительные количества халькофильных элементов (Cu, Sn, Sb, Te). Интересен не только для минералогии и геохимии, но и в научно-практическом отношении вывод, что в фумарольных системах окислительного типа для сурьмы именно оксидная форма становится главной формой концентрации. Существенным представляется получение первой химико-генетической информации, касающейся богатых медью природных оксидных шпинелидов: о формировании таких минералов в ходе других геологических процессов пока ничего не известно. Установленные закономерные связи с температурой состава фумарольных оксидов и особенно – их способности накапливать те или иные примесные элементы могут оказаться полезными для понимания фундаментальных закономерностей процессов образования оксидных фаз в целом – не только в природных, но также в техногенных и искусственных системах. Таким образом, полученные результаты и сделанные выводы представляют интерес для дальнейшей разработки проблем геохимии поствулканических систем, общей и генетической минералогии и кристаллохимии простых и сложных оксидов. Кроме того, они могут быть полезны при создании новых методов синтеза технологически перспективных соединений на основе оксидов, а также в решении вопросов оптимизации извлечения полезных компонентов при переработке руд тяжелых цветных металлов.

Защищаемые положения

- 1) В отложениях высокотемпературных ($> 300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$) фумарол окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) формируется обильная, разнообразная и специфичная в части химического состава оксидная минерализация. Оксиды представлены здесь преимущественно минералами групп гематита, рутила, шпинели и псевдобрукита, которые содержат значительные (зачастую целые мас. %) примеси халькофильных

элементов – Cu, Sn, Sb, Te. Эта особенность химического состава фумарольных оксидов является их главным типоморфным признаком.

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

Апробация работы

По результатам, изложенным в диссертации, автором были сделаны доклады на 10 российских и международных конференциях. Это: XXIV, XXV, XXVI и XXIX Международные научные конференции молодых учёных «Ломоносов» (Москва, МГУ, 2017, 2018, 2019, 2022); Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017); XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Апатиты, 2019); Геологический международный студенческий саммит (Санкт-Петербург, 2021); XIII Съезд Российского минералогического общества (Санкт-Петербург, 2021); XI Российская молодёжная научно-практическая школа с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва,

2022); XXIX Молодежная научная школа им. проф. В.В. Зайкова «Металлогения древних и современных океанов-2023. Минералогия и геохимия рудных месторождений: от теории к практике» (Миасс, 2023). Также результаты были представлены соавторами на 6 конференциях: «Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов» (Новосибирск, 2018); XXXVI International Conference «Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits–2019» (Санкт-Петербург, 2019); «Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2019); X International symposium «Mineral Diversity: Research and Preservation» (София, Болгария, 2019); III European Mineralogical Conference (Краков, Польша, 2021); Всероссийская конференция «Динамика и взаимодействие геосфер Земли» (Томск, 2021).

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

Объём и структура работы

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

Благодарности

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

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

Глава 1. Изучаемые объекты: краткий литературный обзор

Минералогия фумарольных отложений привлекает внимание исследователей уже на протяжении более чем полутора веков. Фумарольная формация обладает рядом уникальных черт, которые обуславливают возникновение необычной минерализации на действующих вулканах всего мира. Образование фумарольных минералов происходит при высокой температуре (до 900–1000 °С) и низком (атмосферном) давлении при участии химических элементов, переносимых горячим газом.

В целом можно выделить два пути минералогенеза в фумаролах: эксгаляционный – в результате прямого осаждения из горячего газа (путём десублимации) и метасоматический (газовый метасоматоз) – в результате проработки газом горных пород, слагающих стенки фумарольных камер (Набоко, Главатских, 1983). Важную роль в процессах фумарольного минералообразования играет фугитивность кислорода fO_2 (Меняйлов и др., 1980; Africano et al., 2002). В зависимости от ее величины все фумарольные системы можно разделить на два типа: (1) системы восстановительного типа – с низкой фугитивностью кислорода – в которых газ преимущественно вулканический, поступает из глубин; (2) окислительные – с высокой фугитивностью – горячий вулканический газ смешивается с атмосферным воздухом. Индикатором величины fO_2 является форма нахождения S в фумарольных минералах: сульфидная сера характерна для восстановительных систем, а сульфатная – для окислительных (Пеков и др., 2020а).

Фумарольные системы восстановительного типа распространены больше по сравнению с окислительными. Примерами вулканов с фумарольными полями первого типа служат Вулкано (Липарский архипелаг, Италия: Camprostrini et al., 2011), Кудрявый (о. Итуруп, Курильский архипелаг: Чаплыгин, 2009) и Мутновский (Камчатка: Зеленский, 2003), тогда как второй тип представлен Везувием (Zambonini, 1910, 1935) и Толбачиком (Пеков и др., 2020а). Эти пять действующих вулканов выделяются богатейшим разнообразием фумарольных минералов на фоне всех других вулканами мира. Это обусловлено особым химизмом их фумарольных систем, а именно обогащением вулканического газа широким набором халькофильных элементов: не только S, но и Pb, As, Bi, Cu, Zn, Se, Cd, Tl и некоторыми другими. Информация о фумаролах восстановительного и окислительного типов на других вулканах, а также более подробная сравнительная характеристика этих двух систем дана в работе М.О. Булах (2023). Ниже кратко остановимся на главном объекте изучения – вулканическом массиве Толбачик и его фумарольных полях.

1.1 Вулканический массив Толбачик и его фумарольные поля

Вулкан Толбачик расположен в восточной части Камчатского полуострова и относится к Ключевской группе вулканов. Он стал широко известен после Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ), которое происходило в период с 6 июля 1975 г по 10 декабря 1976 г. Именно благодаря этому событию Толбачик приобрёл славу мощного базальтового вулкана, а чуть позже и как выдающийся минералогический объект.

Толбачик – название собирательное. Оно объединяет потухший андезитовый стратовулкан Острый Толбачик (рис. 1.1), действующий базальтовый вулкан гавайского типа Плоский Толбачик и зону ареального вулканизма Толбачинский Дол в пределах которой расположено более трехсот шлаковых конусов. Эти конусы являются моногенными вулканическими постройками высотой до 300 м (от дневной поверхности), которые сформировались в разное время; они неравномерно рассеяны по Толбачинскому Долу (Большое..., 1984).

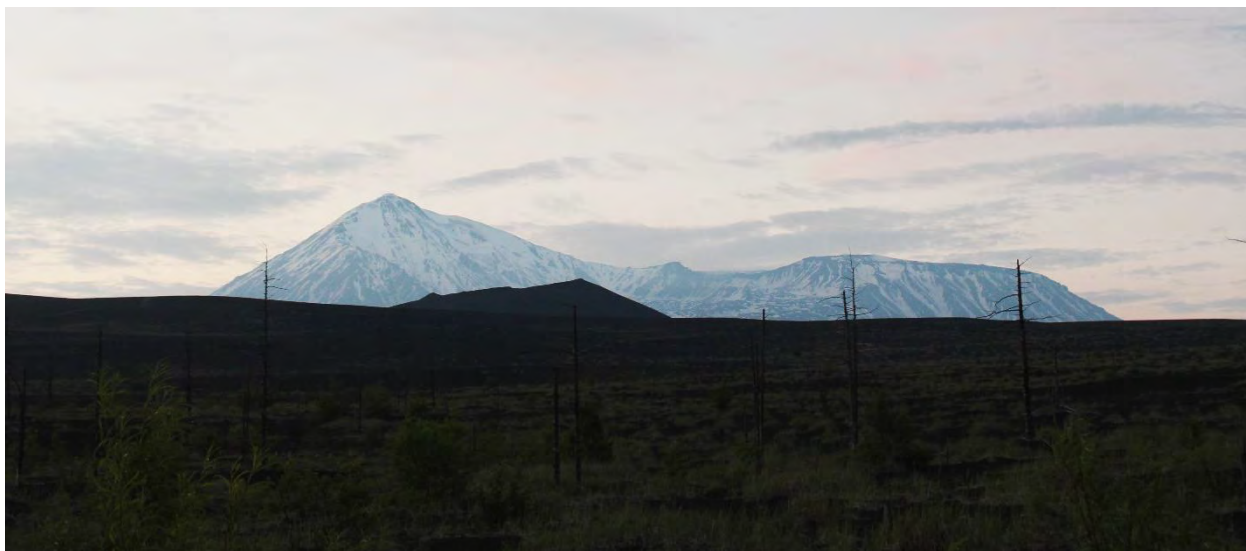


Рис. 1.1. Вид из полевого лагеря, расположенного у подножия шлакового конуса Сопка Высокая, на вулканы Острый Толбачик (слева) и Плоский Толбачик. Фото автора, 2017 г.

Наиболее богатая и разнообразная минерализация установлена в пределах фумарольных полей шлаковых конусов Северного прорыва (СП) БТТИ. Вулканическая деятельность здесь характеризовалась классическим эксплозивным типом. Продукты извержения Северного прорыва в основном представлены магнезиальными оливин-пироксеновыми базальтами умеренной щёлочности. Лавы, шлаки и бомбы СП БТТИ состоят из афировых и субафировых базальтов с фенокристами клинопироксена, оливина и плагиоклаза. Последний вместе со стеклом слагает основную массу, в которой также

встречаются шпинелиды. На последней стадии извержения в породе резко увеличилась доля оливина, а количество клинопироксена уменьшилось, и появились отдельные плагиоклазовые мегакристы. Минеральный состав базальтов СП БТТИ следующий: оливин представлен форстеритом (Fo_{85-90}), клинопироксены – диопсидом, диопсид-авгитом, гиперстеном и бронзитом, плагиоклазы принадлежат к ряду лабрадор-битовнит (An_{55-75}). Среди шпинелидов отмечены магнезиохромит, хромсодержащий магнетит и титаномагнетит.

Наиболее богатые в минералогическом плане фумарольные поля БТТИ связаны преимущественно со Вторым конусом СП БТТИ (рис. 1.2, *a*). Этот конус образовался в течение 44 дней, а излившиеся из него лавы дают основной объём всех лав Северного прорыва. Второй конус имеет высоту 278 м (относительно поверхности Толбачинского дола) и сложен магнезиальными базальтами умеренной щёлочности, которые находятся в основном в виде крупноглыбового изверженного материала. Форма конуса подковообразная из-за разрушения его юго-западной части, которая была вынесена лавовыми потоками (Большое..., 1984).

Продуктивные фумаролы Второго конуса тесно связаны с зонами трещиноватости, и самые активные из них локализованы в пределах т.н. Микрограбена, который представляет собой выраженный в рельефе кромки кратера грабенообразный участок до 30 м шириной и протяженностью около 200 м на юго-восточном склоне конуса, в привершинной его части. Здесь находятся две активные фумаролы – Ядовитая и Арсенатная, хорошо уже известные сегодня минералогические объекты (рис. 1.2, *b*). Отложения этих фумарол характеризуются наиболее широким разнообразием минералов, установленных когда-либо для фумарольной формации, а сами фумаролы по праву считаются эталонными объектами для изучения минералогии сублиматов в фумаролах окислительного типа (Вергасова, Филатов, 2016; Rekov et al., 2018a; Кошлякова, 2019; Щипалкина, 2020; Пеков и др., 2020a; Булах, 2023).

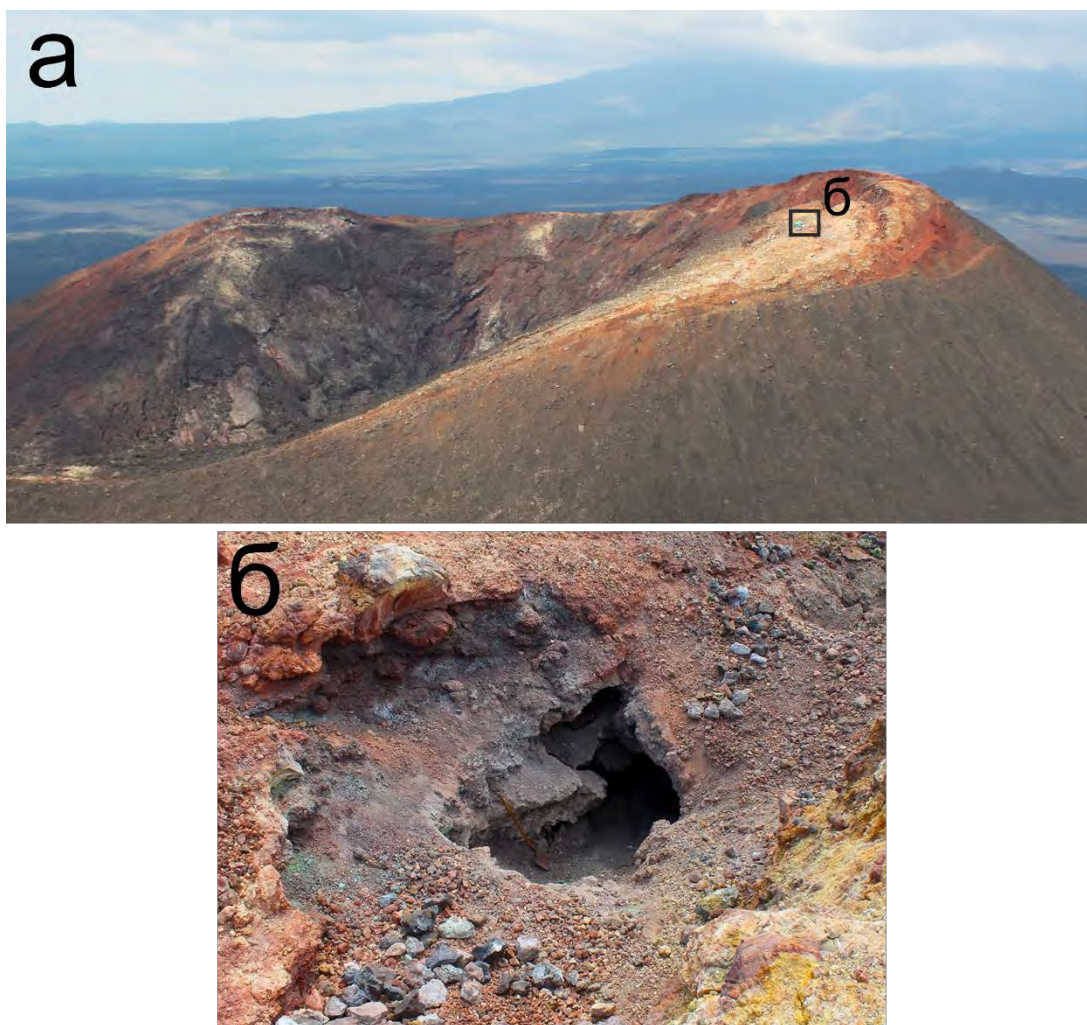


Рис. 1.2. Вид на Второй конус СП БТТИ (а, вид с Первого конуса СП БТТИ) и на фумаролу Арсенатная (б). Фото автора, 2021 г.

Южнее Второго конуса расположен Первый конус СП БТТИ, соединяющийся со Вторым перемычкой. Здесь также активно проявлена фумарольная деятельность, и установлено около 50 минералов (Вергасова и др., 2007; Пеков и др., 2020а). Детальная информация о фумарольных полях Первого конуса дана в работах наших предшественников (Набоко, Главатских, 1983; Вергасова и др., 2007). В целом, фумаролы этого конуса характеризуются наиболее широко развитой сульфатно-фторидно-опаловой приповерхностной минерализацией, где основные минералы – это опал, гипс, ральстонит $\text{Na}_{0.5}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{F},\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и селлаит MgF_2 . В отложениях Северного фумарольного поля Первого конуса отмечена «рудная» минерализация на глубине до 0.5 м, представленная щербинаитом V_2O_5 и сульфатами меди – халькокианитом CuSO_4 и вторичным халькантитом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Набоко, Главатских, 1983). Однако в ходе наших исследований на Первом конусе этих минералов обнаружено не было, что, видимо, связано с

последующей активизацией fumarольных процессов на этом поле, которая привела к исчезновению (улетучиванию) этого типа минерализации.

Кроме сильно минерализованных участков в активных fumarолах Первого и Второго конусов СП БТТИ стоит уделить внимание fumarольным отложениям, связанным с древними конусами Толбачика. В первую очередь, это реликты fumarольной деятельности, зафиксированные в палеofumarолах на конусе Гора (Высота) 1004. Fumarольная минерализация характеризуется здесь гораздо меньшим видовым разнообразием по сравнению с активными fumarольными системами Толбачика, и всё же весьма богата и разнообразна (Набоко, Главатских, 1983, 1992; Серафимова, Ананьев, 1992; Серафимова и др., 1994; Щипалкина, 2020).

Гора 1004 расположена в центральной части Толбачинского Дола в 2 км к югу от Второго конуса СП БТТИ. Этот конус сформировался около 2000 лет назад в результате мощной взрывной деятельности. Конус имеет два кратера, Северный и Южный, разделённые перемычкой. На Высоте 1004 выделяют три палеofumarольных поля: Южное, Юго-западное и Западное (Набоко, Главатских, 1983). На поверхности в пределах этих полей развита вторичная медная и свинцовая минерализация (Серафимова и др., 1994), представленная атакамитом, теноритом, хризоколлой, линаритом и др. Помимо прочего, в отложениях палеofumarол г. 1004 описаны разнообразные силикаты (энстатит, санидин, фторфлогопит, индиалит и др.), ассоциирующие с оксидами (гематитом, теноритом, корундом и шпинелидами: Набоко, Главатских, 1992; Щипалкина, 2020; Сандалов и др., 2022), фторидами (флюоритом и селлаитом), баритом, минералами системы фторапатит-плинусит-свабит, йохиллеритом и кайнотропитом (Набоко, Главатских, 1983, 1992; Shchipalkina et al., 2020a,b). Не вызывает сомнения, что разнообразие минералов в отложениях палеofumarол г. 1004 было значительнее, чем наблюдается сейчас, но многие менее стабильные минералы исчезли в результате процессов выветривания. Находки оловосодержащего гематита и силикатов указывают на высокотемпературные условия образования этих fumarольных минералов: по данным из работы (Серафимова, Ананьев, 1992), такой гематит сформировался при температуре выше 500 °С, а fumarольные силикаты кристаллизовались в температурном диапазоне 600–800 °С (Shchipalkina et al., 2020a). Стоит отметить, что во время БТТИ на г. 1004 не было зафиксировано какой-либо fumarольной активности (Набоко, Главатских, 1992), несмотря на близкое расположение этого потухшего моногенного вулкана к Первому конусу СП БТТИ.

Fumarольные отложения, по составу схожие с продуктами постмагматических процессов БТТИ и древних конусов, образовывались и в результате Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

(ТТИ-50) 2012–2013 гг (Толбачинское..., 2017). Широкое развитие эксгальационной минерализации наблюдалось на стенках остывающих лавовых потоков и труб. Возгоны на стенках раскалённых потоков состояли из тенорита, галита, Cu-содержащих хлоридов, сульфатов и оксосульфатов (Карпов и др., 2013; Савельев, 2013). Сублиматы лавовых труб были представлены по большей части сильвином, галитом, оксидами (теноритом, гематитом, минералами ряда магнезиоферрит-купрошпинель: Sharygin et al., 2018) и силикатами (эссенеитом, алюмоакерманитом, волластонитом, монтичеллитом, гроссуляром и титанитом: Sharygin et al., 2018; Kamenetsky et al., 2019).

Минералообразование на шлаковых конусах СП БТТИ

Минеральные отложения в фумаролах Толбачика представлены корками разных цветов (или совсем бесцветными); как правило, они массивные и мелкокристаллические, однако встречаются и ажурные выделения (рис. 1.3). Фумарольные корки полиминеральные, взаимоотношения между минералами сложны и изменчивы. Крупнокристаллические выделения минералов приурочены преимущественно к глубинным зонам активных фумарол, где под природными экранами (плотными глыбами и лавовыми корками) соблюдается стабильный термодинамический режим. Фумарольные инкрустации содержат минералы различных классов: арсенаты и ванадаты, сульфаты, силикаты, оксиды, бораты, галогениды и селениты (Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Кошлякова, 2019; Щипалкина, 2020; Пеков и др., 2020а; Булах, 2023).

В составе минералов сублиматов толбачинских фумарол преобладающими компонентами являются литофильные и атмофильные элементы – K, Na, Mg, Ca, Al, V, Si, P, O, F и Cl. Тем не менее, важную роль играют элементы халькофильной геохимической группы – S, Cu, Zn, Pb, As, Se, Au, Bi и Te; а также сидерофильные (Fe, Mo). Специфической чертой многих толбачинских фумарол является присутствие больших количеств минералов Cu, что позволяет говорить о возможности концентрирования халькофильных компонентов эксгальационным путем (Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 1993). Очень разнообразна минералогия As – этот элемент тоже может образовывать разнообразные собственных фазы фумарольных сублиматах (Rekov et al., 2018а; Кошлякова, 2019).

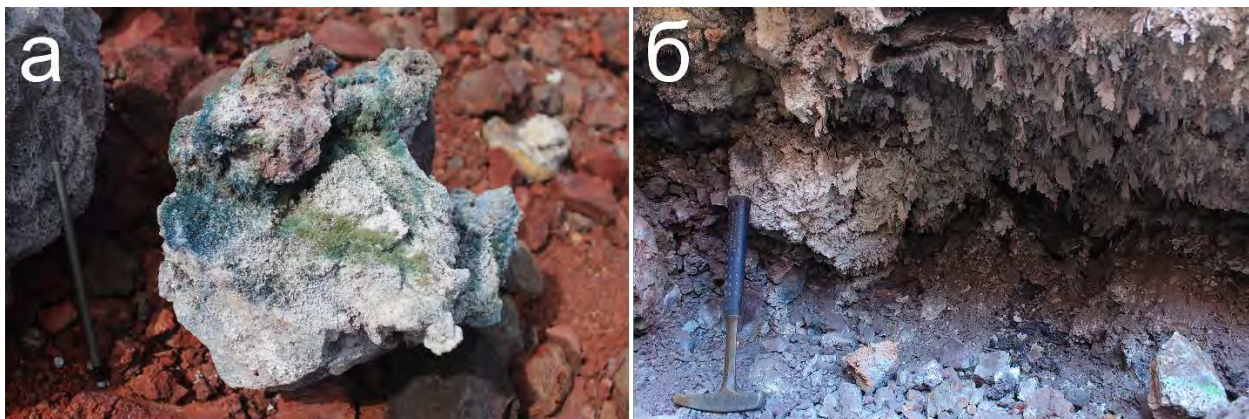


Рис. 1.3. Инкрустации в фумароле Арсенатная: а – вулканическая бомба, покрытая корками, состоящими из синих и зелёных игольчатых кристаллов арсенатов группы аллюодита и белого лангбейнита; б – полость, заполненная скелетными вершинниками беломаринаита $KNaSO_4$. Фото автора, 2021 г.

Формирование инкрустаций в толбачинских фумаролах происходило при непосредственном участии фумарольного газа, богатого "рудными" компонентами. Состав газов наиболее продуктивного в минералогическом отношении Второго конуса СП БТТИ был довольно сложным и содержал в разных соотношениях следующие компоненты: H_2O , HF , HCl , H_2 , CO_2 и др. Концентрация кислотных компонентов в этих газах была значительной в начале извержения и в первые годы после него, а температура эманаций достигала $700\text{ }^{\circ}C$ (Меняйлов и др., 1980). Со временем содержание этих компонентов в газе понизилось и к настоящему моменту не превышает 1 об. %: основной объем фумарольного газа приходится на атмосферный воздух (Zelenski et al., 2011). Образование минералов здесь происходило как в результате прямого осаждения из газа, так и в результате газометасоматических процессов изменения окружающего базальта, которые недавно были детально исследованы (Булах и др., 2023а,б).

Фумарольные минералы кристаллизовались в резко окислительных условиях, что особенно хорошо видно на примере отложений фумаролы Арсенатная. В этих минералах главные видообразующие элементы с переменной валентностью находятся в высших степенях окисления: железо только в виде Fe^{3+} , сера – S^{6+} , молибден – Mo^{6+} , мышьяк – As^{5+} и ванадий – V^{5+} (Pekov et al., 2014, 2018а).

Температура образования минеральных возгонов Второго конуса СП БТТИ была высокой: по результатам измерений, произведённых непосредственно при вскрытии минерализованных полостей при помощи хромель-алюмелевой термопары, она достигала $500\text{ }^{\circ}C$ (замеры проводились в Арсенатной в период 2012–2022 гг), а температура

фумарольных газов непосредственно во время БТТИ – 700 °С и выше (Меняйлов и др., 1980).

Фумаролы Второго конуса СП БТТИ: краткая характеристика

Оксидная минерализация, исследованная в рамках данной работы, наиболее полно представлена в отложениях активной фумаролы Арсенатная, а также зафиксирована в сублиматах других фумарол Второго конуса: Ядовитой, Главной теноритовой и безымянной.

Фумарола Ядовитая является одной из долгоживущих фумарол Толбачинского Дола. Она функционирует с начала формирования Второго конуса и по строению представляет собой открытую полость (ширина – 1.5 м, глубина – около 2 м). Стенки этой полости покрыты мощными полиминеральными корками, которые частично выветрены и местами значительно изменены метеорными водами. С течением времени происходит постепенное остывание фумаролы; температура в полостях Ядовитой от периода формирования Второго конуса до наших дней понизилась от 450 до 300–350 °С (Мурашко и др., 2012; Вергасова, Филатов, 2016). Состав отложений характеризуется слабо выраженной зональностью: чередованием золотистых корок хлоридов меди и околосульфатных образований меди, калия и натрия. Среди минеральных фаз в период извержения были распространены толбачит CuCl_2 , эвхлорин $\text{NaKCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (в особенности), камчаткит $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ и ключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, а второстепенными минералами являлись алюмоключевскит, англезит, гематит, тенорит, копарсит $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$, ламмерит и ламмерит- β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Вергасова, Филатов, 2016).

Фумарола Арсенатная, по сути, соседствует с Ядовитой. Она располагается всего в 20 м к востоку от неё и локализована в западном борту Микрограбена. По сравнению с Ядовитой, размеры Арсенатной больше, а эксгаляционная минерализация более богата и разнообразна, хотя и надо отметить, что целый ряд минералов, найденных в Ядовитой, не встречен в Арсенатной. Детальное исследование Арсенатной активно продолжается на протяжении последнего десятилетия. Впервые Арсенатная была открыта только в 2012 г; это связано с тем, что минерализованные зоны Арсенатной не выходят на поверхность (Rekov et al., 2014). Фумарола Арсенатная характеризуется многочисленными открытыми полостями между участками-блоками базальтового шлака и вулканическими бомбами, а также трещинами. Встречаются как сильно минерализованные полости, так и полости, в которых эксгаляционная минерализация отсутствует. Минерализованная зона Арсенатной обнаружена на глубине от 0.3 до 4 м, длина этой зоны около 15 м при ширине до полутора

метров в южной части и четырёх метров в северной. Минерализация располагается вдоль крупной трещины, секущей вершину Второго конуса в субмеридиональном направлении. Сейчас фумарола Арсенатная – одна из самых горячих активных фумарол Второго конуса СП БТТИ.

Вертикальный разрез Арсенатной характеризуется отчётливой зональностью, описание которой дано в работах нашего исследовательского коллектива (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020b). Приповерхностная часть фумаролы бедна инкрустациями: они представлены в основном опалом, гипсом и иногда водными сульфатами и хлоридами Cu и Fe, которые встречаются в виде массивных корок и "натёчных" агрегатов. На глубине 20–30 см обильны водные сульфаты Ca, Mg и Cu. Водные сульфаты сменяются безводными, которые представлены сульфатами и оксосульфатами Cu (эта зона получила также название «зеленая зона» за обилие минералов меди соответствующего цвета): эвхлорином $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$, вульфитом $\text{K}_3\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, халькокианитом CuSO_4 , долерофанитом $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ и др. Здесь развиты гематит, тенорит, минералы ряда лангбейнит $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ - кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, а водородсодержащие минералы практически отсутствуют. В зеленой зоне температура колеблется от около 250 до 450 °С. Глубже сульфатной зоны (около 1 м от дневной поверхности) прослеживается т.н. полиминеральная зона, в которой установлено наибольшее разнообразие минералов разных классов по сравнению с другими участками Арсенатной: появляется богатая арсенатная, силикатная, щелочно-сульфатная минерализация, минералы ряда сильвин-галит, а также разнообразные оксиды. Данные геотермометрии указывают на то, что температура формирования минеральных ассоциаций в полиминеральной зоне была не ниже 450 °С, хотя данные прямых измерений температуры в полостях этой зоны показывают диапазон от 250 до 400 °С. Ниже полиминеральной располагается зона минералов группы аллюодита [МГА: йохиллерит $\text{Na}(\text{Mg},\text{Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ и кальцийохиллерит $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, никенихит $\text{Na}(\square,\text{Cu})(\square,\text{Ca})(\text{Mg},\text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_3$, бадаловит $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$] и другие минералы – фторфлогопит, сульфаты группы афтиталита, гематит и касситерит. Зона МГА является переходной зоной от ассоциаций медных и медьсодержащих минералов к сублиматам, в которых медь перестаёт играть роль видообразующего катиона. В самой глубинной зоне, ангидритовой или «белой зоне», фумарольные отложения представлены ангидритом, диопсидом, гематитом, минералами ряда берцелиит $(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)_3$ – шеферит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_3$, кальцийохиллеритом, магнизоферритом, касситеритом, форстеритом, содалитом и гаюином, свабитом $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$, тилазитом $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$, арсеновагнеритом $\text{Mg}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$, андрадитом и др. Температура в полостях белой зоны при вскрытии составляла около 500 °С.

В отложениях толбачинских фумарол к настоящему моменту установлено почти 150 новых минеральных видов, причем бóльшая их часть открыта двух в фумаролах Второго конуса – Арсенатной и Ядовитой. Эти фумаролы являются рекорсменами по числу открытых минеральных видов на единицу площади в мире (Пеков и др., 2020а).

Главная Теноритовая фумарола (рис. 1.4) расположена чуть южнее Арсенатной и характеризуется гораздо меньшими объёмами эксгаляционной минерализации. По нашим данным, возгоны представлены в основном теноритом (от 20–30 см до 1.5 м от дневной поверхности). Тенорит образует тонкокристаллические корки и сростки порой крупных кристаллов (размером до 5 см) богатой морфологии на базальтовом шлаке в ассоциации с гематитом, ангидритом, селлаитом, медными сульфатами.

Безымянная фумарола локализована в 10 м к северу от Ядовитой. Фумарольная минерализация здесь проявлена ещё скуднее, чем в Главной Теноритовой. Инкрустации безымянной фумаролы по большей части состоят из розоватого ангидрита и гематита.



Рис. 1.4. Общий вид фумаролы Главная Теноритовая. Высота кадра – 1.5 м, фото автора, 2021 г.

1.2 Оксидная минерализация в фумарольных отложениях других вулканов

Следы фумарольной деятельности можно обнаружить практически на всех активных и недавно потухших вулканах мира, однако наибольшее минеральное разнообразие зафиксировано в фумарольных отложениях описанного выше вулкана Толбачик. Минералогия фумарольных сублиматов [за исключением некоторых вулканов Южной Италии и Дальнего Востока России, в фумаролах которых установлено богатое разнообразие минералов (Пеков и др., 2020а)] в целом довольно проста и характеризуется более или менее постоянным набором минералов. Такой вывод можно сделать на основании анализа обобщающих и обзорных работ (Zambonini, 1910, 1935; Набоко, 1959; Stoiber, Rose, 1974; Серафимова, 1979; Russo, Punzo, 2004; Balić-Žunić et al., 2016; Пеков и др., 2020а; Inostroza et al., 2020 и др., см. обзор в работе: Булах, 2023), посвящённых возгонам различных вулканов мира, расположенных в Италии, Исландии, Южной, Центральной и Северной Америке, на Камчатке и островах Курильской гряды. Так, для низкотемпературных фумарол ($t < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) типичны водосодержащие сульфаты (Na, K, NH_4 , Ca, Mg, Al, Fe), опал, кристобалит, самородная сера, флюорит, ральстонит, гематит или же пирит, сассолин и вторичные гидроксиды железа. В более высокотемпературных условиях происходит формирование безводных сульфатов – ангидрита, метатенардита, афтиталита; хлоридов и фторидов (иногда сложных, с Si или Al), из оксидов наблюдаются гематит или магнетит, в восстановительных фумаролах образуется пирит. Согласно литературным данным, минералы класса оксидов в фумарольной формации не отличаются разнообразием по сравнению с сульфатами, галогенидами (для фумарольных систем окислительного типа) и сульфидами (в фумаролах восстановительного типа).

В работе (Stoiber, Rose, 1974) были исследованы отложения более сотни высокотемпературных фумарол различных вулканов Центральной Америки, значительная часть образцов была взята из фумарольных отложений четырёх вулканов – Сантьягuito и Пакая (Гватемала), Исалько (Сальвадор) и Серро-Негро (Никарагуа). Из 47 установленных в отложениях вулканов Центральной Америки минералов к оксидам относились всего шесть (кристобалит, гематит, щербинаит V_2O_5 , ильземаннит $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, магнетит и тенорит), тогда как остальные (41) – сульфаты и хлориды. В исследованных отложениях Р. Стойбер и У. Роуз (1974) проследили сложное и не всегда отчётливо проявленное зональное распределение минералов, которое зависело главным образом от температуры и $f\text{O}_2$. В представленной ими обобщённой схеме, составленной преимущественно по данным для фумарол вулкана Исалько, они выделили шесть зон, среди которых описана т.н. оксидная зона. Она сложена гематитом, щербинаитом и теноритом и прослежена в интервале $t = 250\text{--}$

400 °С. Также в литературном обзоре в этой работе упоминаются находки фумарольных касситерита, массикота PbO , кварца и тридимита, которые отмечены в фумаролах вулканов из других регионов, но не зафиксированы в фумаролах центральноамериканских вулканических систем.

Более разнообразная оксидная минерализация отмечалась и в обзоре (Balić-Žunić et al., 2016), посвящённом фумаролам европейских вулканов. В этой работе авторами собраны и проанализированы данные об образцах с фумарольных полей 14 вулканов Европы (включая Везувий и Вулкано), относящихся к трём активным вулканическим провинциям - Исландской, Тирренской и Эгейской. Из более чем двухсот минералов лишь 16 относится к оксидам: тенорит, шпинель, магнезиоферрит, магнетит, гаусманнит $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$, сурик $Pb^{2+}_2Pb^{4+}O_4$, гематит, корунд, ильменит, псевдобрукит $Fe^{3+}_2TiO_5$, опал, кристобалит, тридимит, кварц, анатаз и рутил. Распространённость этих оксидных минералов различная. Например, гематит и опал обычны в отложениях всех вулканов (гематит как образует крупные, до нескольких сантиметров, пластинчатые кристаллы, так и нередко придаёт красный цвет базальтовому шлаку, а опал является типичным продуктом преобразования силикатных минералов вулканической породы), тогда как шпинель, сурик и псевдобрукит крайне редки. Тенорит установлен в виде пластинчатых, листоватых либо веерообразных кристаллов, нередко встречающихся в ассоциации с гематитом в высокотемпературных фумарольных отложениях (> 400 °С) Этны и Везувия. В фумаролах Везувия, согласно другим источникам (Russo, Punzo, 2004; Balassone et al., 2019), также зафиксированы редкие находки оксида одновалентной меди – куприта Cu_2O , который образует октаэдрические кристаллы размером до 0.1 мм и находится в ассоциации с паратакамитом $Cu_2Cl(OH)_3$. В фумаролах Везувия обнаружен и сурик, который встречается крайне редко в виде красных корочек, цементирующих вулканический конгломерат. Минералы группы шпинели (шпинель, магнетит, магнезиоферрит, гаусманнит) встречаются нечасто, они отмечены в виде мелкокристаллических корочек на базальтовом шлаке в фумаролах Везувия и Элдфелля (Исландия); шпинель находится в ассоциации с гематитом, ангидритом, корундом и стеклитом $KAl(SO_4)_2$. Корунд описывается как один из основных компонентов стенок фумарольных камер вместе с кристобалитом, гематитом и ангидритом. Сложные оксиды железа и титана – ильменит и псевдобрукит – редкие минералы сублиматов европейских вулканов. Они встречены в фумарольных инкрустациях вулканов Исландии; так, ильменит находится в составе мелкокристаллических коричневых корок в фумаролах Геклы (Исландия) с гематитом и фторидами. Псевдобрукит в целом довольно распространён в вулканических породах разного состава от базальтов до риолитов (Kleck, 1970; Lufkin, 1976; Jensen, 1985), где этот минерал образуется в окислительных условиях за

счёт первичных ильменита или магнетита (титаномагнетита) или же непосредственно кристаллизуется из газовой фазы на стенках полостей. Отмечены и полиморфы TiO_2 – анатаз и рутил: первый установлен в отложениях Элдфелля, где образуется на поздней стадии процессов фумарольного минералообразования, а второй в целом редок и формируется в высокотемпературных сублиматах (>600 °C) греческих вулканов (Милос и Нисирос). Минералы кремнезёма представлены опалом [установлено две его разновидности: кристобалит-тридимитовый опал (КТ-опал: см. далее), развивающийся по базальтовому шлаку, и полностью аморфный опал (А-опал) – продукт более поздних наложенных процессов], а также кристобалитом, тридимитом и кварцем. Отмечено, что кристобалит и тридимит могли формироваться как в результате прямого осаждения из фумарольного газа или при участии процессов газовой метасоматического изменения вулканической породы, а кварц является первичным минералом вулканита либо образовался в результате поздних условно гидротермальных процессов.

Уникальная оксидная минерализация описана в высокотемпературных фумаролах восстановительного типа вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильский архипелаг: Yudovskaya et al., 2006; Чаплыгин, 2009). Здесь в отложениях, обогащённых халькофильными элементами (главным образом Mo, Re, Zn, Cu, Cd), помимо многочисленных сульфидов, в высокотемпературных зонах двух фумарольных полей (650 °C) – Молибденового и Рениевого – развиты магнетит-молибденитовые отложения. В образцах из высокотемпературных отложений Молибденового поля установлены собственные оксиды молибдена: ильземаннит, слагающий сине-зелёные корки, молибдит $Mo^{6+}O_3$ и тугариновит $Mo^{4+}O_2$. В менее высокотемпературных отложениях встречаются шпинель в виде хорошо огранённых октаэдрических кристаллов, хромит и цинксодержащий герцинит $Fe^{2+}Al_2O_4$. В некоторых фумаролах Кудрявого отмечены бипирамидальные кристаллы кварца – параморфозы по высокотемпературному бета-кварцу. Редки находки монтепонита CdO. В трубках, помещённых в фумарольные полости (890 °C), зафиксирована ассоциация самородного золота с сульфатами Na-K, магнетитом, гематитом, рутилом, шеелитом и ферберитом (Yudovskaya et al., 2006).

В фумаролах двух южноамериканских вулканов - Гуаяльятири и Ластарии (северная часть Чили) было идентифицировано 20 минералов, среди которых три оксида – кристобалит, кварц и магнетит (Inostroza et al., 2020). Кристобалит является здесь одним из самых распространённых минералов (после серы) и встречается в высокотемпературных зонах (> 250 °C) с галенитом, кварцем, магнетитом.

В кварцевых трубках, помещённых в фумаролы вулкана Мерапи (о. Ява, Индонезия), происходила обильная кристаллизация магнетита (Le Guern, Bernard, 1982) вместе с

кристобалитом и герцинитом. Формирование этой минеральной ассоциации отмечено в температурном интервале 400–900 °С. Титансодержащая разновидность магнетита отлагалась на стенках кварцевых трубок, помещённых в активные фумаролы Мутновского вулкана (Зеленский, 2003).

Оксидная минерализация также отмечена в конденсатах в кварцевых трубках из высокотемпературных фумарол окислительного типа вулкана Колима (Мексика): помимо гематита и минералов кремнезёма (кристобалита и тридимита), здесь отмечены рутил, тенорит, ферберит и более редкие бунзениит NiO и платтнерит PbO₂ (Taran et al., 2000; 2001). Эти оксиды кристаллизовались в диапазоне температур 600–820 °С.

Отдельно стоит обратить внимание на минералы кремнезёма в отложениях вулканических фумарол, которые представлены кристаллическими модификациями SiO₂ (α -кварцем, моноклинным тридимитом и тетрагональным α -кристобалитом) и опалом.

Последний распространён в виде приповерхностных жёлтых, оранжевых или белых корок и является продуктом изменения базальтового шлака на многих вулканах. По современной классификации (Jones, Segnit, 1972; Curtis et al., 2019), выделяют три разновидности этого минерала: А-опал – аморфный, КТ-опал – кристобалит-тридимитовый и К-опал – кристобалитовый. Как показывает анализ литературных данных, кристобалит-тридимитовая разновидность опала более часто встречается в составе фумарольных корок, нежели другие (Bishop, 2011; Balić-Žunić et al., 2016; Shevko et al., 2018). КТ-опал в отложениях фумарол камчатских вулканов сформировался в поверхностных частях фумарольных корок в результате взаимодействия метеорной воды и вулканического газа, насыщенного HF и HCl, с базальтом (Серафимова, 1979) в зоне так называемого «горячего гипергенеза» (Пеков и др., 2020а). Видимо, похожий процесс привёл к образованию опала в отложениях низкотемпературных (<200 °С) фумарол вулкана Эбеко (Курильский архипелаг, Россия), где этот минерал ассоциирует с рутилом (Shevko et al., 2018). Авторы процитированной работы полагают, что опал и рутил образовались в результате кислотного выщелачивания силикатных частиц – остатков андезитов или вулканического стекла – в серных залежах: основные петрогенные элементы выносились, затем происходило образование опала и оксида титана.

Фумарольные кристобалит и тридимит нередко находятся в одной ассоциации, являются метастабильными фазами и кристаллизуются в поле стабильности кварца (Боруцкий, 2010). Для тридимита известно множество разновидностей с разной симметрией и метрикой элементарной ячейки, а для кристобалита всего две (Heaney et al., 2018); в отложениях фумарол были обнаружены только низкотемпературные полиморфы этих минералов: тетрагональный кристобалит, моноклинный и ромбический тридимит

(подробная сводка о модификациях этих минералов в фумарольных сублиматах дана в работе: Сандалов и др., 2021б). Авторы статьи (Inostroza et al., 2020) полагают, что кристобалитовые корки, встречающиеся в фумаролах чилийских вулканов, являются продуктом гидротермального преобразования вулканических пород или дегидратации опала. Кристобалит образуется в присутствии сильноокислых флюидов при температурах <math><100\text{ }^\circ\text{C}</math> и флюидном давлении; в гидротермальной среде формирование этого минерала связано с растворением вмещающих пород, что способствует формированию разных полиморфных модификаций кремнезёма, гидратированных минералов Si или вулканического стекла (Paríke et al., 1991; Africano, Bernard, 2000; Aguilera et al., 2016). Нередко алуни-пирит-кристобалитовая ассоциация встречается в зоне сернокислотного изменения вулканических пород (Scher et al., 2012; Aguilera et al., 2016). Кроме того, кристобалит – типичный минерал высокотемпературных фумарол, где при температурах более

Изредка в фумарольных отложениях встречается касситерит. Первое описание касситерита, кристаллизовавшегося из газовой фазы, сделано на материале из риолитов Блэк Рэйндж (Нью-Мексико, США: Fries et al., 1942); тесные взаимоотношения гематита и касситерита из этого объекта были подробно описаны Дж. Лафкином (1976), в т.ч. в ассоциации с псевдобрукитом и биксбиитом-(Mn) Mn_2O_3 . Гематит-касситеритовая эксгальсионная высокотемпературная ($460\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$) ассоциация отмечена в андезитах вулкана Эрджиес (Центрально-Анатолийская вулканическая провинция, Турция: Yazgan, 2015). Касситерит формировался в виде сублиматов на стенках кварцевых трубок, помещённых в активные фумаролы двух вулканов: 1) Авачинского (Камчатка), в ассоциации с Na_2SO_4 (вероятно, метатенардитом), гематитом и ферберитом, сульфидами ряда ZnS–CdS (Округин и др., 2015); 2) Сацума-Иводзима (Япония), где касситерит приурочен к высокотемпературной зоне ($760\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) и ассоциирует с кристобалитом и щелочными сульфатами (Africano et al., 2002).

Щербинаит V_2O_5 как новый минерал описан в фумарольных отложениях купола Новый (вулкан Безымянный, Камчатка: Борисенко и др., 1970), хотя первая находка кристаллического природного V_2O_5 была известна в отложениях фумарол Исалько (Stoiber, Duerg, 1963). Для камчатского щербинаита не удалось получить надёжные данные о структуре этого минерала, однако дальнейшие исследования, проведённые на крупных кристаллах (до 1 см) щербинаита из фумарол Исалько, позволили получить достоверные результаты, касающиеся структуры и химического состава этого оксида (Hughes, Finger, 1983).

Известна редчайшая находка арсенолита As_2O_3 в фумаролах Вулкано. Этот минерал найден в виде октаэдрических кристаллов размером до 20 мкм в ассоциации с люкабиндиитом $(K,NH_4)As_4O_6(Cl,Br)$ в массе т.н. арсенсеры (Garavelli et al., 2013). Он обнаружен в отложениях среднетемпературной фумаролы ($T = 170\text{ }^\circ\text{C}$) в кратере Ла Фосса. Предположительно, арсенолит сформировался в результате осаждения из газовой фазы: мышьяк переносился в форме $AsCl_3$, это вещество взаимодействовало с парами воды, после чего отлагался арсенолит.

Таким образом, в фумарольных отложениях (вместе с оксидами Толбачика, о которых пойдёт речь ниже: гл. 3.1) установлено чуть более 40 минеральных видов, включая не до конца изученные минеральные фазы. Приведённая цифра довольно условна, так как оксидные минералы, установленные в инкрустациях фумарол, могут иметь различный генезис. Так, вместе могут находиться «истинно» фумарольные минералы, образовавшиеся в результате десублимации из горячего фумарольного газа и/или при процессах газового метасоматоза вулканита, и минералы гидротермального (сформировавшиеся в ходе более поздних наложенных процессов) либо гипергенного происхождения.

Глава 2. Материал и методы исследования

Материал

В ходе настоящей работы исследовано более 300 образцов, содержащих оксидную фумарольную минерализацию. Большая часть образцов происходит из отложений высокотемпературных зон фумаролы Арсенатная СП БТТИ, часть образцов отобрана из Ядовитой (5), Главной Теноритовой (6) и безымянной фумаролы (1), два образца (содержащих опал) из приповерхностных отложений Первого конуса. Также исследован материал из палефумарольных отложений ЮФП г.1004 (более 40).

Для сравнительного изучения минералов группы псевдобрукита из других объектов были взяты образцы из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (см. гл. 3.5) и из коллекции И.В. Пекова. Для минералов группы псевдобрукита была подготовлена подборка количественных анализов, представительно отражающая вариации их химического состава. В нее вошли 88 оригинальных анализов (58 из фумарол Толбачика и 30 анализов образцов из других объектов) и 115 анализов из литературных источников. В эту подборку не включены анализы образцов, эмпирические формулы для которых не удалось сбалансировать по заряду при используемом методе расчёта (см. гл. 3.5). Это: (1) анализы, содержащие >1.0 мас. % СаО при > 2.0 мас. % Cr_2O_3 и иногда >1 мас. % ZrO_2 (Fujimaki et al., 1981; Haggerty, 1983; Contini et al., 1993), вероятно, относящиеся к т.н. «Cr-Zr-Ca-армолколиту», который требует доизучения и скорее всего не является членом группы псевдобрукита; (2) не вполне корректные анализы, где невозможность рассчитать удовлетворительную зарядово-сбалансированную формулу связана, предположительно, с захватом вещества соседних минералов при анализе или же с несовершенством методики анализа. Такие составы обнаружены в работах (Haggerty, 1975; Цымбал и др., 1980, 1982; Pedersen, 1981; Евдокимов, Багдасаров, 1981; Розова и др., 1984; Мец и др., 1985; Осипенко, Сидоров, 1999). Отобранные в результате 203 анализа относятся к 44 геологическим объектам, которые подразделены автором на четыре крупных генетических типа (см. гл. 3.5).

Дополнительные материалы, включающие описание представительных образцов (237 шт), анализы химического состава фумарольных оксидов (гематит – 225 анализов, шпинелиды – 130, минералы группы рутила – 47, псевдобрукит – 39), а также 13 иллюстраций (РЭМ-изображения и фото под оптическим бинокулярным микроскопом морфологии оксидов и их взаимоотношений с другими минералами) и 2 рамановских спектра гематита представлены в Приложениях 1–3.

Методы исследования

Оптическая микроскопия

Цветные фотографии, отражающие морфологию и ассоциации исследованных фумарольных минералов, получены с помощью бинокулярного микроскопа (модель Nikon SMZ18), оснащённого цифровой фотокамерой, в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ.

Растровая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ

Для более детального исследования микроморфологии оксидов и их взаимоотношений между собой и с другими фумарольными минералами был применён метод сканирующей электронной микроскопии. Пробоподготовка образцов представляла собой отбор интересующих фрагментов каменного материала под бинокулярной лупой и дальнейшее их закрепление на клейкую углеродную ленту. Перед помещением в камеру электронного микроскопа подготовленные таким образом образцы покрывались тонким (10–15 нм) углеродным напылением.

Для изучения химического состава образцов были подготовлены полированные препараты (шашки) из эпоксидной смолы, содержащие полиминеральные либо мономинеральные зёрна. Стоит отметить, что сумма некоторых анализов отличается от 100 мас. % в меньшую сторону, что может быть связано с высокой пористостью исследованных агрегатов и дефектами полировки, а также с нестабильностью тока зонда.

Электронно-зондовые исследования проводились в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова при помощи прибора Jeol JSM-IT500 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом (сканирующий электронный микроскоп). Прибор оснащён энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxⁿ (с площадью активной зоны кристалла равной 50 мм² и сверхтонким окном ATW-2) с разрешением 124 эВ. Диаметр электронного зонда 3–5 мкм. Количественный анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0.7 нА. Накопление ЭД-спектров происходило в течение 70–100 с, не учитывая “мертвое” время.

Для получения корректных ЭД-спектров использованы следующие стандарты: Mg – MgO, Al – Al₂O₃, Sb – Sb₂S₃, Te – PbTe, а для Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Sc, V, Cr, Si, Ti, Sn, Zr – чистые вещества. Оптимизация условий получения стандартных спектров и последующих аналитических измерений производилась по *Kα*-линии металлического Co. Линии *K*-серий использованы в качестве аналитических для большинства элементов, а для Zr, Sn, Sb и Te взяты линии *L*-серий. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем

у кислорода, оказались в изученных образцах ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Преобладающая часть данных в виде таблиц химического состава оксидов и ассоциирующих минералов, а также РЭМ-фотографий в отражённых и вторичных электронах получена аналитиком Н.Н. Кошляковой при участии автора. Другая часть данных получена непосредственно автором; обработка и интерпретация данных выполнена автором.

Монокристалльная и порошковая рентгенографии

Рентгенографическая диагностика образцов корунда и опала выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета МГУ на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлен в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° . Аналитик – Д.А. Ксенофонов.

Рентгенографическое исследование порошков рутила, тетрагонального кристобалита, моноклинного и ромбического тридимита выполнено в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим image plate детектором (монохроматизированное $\text{CoK}\alpha$ -излучение, 40 кВ, 15 мА, экспозиция 15 минут; геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4 \text{ мм}$). Аналитики – И.В. Пеков и Н.В. Потехина. Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

Монокристалльное рентгеновское изучение толбачинского псевдобрукита и рутила (аналитик: Д.А. Ксенофонов) проведено на дифрактометре XCaliburS CCD на $\text{MoK}\alpha$ -излучении (кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова).

Обработка полученных данных производилась автором в программах Match!, STOE WinXPOW (версия 2.08) и UnitCell.

Инфракрасная спектроскопия (ИКС) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС, или рамановская)

Исследование образцов опала, моноклинного тридимита и тетрагонального кристобалита методом инфракрасной (ИК) спектроскопии проводилось автором на фурье-

спектрометре ФС-02 (ЛОМО, Россия) на кафедре минералогии геологического факультета МГУ. Для получения ИК-спектров применялся метод суспензии. Процедура приготовления образца методом суспензии заключалась в следующем: в яшмовой ступке растирались несколько зёрен образца с несколькими каплями вазелинового масла с последующим перенесением пасты ровным слоем на пластинку из KBr. Для получения более точных результатов снимался спектр сравнения, представляющий собой спектр пластинки KBr без изучаемого вещества. Также учитывался вклад вазелинового масла, для ИК-спектра которого характерны полосы поглощения в области $720\text{--}725\text{ см}^{-1}$, слабые полосы в области $970\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, полосы средней интенсивности в области $1370\text{--}1460\text{ см}^{-1}$, 2940 и 2850 см^{-1} . Диапазон съёмки составлял $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, сканирование шло с частотой 20 сканов в секунду.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР-, или рамановские) сняты на приборе EnSpectr R532 (Россия) на кафедре минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Устройство оснащено диодным лазером с длиной волны 532 нм, мощность возбуждающего излучения при измерениях составила 7 мВт. Съёмка спектров произведена на неориентированных образцах в диапазоне частот $100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ при разрешающей способности 6 см^{-1} . Спектры получены при увеличении в 40 крат и диаметре фокального пятна 5–10 мкм, накопление сигнала происходило в течение 1 с при усреднении по 20–30 экспозициям (для гематита) и в течение 70 с при усреднении по 20 экспозициям (для минералов кремнезёма).

Термогравиметрический анализ (ТГА)

Этим методом исследованы два образца опала из приповерхностной части fumaroly Арсенатная. В результате получены термограммы этих образцов на дериватографе Q-1500 D (Венгрия) в лаборатории термохимических исследований кафедры минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (аналитик – Л.В. Мельчакова). Анализ проводился для двух навесок с массами 50.7 мг и 125.8 мг; образцы растирались в порошок и нагревались до 1000 °C (шаг – 20°/мин).

Терромагнитный анализ (ТМА)

Исследование зависимости магнитной восприимчивости (МВ) от температуры для образцов, содержащих мартит, проведены на многофункциональном каппаметре MFK1-FA с термоприставкой CS-3 (AGICO, Чехия) в Институте физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН. Аналитик – А.В. Латышев. Образцы гематита были предварительно истёрты в порошок, получены навески объёмом 0.25 см^3 . Далее каждый образец нагревался в

автоматическом режиме в атмосфере воздуха от 25 °С до 700 °С, а потом охлаждался до комнатной температуры; скорость нагрева и остывания составляла 12–13 °С/мин.

Глава 3. Оксидная минерализация в фумарольных системах Толбачика

3.1 Краткая характеристика оксидной минерализации в толбачинских фумаролах: вводные замечания

3.1.1 Литературные данные

В фумарольных отложениях вулканов Камчатки оксидная минерализация редко выступала предметом отдельного исследования; считалось, что минералы данного класса менее распространены по сравнению с другими и представлены весьма ограниченным числом видов. До 1975 г на вулканах Камчатки (Ключевской, Безымянный, Мутновский, Авачинский, Корякский: Набоко, 1959; Серафимова, 1979) были известны находки лишь немногих оксидов – это минералы кремнезёма (кварц, α -кristобалит, моноклинный тридимит, опал, в т.ч. К-опал), гематит (распространённый практически на всех вулканах), тенорит (известный до работ по Толбачику только в отложениях фумарол Ключевского вулкана), щербинаит (Безымянный) и массивот (находка этого минерала представляется сомнительной). В период после БТТИ в трещинах на шлаковых конусах Северного Прорыва (Большое..., 1984) гематит, тенорит, опал, тридимит и α -кristобалит отмечались часто (Серафимова, 1979; Серафимова и др., 1979; Набоко, Главатских, 1983; Большое..., 1984; Серафимова, Ананьев, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Вергасова и др., 2007).

В монографии С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983) оксидам Толбачика уделено особое внимание. Авторами процитированной работы выделены несколько эксгальционных рудных проявлений: медное (высокотемпературное, > 700 °C), ванадиевое (~ 500 °C) и гематитовое (< 400 °C). Медная минерализация представлена хлоридами, сульфатами и оксидами меди, среди которых важное значение имеет тенорит, а куприт развит в подчинённом количестве (он отмечен лишь в качестве вторичного минерала при разрушении других минералов меди). Ванадиевая минерализация представлена обильным щербинаитом в отложениях Первого конуса СП БТТИ; упоминаются находки этого минерала и в фумаролах Второго конуса. Щербинаит образует тонкоигольчатые и тонкопластинчатые агрегаты зеленовато-жёлтого цвета длиной до 3 мм (также см.: Большое..., 1984).

Гематитовая минерализация распространена шире по сравнению с медной и ванадиевой. В толбачинских фумаролах С.И. Набоко и С.Ф. Главатских описаны три разновидности гематита разного генезиса: эксгальционная, метасоматическая и экзогенная. По данным этих исследователей, эксгальционный гематит сформировался при высоких температурах (700 °C) и доминировании галоидных газов и находится в ассоциации с теноритом, сульфатами и хлоридами меди. Метасоматический гематит образовался при равной активности галоидных и сернистых газов в процессе газовой-метасоматических

изменений базальта. Экзогенный гематит – это продукт окисления железа, содержащегося в вулканической породе: он представлен тонкораспылённым гематитом и придаёт красный цвет базальтовому шлаку (Набоко, Главатских, 1983). Разновидность гематита с высоким содержанием олова отмечалась как в потухших (гора 1004), так и в активных фумаролах Толбачика. Такой гематит представлен пластинчатыми кристаллами размером до 1.5 см, содержащими до 4.5 мас. % SnO₂ (фумаролы Второго конуса: Серафимова, Ананьев, 1992).

Помимо гематита, в отложениях палеофумарол г. 1004 отмечены находки шпинели, рутила, ильменита, тенорита и кварца (Набоко, Главатских, 1992).

Существенно расширить список оксидных минералов в фумарольных системах Толбачика удалось в ходе работ исследовательской группы под руководством И.В. Пекова, которые проводились начиная с 2012 г. Например, в целом нетипичная для фумарол Толбачика марганцевая оксидная минерализация охарактеризована А.Г. Турчковой с соавторами (2018) в фумаролах Первого конуса СП БТТИ.

Высокотемпературная оксидная минерализация отмечена в инкрустациях лавовых труб ТТИ-50 2012–2013 гг (Sharygin et al., 2018), где оксиды представлены минералами ряда магнезиоферрит-купрошпинель, теноритом и гематитом (иногда медьсодержащим). Отметим, что эти данные опубликованы позже наших (Pekov et al., 2018b). Недавно опубликованы результаты исследований фумарольных отложений Третьего конуса СП БТТИ, в которых зафиксированы тенорит, а также корунд в виде пластинок, эпитактически выросших на гематит (Вергасова и др., 2022).

3.1.2. Минералы, исследованные в рамках данной работы

В ходе исследования толбачинских фумарольных полей, проводимого под руководством И. В. Пекова, число установленных в них оксидных минералов достигло 29 (не считая не вполне достоверных находок), что составляет почти три четверти от общего числа оксидов, известных в фумарольных системах на вулканах всего мира (немногим более 40). Оксидные минералы, зафиксированные в толбачинских фумаролах, перечислены в табл. 3.1. В настоящей работе приводятся оригинальные результаты изучения 23 минеральных видов класса оксидов из инкрустаций в фумаролах Толбачика – это армоколлит, ганит, гематит, касситерит, корунд, купрошпинель, кристобалит, магнезиоферрит, магнезиохромит, магнетит (впервые достоверно установлен), опал, псевдобрукит, рутил, тенорит, термаэрогенит, тридимит, трипугиит, франклинит, хромит, перианит-(Ce), цинкит, цинкохромит и шпинель; из которых для 16 (отмечены звездочкой), количественные аналитические данные впервые опубликованы нами.

Отметим, что два минерала – дельталюмит и термаэрогенит описаны в качестве новых минеральных видов именно в отложениях фумарол Толбачика, и здесь же впервые достоверно зафиксирована купрошпинель природного, а не техногенного происхождения (подробнее см. гл. 3.4). Все эти три минерала относятся к группе шпинели, которая характеризуется самым широким видовым разнообразием среди фумарольных оксидов.

Таблица 3.1. Оксиды, установленные в фумаролах Толбачика.

Минерал	Идеальная формула	Сингония, (структ. тип)	Источники
<i>Минералы группы гематита</i>			
Гематит	Fe_2O_3	тригональная	Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Вергасова и др., 2007, 2022; Sharygin et al., 2018; Сандалов и др., 2023б ; н.р.
Корунд	Al_2O_3		Большое..., 1984; Набоко, Главатских, 1992; Сандалов и др., 2021а ; Вергасова и др., 2022; н.р.
<i>Минералы группы рутила</i>			
Касситерит**	SnO_2	тетрагональная	Сандалов и др., 2019, 2020 ; н.р.
Рутил*	TiO_2		Набоко, Главатских, 1992; Сандалов и др., 2020; н.р.
Трипугиит**	$(Fe_{0.5}Sb_{0.5})O_2$		Сандалов и др., 2020 ; н.р.
<i>Минералы группы шпинели</i>			
Магнезиоферрит*	$MgFe^{3+}_2O_4$	кубическая	Вергасова, Филатов, 2007; Реков et al., 2018б ; Sharygin et al., 2018; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
Шпинель*	$MgAl_2O_4$		Набоко, Главатских, 1992; Реков et al., 2018б ; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
<i>Ганит**</i>	$ZnAl_2O_4$		Реков et al., 2018б ; н.р.
<i>Франклинит**</i>	$ZnFe^{3+}_2O_4$		Реков et al., 2018б ; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
<i>Термаэрогенит**</i>	$CuAl_2O_4$		Реков et al., 2018б ; н.р.
<i>Купрошпинель**</i>	$CuFe^{3+}_2O_4$		Реков et al., 2018б ; Sharygin et al., 2018; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
Хромит**	$Fe^{2+}Cr_2O_4$		Реков et al., 2018б ; н.р.
<i>Магнезиохромит**</i>	$MgCr_2O_4$		Реков et al., 2018б ; н.р.
<i>Цинкохромит**</i>	$ZnCr_2O_4$		Реков et al., 2018б ; Сандалов и др., 2022 ; н.р.
Магнетит	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$		Вергасова, Филатов, 1993; Сандалов и др., 2023б ; н.р.
<i>Дельталюмит</i>	$(Al_{0.67}\square_{0.33})Al_2O_4$		Пеков и др., 2019

<i>Минералы группы псевдобрукита</i>			
Псевдобрукит**	$\text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5$	ромбическая	Сандалов и др., 2023а; н.р.
<i>Армолколит**</i>	MgTi_2O_5		Сандалов и др., 2023а; н.р.
<i>Минералы кремнезёма</i>			
Кристаллит	SiO_2	тетрагональная (α -кристаллит)	Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; Сандалов и др., 2021в; н.р.
Тридимит	SiO_2	моноклинная (МС) и ромбическая (РО-10)	Набоко, Главатских, 1983; Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; Сандалов и др., 2021в; н.р.
Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	КТ- и К-разновидности	Большое..., 1984; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Sandalov et al., 2019; н.р.
<i>Другие оксиды</i>			
<i>Цинкит**</i>	ZnO	гексагональная (вюрцит)	Сандалов и др., 2021б; н.р.
<i>Церианит-(Ce)**</i>	CeO_2	кубическая (флюорит)	н.р.
Тенорит	CuO	моноклинная (тенорит)	Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Попова, Попов, 1995; Вергасова и др., 2007, 2022; Sharygin et al., 2018; н.р.
Биксбиит-(Mn)	Mn_2O_3	кубическая (биксбиит)	Турчкова и др., 2018
Вернадит	$(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	гексагональная (вернадит)	Турчкова и др., 2018
Голландит	$\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$	моноклинная (коронадит)	Турчкова и др., 2018
Криptomелан	$\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$		Турчкова и др., 2018
Щербинаит	V_2O_5	ромбическая (щербинаит)	Набоко, Главатских, 1983; Вергасова и др., 2007

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

*Минералы, впервые детально изученные нами в фумаролах Толбачика; **минералы, впервые установленные для фумарол Толбачика автором настоящей работы или с его участием. В столбце "Источники" жирным шрифтом выделены публикации с участием автора настоящей работы; н.р. – минерал охарактеризован в настоящей работе.

3.2 Минералы группы гематита

3.2.1 Гематит и корунд в отложениях толбачинских фумарол

Минеральные ассоциации и морфология гематита в фумаролах Толбачика

Гематит в большей или меньшей степени распространен в отложениях всех исследованных фумарол Толбачика. Его много как в активных фумаролах Второго конуса СП БТТИ, так и в палеофумаролах ЮФП г. 1004 (см. гл. 3.1). Несмотря на то, что гематит – один из самых распространённых фумарольных минералов Толбачика, который изучался и нашими предшественниками, в ходе проведённых нами исследований удалось получить новые данные, касающиеся химического состава, морфологии и минеральных ассоциаций для этого минерала (Сандалов и др., 2023б).

В рамках данной работы был с разной степенью детальности исследован гематит из активных фумарол Второго конуса (в первую очередь, Арсенатной, а также Ядовитой, Главной Теноритовой и безымянной фумаролы) и палеофумарол ЮФП г. 1004. В целом, для толбачинского гематита выделяются три различающиеся по генезису разновидности (Набоко, Главатских, 1983; Серафимова, Ананьев, 1992; см. гл. 3.1) – экзогенный, эксгальционный и метасоматический. Первый, тонкораспылённый гематит, придаёт кирпично-красный цвет прогретому фумарольными газами базальту (рис. 3.2.1, б). Он образовался в результате "сброса" Fe_2O_3 , высвободившегося в процессе окисления Fe^{2+} в минералах и стекле этой породы. Надо отметить, что это происходит не только на стадии выветривания (Набоко, Главатских, 1983), но и непосредственно при воздействии фумарольного газа на базальт (Булах, 2023; Булах и др., 2023а,б). Однако наиболее интересна с химико-минералогической и генетической точек зрения яснокристаллическая разновидность, к которой относится гематит, образовавшийся в результате прямого осаждения из газа либо в процессе газовой-метасоматического изменения базальта. Такой гематит представлен кристаллами размером до 4 см (рис. 3.2.1, а, в), обладающими богатой морфологией (рис. 3.2.2, 3.2.3), а иногда и нетипичным для этого минерала в целом составом примесей. Фумарольный гематит находится в самых разнообразных минеральных ассоциациях – с оксидами, сульфатами, арсенатами, ванадатами, силикатами, галогенидами, боратами.

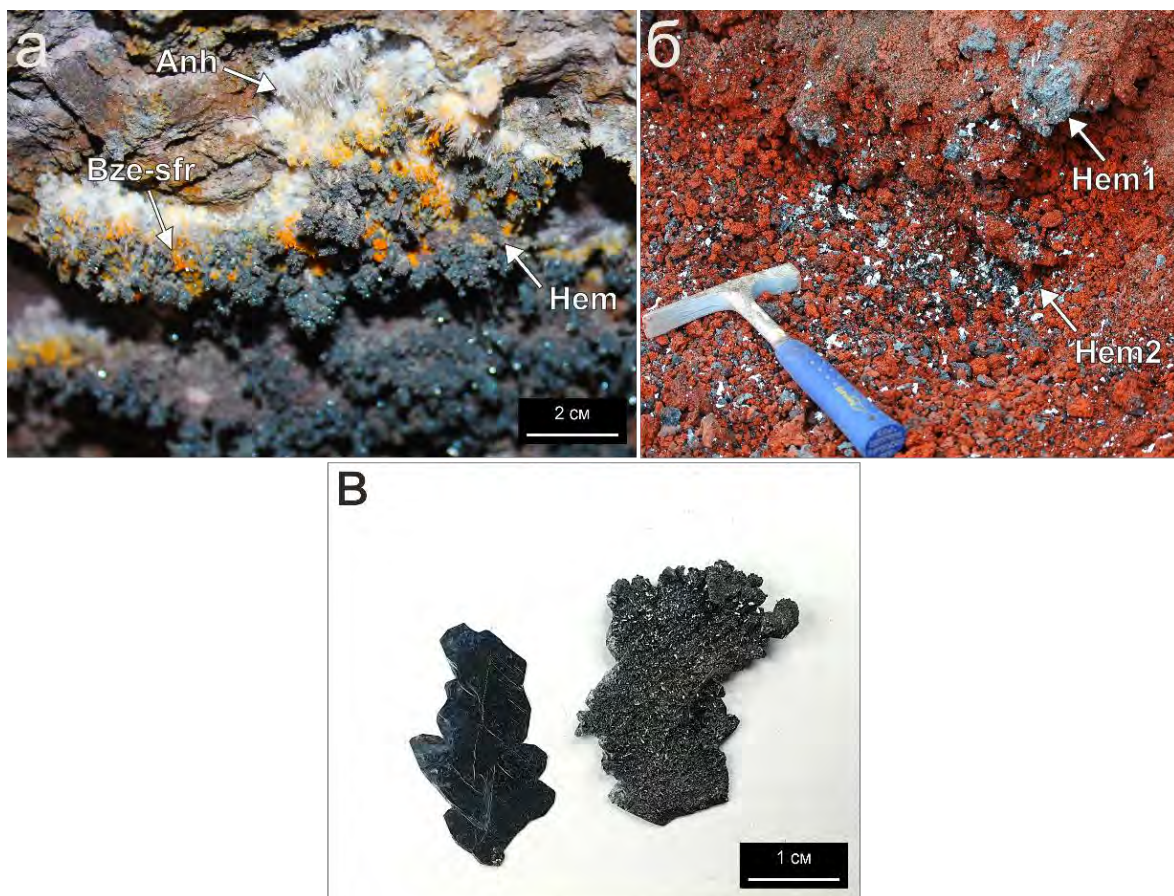


Рис. 3.2.1. Гематит из отложений толбачинских фумарол: а – фрагмент ангидритовой зоны фумаролы Арсенатная: корка, состоящая из ангидрита [Anh: здесь и далее использованы символы минеральных видов, предложенные в публикации (Warr, 2021)], минералов ряда берцелиит–шеферит (Bze-sfr) и гематита (Hem); б – три разновидности гематита из палеофумарол ЮФП Высоты 1004: тонкораспылённый гематит, придающий красный цвет базальтовому шлаку, массивные корки метасоматического (?) гематита голубовато-серо-стального цвета (Hem1) и тёмно-серые пластинчатые скелетные кристаллы эксгаляционного гематита (Hem2), белый минерал – гипс, фото В.М. Гекимянца; в – крупные пластинчатые кристаллы гематита из отложений палеофумарол ЮФП г. 1004 (левый) и ангидритовой зоны фумаролы Арсенатная (правый). Фото а и б – *in situ*.

Наиболее разнообразен во всех отношениях гематит в фумароле Арсенатная (рис. 3.2.2; рис. 3.2.3, а–ж), строение которой подробно описано в работах (Pekov et al., 2018a; Shchiralkina et al., 2020b). Здесь он встречается практически по всему вертикальному разрезу фумаролы. В верхних зонах (0.5–1.5 м от дневной поверхности) гематит развит относительно слабо, а глубже по разрезу, в более высокотемпературных зонах (вплоть до самой глубокой и горячей ангидритовой) его содержание в сублиматах значительно растёт.

В этих зонах он слагает массивные, иногда толстые (до 1–2 см) корки (рис. 3.2.1, а) и является одним из главных минералов инкrustаций. В Арсенатной гематит чаще всего встречается вместе с фумарольными арсенатами [йохиллеритом, кальцийохиллеритом $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, бадаловитом $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$, тилазитом $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$, свабитом $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$, урусовитом $\text{Cu}(\text{AlAsO}_5)$ и др.], оксидами (прежде всего, теноритом, касситеритом, псевдобрукитом и шпинелидами – магнезиоферритом, ганитом, шпинелью и более редкими медными шпинелидами: купрошпинелью CuFe_2O_4 и термаэрогенитом CuAl_2O_4), ангидритом, афтиталитом $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, сильвином, санидином, диопсидом, фторфлогопитом и др. (о главных минеральных ассоциациях подробнее см. в работах: Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020b).

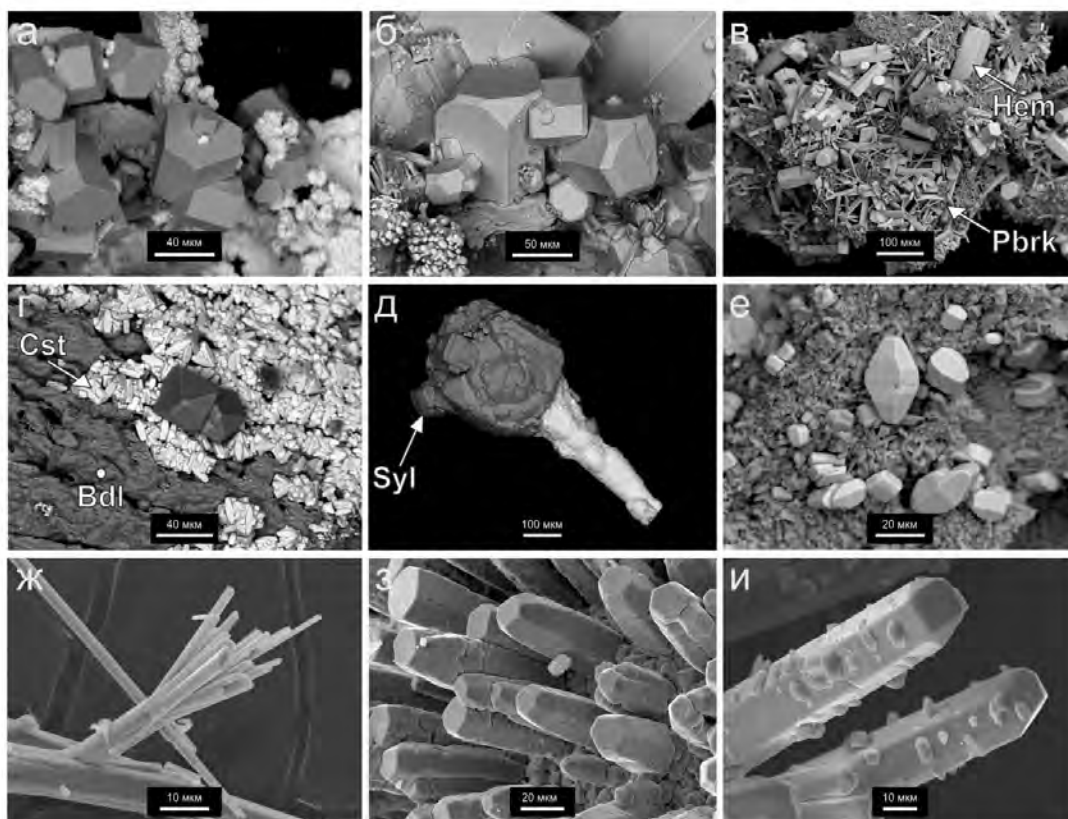


Рис. 3.2.2. Морфология кристаллов гематита из фумаролы Арсенатная: а – гладкогранные короткопризматические кристаллы гематита на касситерите (более светлый); б – сросток изометричных кристаллов со сложной огранкой; в – длиннопризматические кристаллы гематита с дощевидными кристаллами псевдобрукита (Pbrk) на санидиновой корке; г – псевдооктаэдрические кристаллы гематита на касситеритовой подложке (Cst) с бадаловитом (Bdl); д – блочный кристалл гематита, покрытый сильвином (Syl), нарастает на касситеритовую «ножку»; е – псевдоморфоза кристаллов гематита по псевдобрукиту на санидине; ж – расщеплённые игольчатые кристаллы гематита; з – длиннопризматические кристаллы гематита с пинакоидальной головкой; и – автоэпитаксия табличек гематита на длиннопризматических кристаллах. А–е – РЭМ-изображения в отражённых электронах; ж–и – во вторичных.

В этой фумароле гематит формирует очень разнообразные по морфологии кристаллы – от уплощенной и изометричной до игольчатой формы, и их сростки, иногда сложные. Наиболее характерны пластинчатые и таблитчатые кристаллы, образованные гранями пинакоида и двух ромбоэдров. Они слагают корки и разнообразные ажурные агрегаты, нарастающие как непосредственно на базальтовый шлак, измененный под действием фумарольного газа, так и на выделения других эксгальационных минералов – силикатов, арсенатов, ангидрита. Некоторые таблитчатые кристаллы гематита сдвойникованы по $\{10\bar{1}1\}$; крестообразные двойники прорастания характеризуются углом около 90° между субиндивидами. В т.н. полиминеральной зоне фумаролы встречаются наросты на касситерит гладкогранные короткопризматические кристаллы гематита размером до 0.05 мм, оформленные гексагональной призмой и пинакоидом (рис. 3.2.2, а). Иногда такие кристаллы имеют более сложную форму (рис. 3.2.2, б). Для гематита фумаролы Арсенатная характерны и длиннопризматические, столбчатые кристаллы (размером до 0.15 мм), вместе с псевдобрукитом нарастающие на санидиновые корки (рис. 3.2.2, в). Гематит также образует изометричные псевдооктаэдрические кристаллы, имеющие на самом деле ромбоэдрически-пинакоидальный габитус (рис. 3.2.2, г). Наблюдались псевдоморфозы гематита по кристаллам ромбического минерала, вероятнее всего, псевдобрукита (рис. 3.2.2, е). Иногда встречаются длиннопризматические до игольчатых кристаллы гематита размером до 0.1 мм, ограненные гексагональной призмой с пинакоидом (рис. 3.2.2, з) и/или ромбоэдрами (рис. 3.2.2, и). Изредка гематит представлен остроконечными игольчатыми кристаллами размером до 0.7 мм, ассоциирующими с теноритом и сильвином. Игольчатые кристаллы бывают расщеплены (рис. 3.2.2, ж). В целом, явление расщепления обычно для гематита из Арсенатной. Так, на рис. 3.2.2, д показаны сложные блочные кристаллы этого минерала с касситеритом и сильвином; встречены веерообразные неполно расщеплённые кристаллы (рис. 3.2.3, б), нарастающие на первичную гематит-касситеритовую корку. Кроме того, зафиксированы сферолиты гематита, иногда причудливой формы (рис. 3.2.3, а, г). На грань пинакоида $\{0001\}$ кристаллов гематита в таких сферолитах нередко эпитаксически нарастают гексагональные пластинки корунда (рис. 3.2.3, в). Для гематита характерны скелетные кристаллы, на которые нарастают касситерит, метатенардит, сильвин. Так, обнаружены одиночные рёберники с хорошо проявленными вициналями роста (рис. 3.2.3, д). Однако чаще гематит образует скелетные вершинные кристаллы (рис. 3.2.3, ж), иногда крупные (до 4 см), которые нарастают на бадаловит, сильвин, ангидрит. Необычны антискелетные шарообразные кристаллы с включениями касситерита, нарастающие на агрегат санидина (рис. 3.2.3, е).

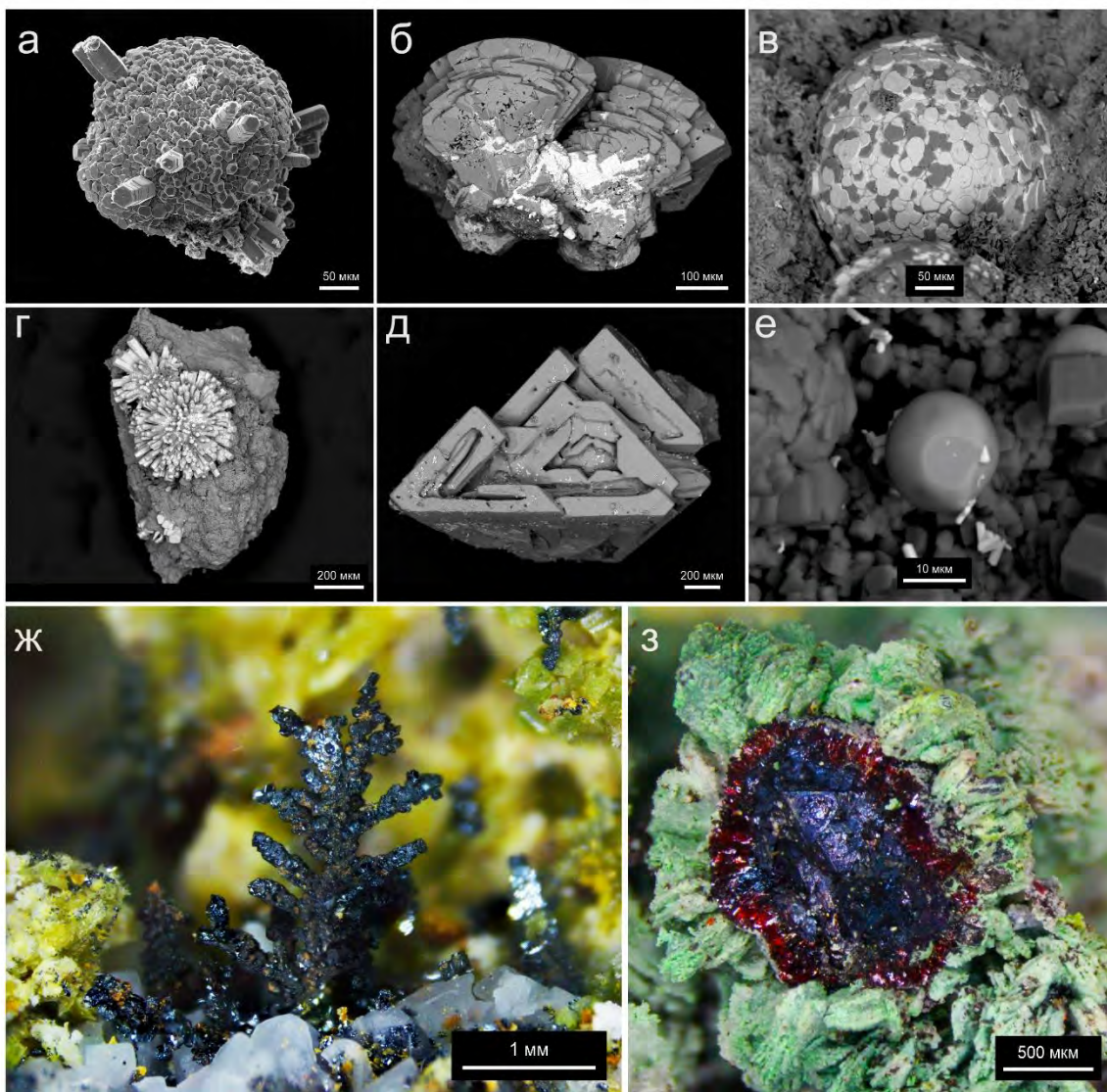


Рис. 3.2.3. Морфологические разновидности гематита из толбачинских фумарол: а – сферолит («морской ёж») с автоэпитаксией более позднего длиннопризматического гематита; б – веерообразно расщеплённые кристаллы с включениями касситерита (светлый); в – сферолит, эпитаксически обросший пластинками корунда (тёмно-серый); г – радиально-лучистый агрегат длиннопризматических кристаллов на сульфатной корке, д – рёберный скелетный кристалл; е – шаровидный антискелетный кристалл на санидине с касситеритом; ж – вершинный скелетный кристалл, з – покрытый зелёным атакамитом агрегат кроваво-красных чешуйчатых кристаллов (железная слюдка) на мартите (железно-чёрный). А – РЭМ-фото во вторичных электронах; б–е – в отражённых.

В фумароле Ядовитая гематит обычно нарастает непосредственно на базальтовый шлак и представлен изометричными и таблитчатыми кристаллами и их сростками, часто собранными в корки толщиной до 0.2 мм. Он находится в ассоциации с рутилом, трипугиитом FeSbO_4 , псевдобрукитом, ламмеритом $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ и сульфатами – лангбейнитом $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, пальмиеритом $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, паравульфитом $\text{K}_5\text{Na}_3\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$.

Минералы группы рутила являются по отношению к гематиту более поздними и образуют корки на нем.

В Главной Теноритовой гематит образует мелкокристаллические корки стально-серого цвета, сложенные таблитчатыми и изометричными кристаллами, реже встречается мартит. Гематит из отложений этой фумаролы ассоциирует чаще всего с теноритом, а также с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов [крашенинниковитом $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$, метатенардитом Na_2SO_4 , вантгоффитом $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$, лангбейнитом $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$], медными сульфатами, йохиллеритом $\text{NaMg}_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$, селлаитом и флюоритом. В безымянной фумароле гематит образует собственные мелкие кристаллы в ассоциации с мартитом, диопсидом и ангидритом на слабо изменённом базальтовом шлаке, а других минералов не обнаружено.

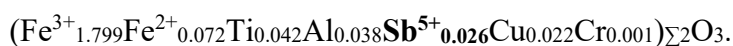
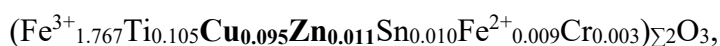
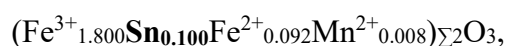
Морфология гематита из палеофумарол ЮФП горы 1004 заметно проще по сравнению с гематитом из отложений активных фумарол. Здесь отчётливо различаются две морфогенетические разновидности эксгальционного гематита (3.2.1, б): массивный, слагающий тонкозернистые корки на базальтовом шлаке, и более поздний, представленный крупными (до 4 см) вершинными скелетными кристаллами железо-чёрного цвета, обычно уплощенными. Массивные гематитовые корки образованы агрегатами мелких пластинчатых и таблитчатых кристаллов. Встречаются щётки пластинчатых кристаллов (до 0.1 мм) т.н. железной слюдки не вполне обычного для кристаллов гематита таких размеров вишнёво-красного цвета (3.2.3, з). В отложениях ЮФП гематит находится в ассоциации с теноритом, фторфлогопитом, фторапатитом, магнезиоферритом, купрошпинелью, франклинитом, шпинелью, корундом, цинкохромитом, магнезиохромитом и гипергенными атакамитом $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, хризokolлой, геаркутитом $\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, опалом, флюоритом.

Химический состав

В табл. 3.2.1–2 представлен химический состав гематита из отложений толбачинских фумарол, а именно даны анализы с максимальными содержаниями примесных компонентов, а также просто представительные анализы, демонстрирующие наиболее типичный состав этого минерала. Расчёт эмпирических формул гематита произведён на 3 атома О и сумму атомов металлов (ΣM), равную 2 атомам, а содержания (в атомах на формулу, далее – а.ф.) предположительно разновалентных железа и марганца вычислены по балансу зарядов. В случае необходимости двухвалентным сначала принимался весь Mn, а затем соответствующая часть Fe. Сурьма принята пятивалентной исходя из относительной близости ионного радиуса Sb^{5+} , но не Sb^{3+} , к Fe^{3+} (см. ниже). Поскольку коэффициенты в такой формуле малы, для них корректен расчёт с точностью до третьего десятичного знака.

В гематите из фумарол Толбачика в разных количествах присутствуют примесные Mg, Mn, Cu, Zn, Al, V, Cr, Ti, Sn и Sb; в минерале из отложений палеофумарол ЮФП горы 1004 примесь Zn не установлена. Также нередко образцы практически чистого гематита, по составу близкого к $Fe_{2.000}O_3$.

Если говорить о самой большой по количеству примеси в толбачинском фумарольном гематите, то это Ti: максимальное содержание ильменитового компонента $Fe^{2+}TiO_3$ зафиксировано в образцах из палеофумарол горы 1004 (табл. 1., ан. 3): до 10.1 мас. % TiO_2 , и при этом расчётное количество FeO составило 6.9 мас. %. Высоки концентрации примесей халькофильных элементов (табл. 3.2.1), прежде всего олова (до 9.2 мас. % SnO_2), меди (до 4.7 мас. % CuO), сурьмы (до 2.6 мас. % Sb_2O_5), в меньшей степени, цинка (до 0.5 мас. % ZnO). Эмпирические формулы разновидностей гематита с максимальными содержаниями халькофильных компонентов таковы (эти компоненты выделены жирным шрифтом):



В количествах 2–5 мас. % соответствующего оксида установлены примесные Mg, Mn^{3+} , Cr, Al, а содержание MnO достигает 1.1 мас. % (представления о разновалентном Mn здесь базируются только на данных расчета эмпирических формул с соблюдением зарядового баланса). Примесь ванадия незначительна: до 0.3 мас. % V_2O_5 .

По большей части исследованные кристаллы гематита химически однородны, однако те, что находятся в тесной ассоциации с касситеритом, зачастую характеризуются сложным внутренним строением (рис. 3.2.4, 3.2.5). В них проявляется концентрическая зональность (рис. 3.2.5, з, и), а иногда и ярко выраженная секториальность, отмечаются включения касситерита микронного размера – в виде ориентированных вростков (3.2.5, ж) или эмульсионной вкрапленности (Сандалов и др., 2019, 2023б). В таких зональных кристаллах установлены значительные вариации в содержании Sn в разных зонах (рис. 3.2.5). Также в гематите редко фиксируются тонкие (толщиной до 5 мкм) вростки-ламели шпинели и магнезиоферрита. Наблюдается и обратная картина: в кристаллах магнезиоферрита вдоль плоскостей (111) фиксируются ориентированные включения гематита до 5 мкм толщиной (см. гл. 3.4).

В некоторых зональных кристаллах гематита на срезах видны анатомические особенности, говорящие о сложной истории роста кристалла из газовой фазы. Так, на рис. 3.2.4 видно изменение габитуса таблитчатого кристалла от ромбоэдрического к призматически-пинакоидальному, а также вариации в распределении элементов-примесей

в этом кристалле. На начальном этапе его роста преобладали грани ромбоэдров, причем пирамиды нарастания главного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ были сильнее обогащены одновременно Sn и Mg относительно других пирамид роста. Далее рост ромбоэдрического кристалла (гематит I) прервался, а потом на него автоэпитаксически вырос гематит II с повышенными содержаниями Ti, Al, Cr и пониженными – Sn и Mg. После этого рост кристалла снова прервался, а затем продолжился гранями гексагональной призмы, в пирамидах нарастания которых проявлена ритмическая (осцилляторная) зональность по паре Sn + Mg (гематит III). В гематите III присутствуют включения медьсодержащего франклинита и касситерита. В конце процесса на кристалл выросла (вероятно, эпитаксически) тонкая корка касситерита. В целом, в зонах, богатых оловом, фиксируется повышенное содержание двухвалентных катионов (прежде всего Mg и Cu), а другие зоны обогащены Ti, Cr и Al при относительно низких содержаниях Sn, Mg, Cu (табл. 3.2.2, ан. 9–11; рис. 3.2.4).

Таблица 3.2.1. Химический состав гематита из толбачинских фумарол (анализы образцов с максимальными содержаниями примесных компонентов – выделены жирным шрифтом).

№ анализа/ образца	1*	2	3	4	5	6	7	8	9
	6360_01	O2021-31_01	ТН168_02	Тр-209_01	Н21-9_01	ТН174_02	ТН11_05	GS1_01	ТРТ_06
Массовые %									
MgO	4.31	2.10	0.42	-	-	-	-	-	-
MnO	0.39	1.08	0.57	-	-	-	-	0.34	-
FeO	-	0.98	6.90	0.41	0.03	0.09	0.08	4.03	3.21
CuO	-	-	0.98	4.71	-	-	0.66	-	1.06
ZnO	-	-	-	0.54	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.80	0.32	-	-	2.90	-	0.53	-	1.20
V ₂ O ₃	0.08	-	-	-	-	0.31	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.28	-	-	0.12	-	-	3.76	-	0.06
Mn ₂ O ₃	4.33	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	81.24	87.91	79.64	87.72	96.72	100.13	91.76	87.34	88.99
TiO ₂	8.98	3.79	10.13	5.22	-	0.10	0.75	-	2.09
SnO ₂	-	5.06	-	0.94	0.07	-	-	9.18	-
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	2.57
Сумма	100.41	101.24	98.64	99.66	99.72	100.63	97.54	100.89	99.18
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O									
Mg	0.162	0.082	0.017	-	-	-	-	-	-
Mn ²⁺	0.008	0.024	0.013	-	-	-	-	0.008	-
Fe ²⁺	-	0.022	0.154	0.009	0.001	0.002	0.002	0.092	0.072
Cu	-	-	0.020	0.095	-	-	0.014	-	0.022
Zn	-	-	-	0.011	-	-	-	-	-
Al	0.024	0.010	-	-	0.090	-	0.017	-	0.038
V	0.002	-	-	-	-	0.007	-	-	-
Cr	0.006	-	-	0.003	-	-	0.081	-	0.001
Mn ³⁺	0.083	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.544	1.735	1.594	1.767	1.909	1.989	1.872	1.800	1.799
Ti	0.171	0.075	0.203	0.105	-	0.002	0.015	-	0.042
Sn	-	0.053	-	0.010	0.001	-	-	0.100	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	0.026

*Ан. 1, 2, 4, 5, 7, 8 – фум. Арсенатная; ан. 3 и 6 – ЮФП горы 1004; ан. 9 – фум. Ядовитая. Здесь и далее значения ниже предела обнаружения отмечены “-”.

Таблица 3.2.2. Химический состав гематита из фумаролы Арсенатная: представительные анализы (1–8) и анализы зонального кристалла (9–11, см. рис. 3.2.5, а).

№ анализа/ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	5661_04	P2021-2_02	O2021-30_02	O2021-30_08	Th-206_01	GS7_01	T4711MO_05	TKH_01	H21-1_02	H21-1_03	H21-1_04
Массовые %											
MgO	1.70	-	-	-	0.71	-	0.69	0.69	0.52	-	0.60
MnO	-	-	-	-	-	-	-	0.24	-	-	-
FeO	-	-	0.12	-	-	1.03	1.06	1.57	0.15	1.82	1.43
CuO	2.26	1.88	0.81	0.66	0.28	-	-	-	0.46	-	-
ZnO	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	1.83	1.88	-	-	0.25	0.49	0.98	0.44	1.08	0.46	-
Cr ₂ O ₃	0.33	0.23	0.47	0.50	0.15	-	-	-	0.47	-	-
Mn ₂ O ₃	0.42	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	89.75	94.65	99.06	98.80	98.48	96.86	92.05	91.75	95.16	94.47	93.35
TiO ₂	4.70	1.76	-	-	-	-	0.20	-	1.43	-	-
SnO ₂	-	-	0.43	0.30	-	2.17	4.43	6.38	0.43	3.82	5.25
Sb ₂ O ₅	-	-	0.73	0.43	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	101.51	100.40	101.62	100.69	100.05	100.55	99.41	101.07	99.70	100.57	100.63
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O											
Mg	0.065	-	-	-	0.028	-	0.028	0.028	0.020	-	0.024
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-
Fe ²⁺	-	-	0.003	-	-	0.023	0.024	0.035	0.003	0.041	0.032
Cu	0.044	0.037	0.016	0.013	0.006	-	-	-	0.009	-	-
Zn	0.010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.055	0.058	-	-	0.008	0.015	0.031	0.014	0.034	0.015	-
Cr	0.007	0.005	0.010	0.010	0.003	-	-	-	0.010	-	-
Mn ³⁺	0.008	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.722	1.865	1.960	1.969	1.952	1.939	1.866	1.850	1.891	1.904	1.888
Ti	0.090	0.035	-	-	-	-	0.004	-	0.028	-	-
Sn	-	-	0.005	0.003	-	0.023	0.048	0.068	0.005	0.041	0.056
Sb ⁵⁺	-	-	0.007	0.004	-	-	-	-	-	-	-

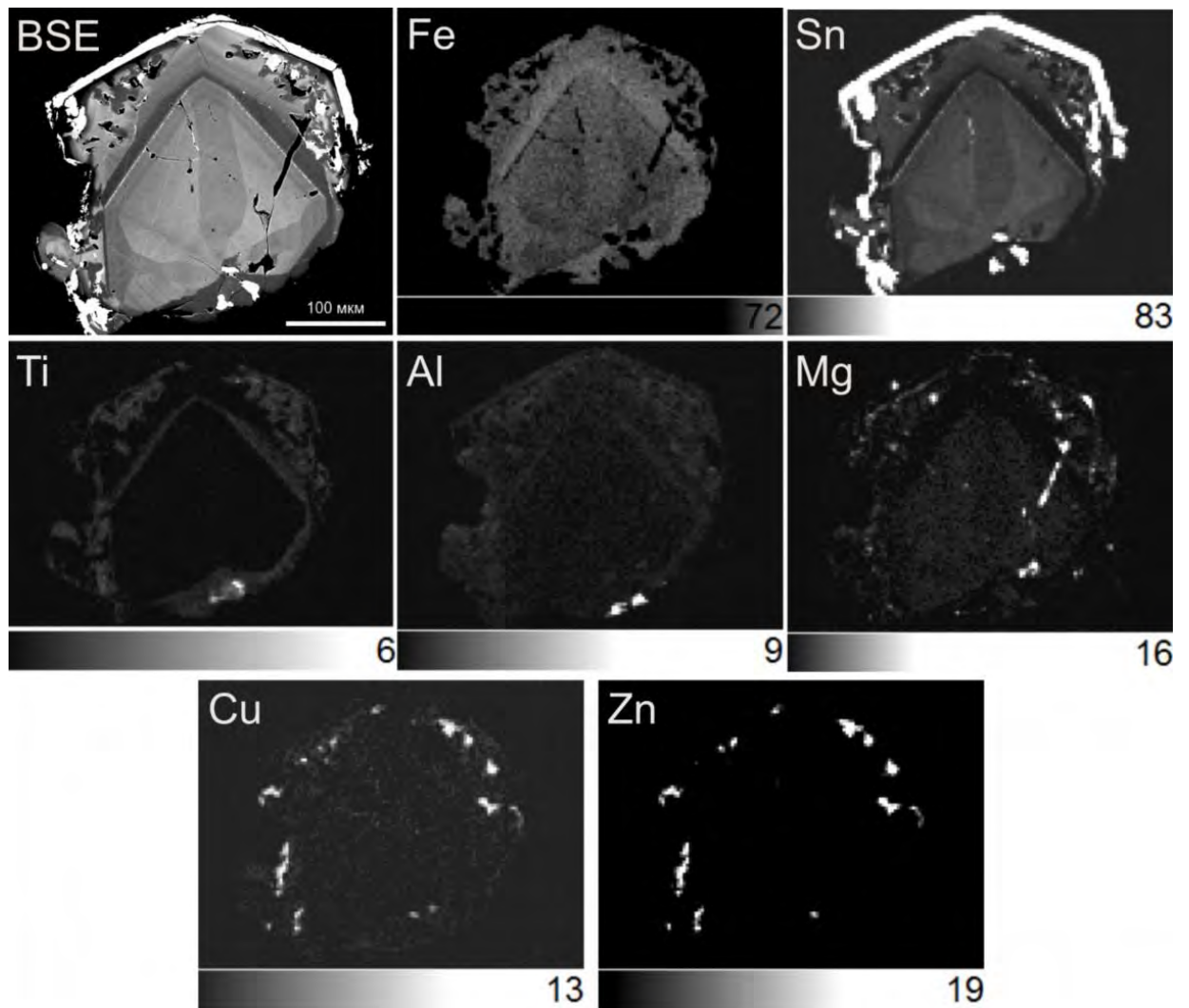


Рис. 3.2.4. РЭМ-изображение в отражённых электронах (BSE) и карты распределения элементов в покрытом касситеритовой коркой зональном кристалле гематита из отложений фумаролы Арсенатная; в гематите присутствуют включения медьсодержащего франклинита. Диапазон концентраций элементов дан в мас. % оксидов: Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CuO , ZnO . Цифрами отмечены максимальные концентрации каждого оксида, зафиксированные для данного полиминерального агрегата. Полированный срез.

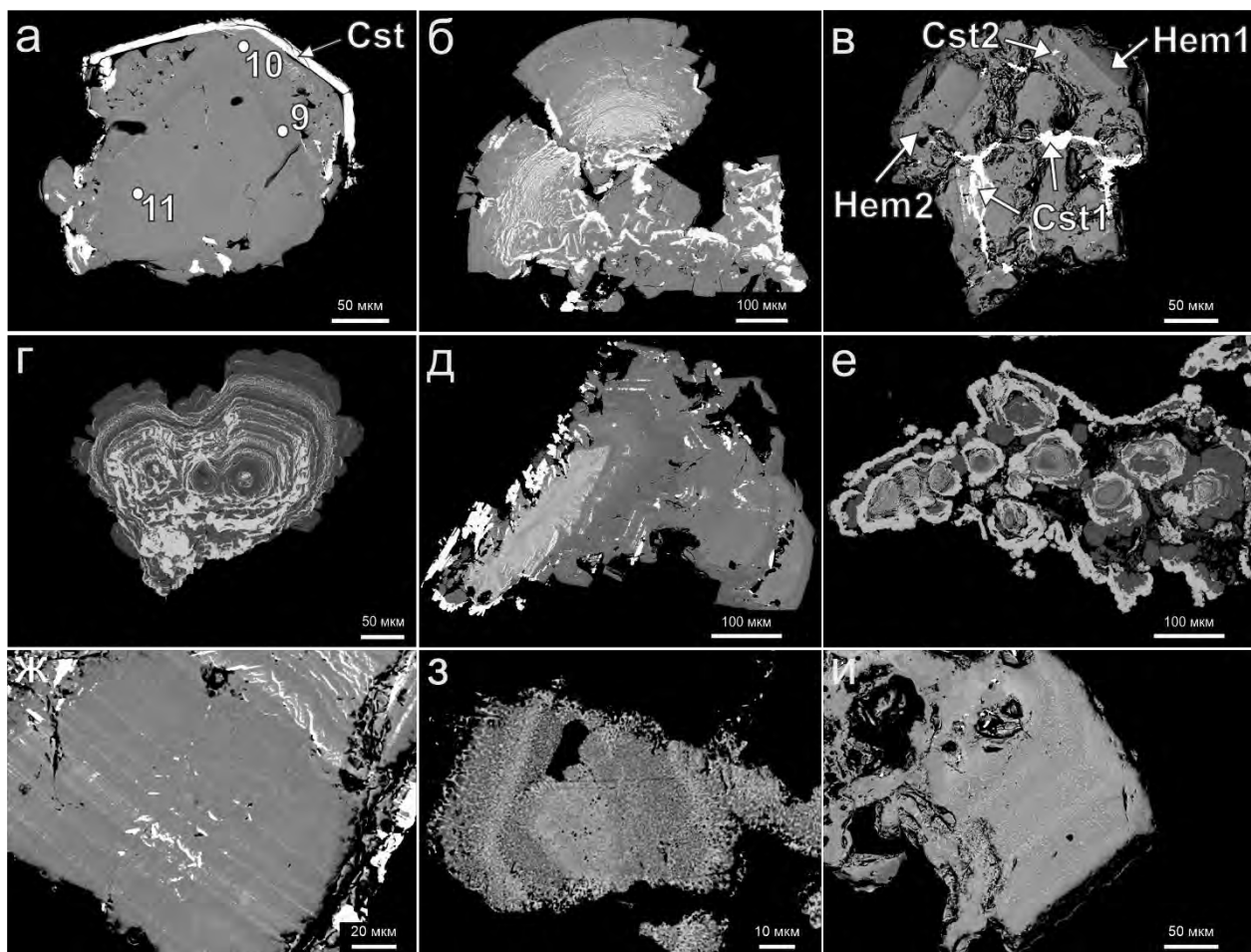


Рис. 3.2.5. Гематит (тёмный) с касситеритом (светлый) из отложений фумаролы Арсенатная: а – зональный кристалл гематита с касситеритовой коркой (Cst), цифрами обозначены номера анализов из табл. 3.2.2 (ан. 9–11); б – расщеплённые кристаллы гематита с тонкими включениями касситерита; в – концентрически-зональный кристалл гематита с касситеритом [зональность в кристалле гематита обусловлена разным содержанием олова: темная зона (Hem1) содержит меньше Sn, светлая зона (Hem2) им относительно обогащена, наблюдаются две морфогенетические разности касситерита: мелкие включения (Cass2) по зонам роста гематита и крупные обособления в кавернах и трещинах (Cass1)]; г – агрегат с ритмичным чередованием слоёв касситерита и гематита; д – срез скелетного кристалла гематита, в котором видны обособления касситерита по зонам роста; е – биминеральный агрегат, состоящий из ритмично чередующихся тонких корок касситерита и гематита; ж – ориентированные включения касситерита в кристалле гематита, видны обогащенные оловом тонкие зоны роста – серия параллельных светло-серых полосок на темном фоне не содержащего Sn гематита; з – концентрически-зональный кристалл гематита с обильными мелкими вростками касситерита; и – концентрически-зональный кристалл гематита с эмульсионной вкрапленностью касситерита. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Взаимоотношения гематита с другими фумарольными оксидами

Касситерит и гематит из отложений фумаролы Арсенатная

Тесная ассоциация гематита и касситерита распространена только в фумароле Арсенатная (в других толбачинских фумаролах касситерит не обнаружен), а именно в её достаточно высокотемпературных (но не самой высокотемпературной) зонах: в верхней части ангидритовой зоны и выше по разрезу, до полиминеральной зоны включительно (Rekov et al., 2018a). Эти два минерала образуют на изменённом базальтовом шлаке мелкокристаллические корки, в т.ч. совместные, в которых они хорошо различимы визуально – гематит стально-серый, а касситерит красно-оранжевый до желтого (см. гл. 3.3.).

Описание взаимоотношений гематита и касситерита из Арсенатной сделано автором довольно детально (Сандалов и др., 2019, 2020, 2023б). Касситерит нередко является более поздним минералом по отношению к гематиту, образуя на нем корки толщиной до нескольких десятков микрон (3.2.5., *е*; 3.2.6, *з*). Встречается и обратная ситуация, когда гематит нарастает на более ранние агрегаты касситерита (3.2.6, *а, в*). Например, встречаются изометричные кристаллы гематита, нарастающие на сростки радиально-лучистых агрегатов касситерита. Иногда эти два минерала образуют ритмично-полосчатые (в срезе) агрегаты, состоящие из тонких чередующихся корок (рис. 3.2.5, *з, е, ж*). Попадаются сложные по строению гематит-касситеритовые агрегаты, в которых отчётливо выделяется по нескольким поколениям этих двух минералов (рис. 3.2.5, *в*; 3.2.6, *б, в*). Касситерит нередко встречается в виде включений по зонам роста в кристаллах гематита (рис. 3.2.5, *д*).

Кроме того, касситерит образует псевдоморфозы по таблитчатым кристаллам гематита, как частичные (рис. 3.2.7, *а, б, д*), так и полные (рис. 3.2.7, *з*). Встречаются сложные случаи, когда касситерит замещает скелетные пластинчатые кристаллы гематита, а потом такая псевдоморфоза частично зарастает таблитчатым гематитом (рис. 3.2.6, *б*).

В Арсенатной также встречаются сложенные касситеритом и гематитом совместно псевдоморфозы по игольчатым кристаллам неустановленного минерала (3.2.7, *г, е*) – предположительно, оловосодержащего арсената, возможно, юргенсонита $K_2SnTiO_2(AsO_4)_2$.

В целом, взаимоотношения между фумарольными касситеритом и гематитом довольно сложные и от образца к образцу изменчивые.

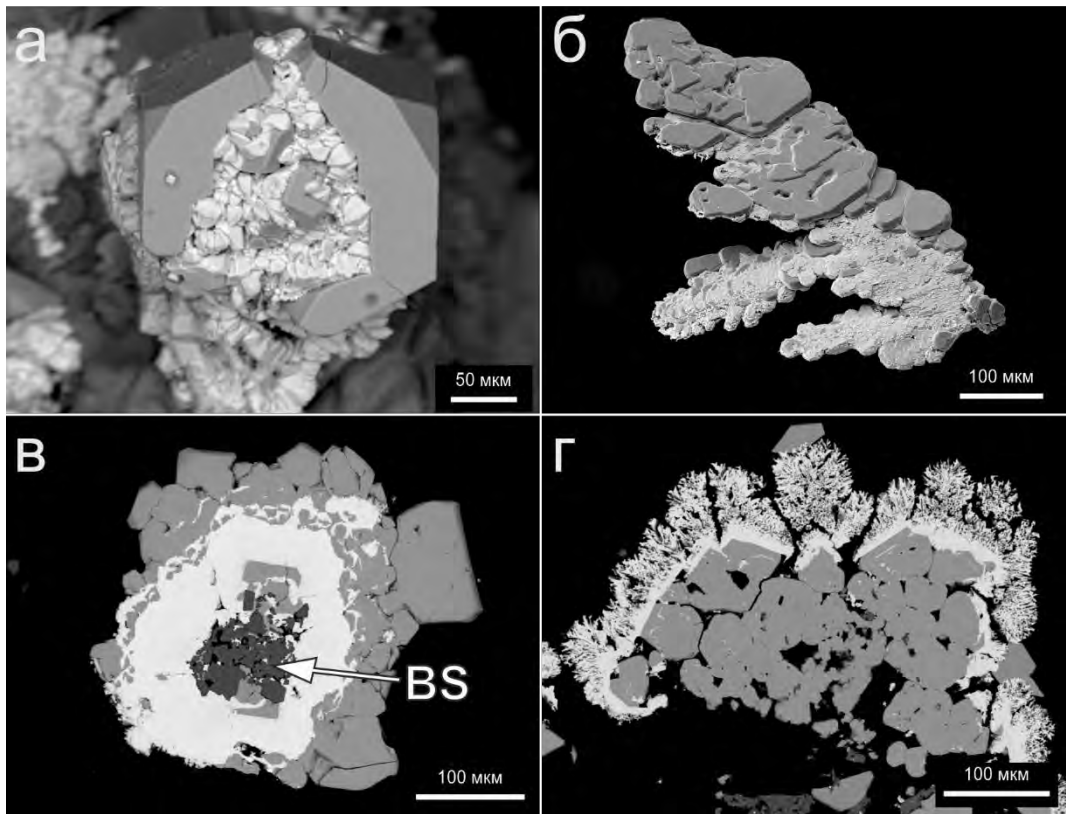


Рис. 3.2.6. Взаимоотношения гематита (тёмный) и касситерита (светлый) из отложений фумаролы Арсенатная: а – футляровидный гематит обрастает касситеритовый агрегат; б – пластинчатый агрегат гематита нарастает на псевдоморфозу касситерита по скелетному кристаллу-вершиннику более раннего гематита; в – гематит-касситеритовая корка нарастает на базальтовый шлак (BS); г – скелетные кристаллы касситерита обрастают агрегат гематитовых кристаллов. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

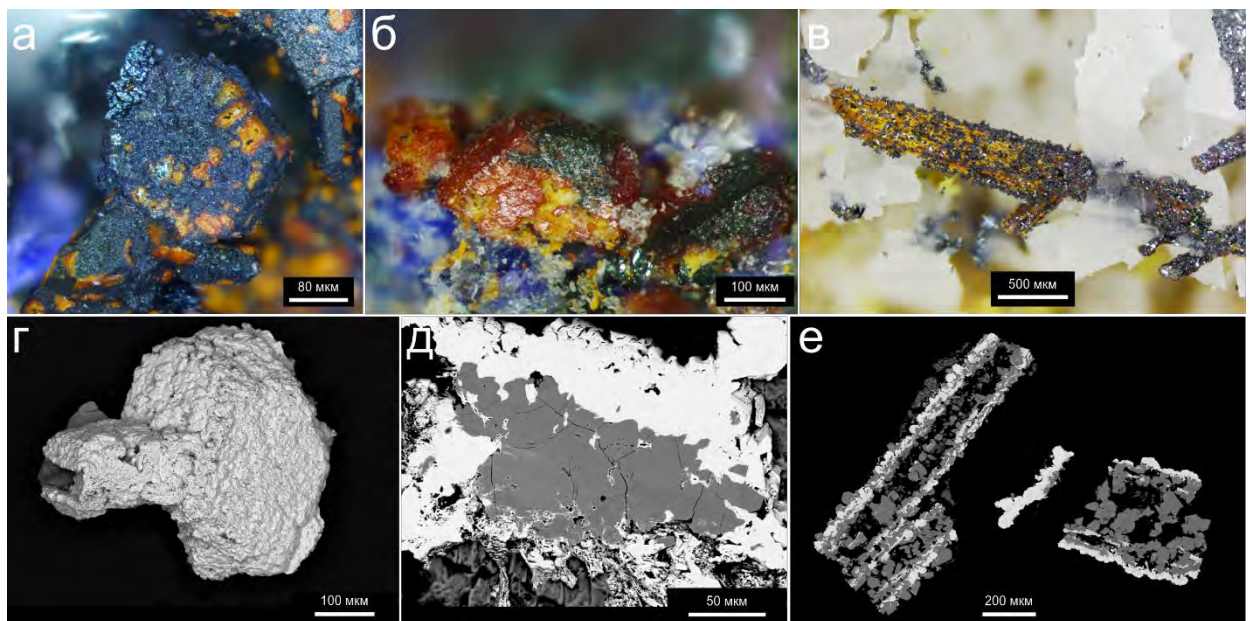


Рис. 3.2.7. Частичное (а, б, д) и полное (г) замещение гематита касситеритом, а также псевдоморфоза (в, е) этих двух минералов по неустановленному игольчатому, предположительно, оловосодержащему арсенату (см. текст). Белый минерал на фото в – сильвин. Г–е – РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Ориентированные нарастания других оксидных минералов на гематит

Нередки случаи эпитаксического нарастания касситерита на гематит (сагенитовый тип эпитаксии: рис. 3.2.8, *а–в*), причем иногда такие агрегаты (рис. 3.2.8, *а*) очень напоминают хорошо известные ориентированные нарастания изоструктурного касситериту рутила на гематит – эффектные рутиловые "звезды" из альпийских жил бразильского штата Баия. Эпитаксия касситерита на гематите в некоторых случаях осуществляется на уже готовых затравках – микровключениях касситерита, выходящих на поверхность гематита (рис. 3.2.8, *в*); так происходит формирование коротко- или длиннопризматических, иногда сдвойникованных кристаллов касситерита на поверхности кристалла гематита. Помимо касситерита, в фумаролах Толбачика отмечены изоструктурные ему рутил и трипугиит, которые также образуют эпитаксические нарастания сагенитового типа на гематите (рис. 3.2.8, *г, д*; Сандалов и др., 2020). Как правило, минералы группы рутила нарастают на гематит в виде коленчатых двойников и тройников длиннопризматических кристаллов.

Отмечена эпитаксия на гематите октаэдрических кристаллов фумарольных шпинелидов – магнезиоферрита, ганита и купрошпинели (рис. 3.2.8, *ж–и*).

В фумароле Арсенатная изредка отмечается эпитаксическое нарастание на гематит изоструктурного ему корунда, представленного пластинчатыми кристаллами размером до 0.02 мм (рис. 3.2.8, *е*). Корунд иногда обрастает и изометричные кристаллы гематита: такие взаимоотношения фумарольных корунда и гематита ранее не были отмечены (см. ниже).

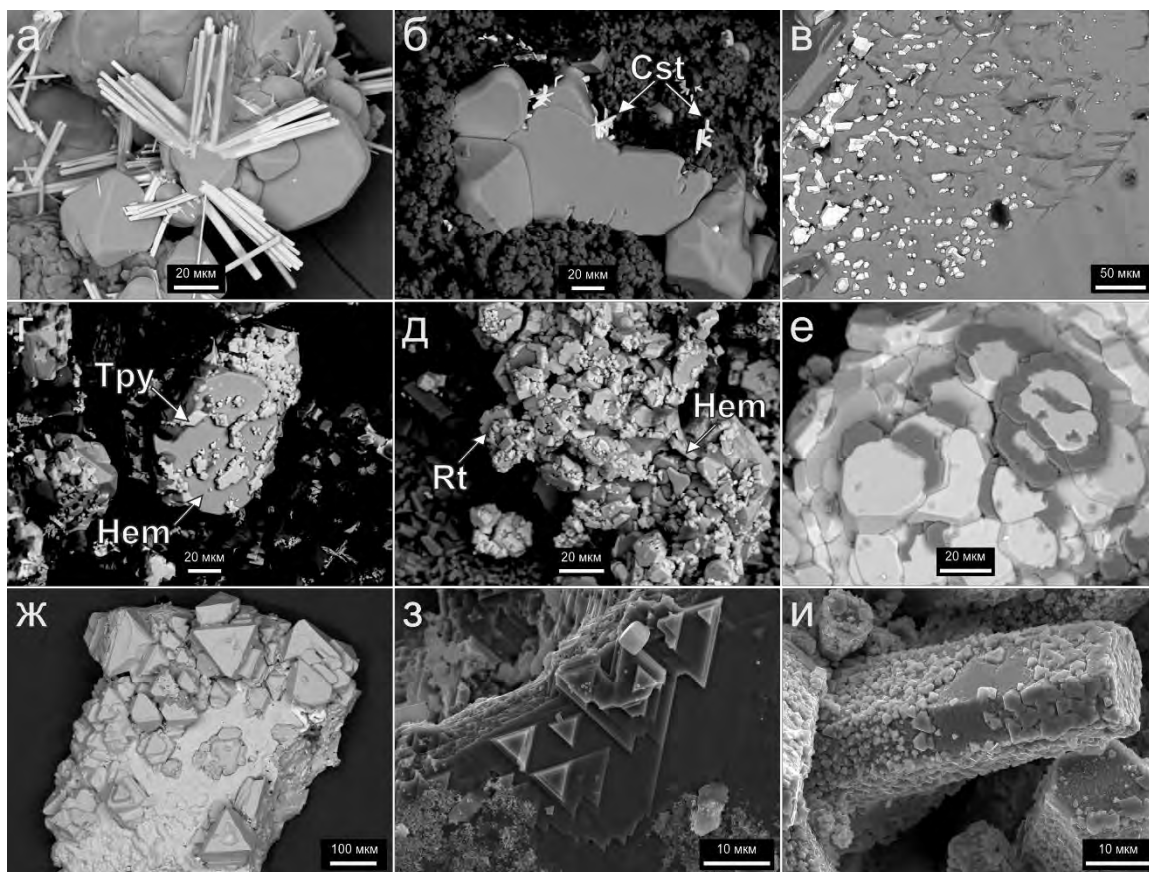


Рис. 3.2.8. Ориентированное нарастание касситерита (а–в) и других фумарольных оксидов на гематит. Сагенова решетка (а и б): тройниковый сросток игольчатых агрегатов касситерита (а) и колеччатые двойники касситерита (б) на гематите; в – ориентированное нарастание касситерита на включения касситерита ранней генерации на поверхности кристалла гематита; в – эпитактическое обрастание рутилом гематита; г – эпитакия трипугиита (Тру); д – эпитактическое обрастание рутилом гематита; е – эпитакия пластинчатого корунда (темные кристаллы) на агрегате таблитчатых кристаллов гематита; ж, з, и – эпитактическое нарастание октаэдров магнезиоферрита (ж), купрошпинели (з) и ганиита (и) на гематит. А–ж – РЭМ-изображения в отражённых электронах; з–и – во вторичных.

Мартит из отложений толбачинских фумарол

В отложениях фумарол Второго конуса (Главная Теноритовая и безымянная) и палеофумарол ЮФП горы 1004 обнаружены псевдоморфозы гематита (рис. 3.2.9–10) по хорошо огранённым октаэдрам (рис. 3.2.9, а). Они идентифицированы как мартит – псевдоморфоза гематита по магнетиту. Встречаются как одиночные октаэдры, так и их сростки. Наибольшее распространение мартит имеет в фумароле Главная Теноритовая, где псевдоморфозы размером до 5 мм (по ребру октаэдра) находятся зачастую в ассоциации с теноритом и ангидритом (рис. 3.2.9, б), селлаитом, реже с корундом, фторфлогопитом,

пальмиеритом, котуннитом $PbCl_2$. Мартит нередко покрыт тонкими корками ангидрита или расщеплёнными кристаллами тенорита, однако чаще всего на октаэдрах гематитового состава ориентированно нарастают таблитчатые до пластинчатых собственные кристаллы более позднего гематита (рис. 3.2.9, *в–е*). В Главной Теноритовой встречаются как мартитовые октаэдры, на которых такой "вторичный" гематит практически отсутствует, так и октаэдры, наоборот, заросшие плотной коркой из толстотаблитчатых сдвойникованных (рис. 3.2.9, *д–е*) кристаллов гематита – в этом случае октаэдрическая форма исходных кристаллов магнетита видна уже хуже. Внутреннее строение всех образцов мартита характеризуется решётчатыми структурами (рис. 3.2.9, *ж–и*), типичными для продуктов высокотемпературного окисления магнетита (Haggerty, 1991; Mücke, Cabral, 2005): гематит образует ламели, расположенные вдоль плоскостей (111) бывших кристаллов магнетита. На эти ориентированные ламели нередко автоэпитаксически нарастает вторичный гематит. В некоторых случаях агрегаты мартит покрыты массивной коркой (толщиной до 50 мкм) более позднего гематита (рис. 3.2.9, *з*).

Несколько октаэдров мартита размером до 1 мм обнаружены в безымянной fumarole (рис. 3.2.10, *а–г*), где они нарастают на изменённый базальтовый шлак в ассоциации с мелкокристаллическим гематитом и розовато-белым ангидритом. В мартите из этой fumarole фиксируются микронные ламели магнезиоферрита (рис. 3.2.10, *г*) с примесями Ni, Cu, Zn. На бывших гранях магнетитового октаэдра развит более поздний пластинчатый гематит, нередко сдвойникованных (3.2.10, *б*). В других активных fumarole Второго конуса (Ядовитой и Арсенатной) обнаружить мартит не удалось.

Мартит установлен не только в отложениях активных fumarole, но и в образцах из палеофумарол ЮФП г. 1004 (рис. 3.2.10, *д–е*), где он находится в ассоциации с теноритом и гипергенными атакамитом, хризоколлой и геарксутитом. На гранях замещенных гематитом октаэдров магнетита наблюдаются щётки железной слюдки (рис. 3.2.3, *з*), покрытые геарксутитом (рис. 3.2.10, *е*). На некоторых октаэдрах мартита отмечены присыпки очень мелких октаэдрических кристаллов франклинита, который присутствует и в виде включений в мартите (см. гл. 3.4). Эмпирическая формула такого франклинита $(Zn_{0.585}Cu^{2+}_{0.395}Mn^{2+}_{0.019}Fe^{3+}_{1.997}Mn^{3+}_{0.004})\Sigma_3O_{4.000}$.

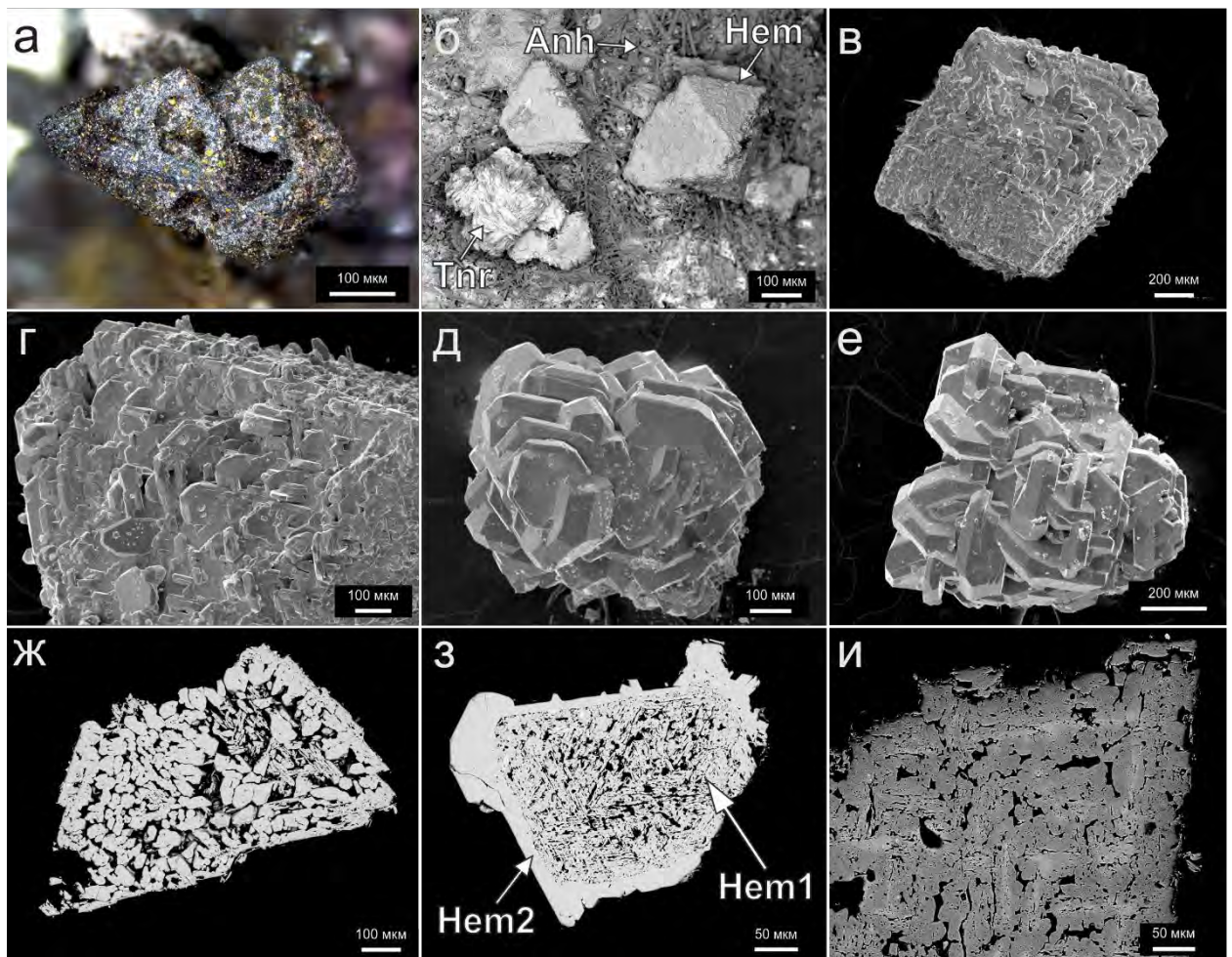


Рис. 3.2.9. Мартит из отложений фумаролы Главная Теноритовая: а – сросток октаэдров магнетита, полностью замещённых стально-серым гематитом; б – псевдоморфозы гематита по магнетиту в ассоциации с ангидритом (Anh) и теноритом (Tnr); в, г – эпитаксическое нарастание позднего пластинчатого гематита на мартит; д, е – сросток хорошо огранённых таблитчатых кристаллов гематита – конечная стадия замещения октаэдра магнетита гематитом; ж, з – полированные срезы мартита, состоящие из тонких кристаллографически ориентированных пластинок гематита (Hem1) и корки массивного гематита (Hem2); и – оловосодержащие зоны (более светлые) в мартите. Б–е – РЭМ-изображения во вторичных электронах; ж–и – в отражённых.

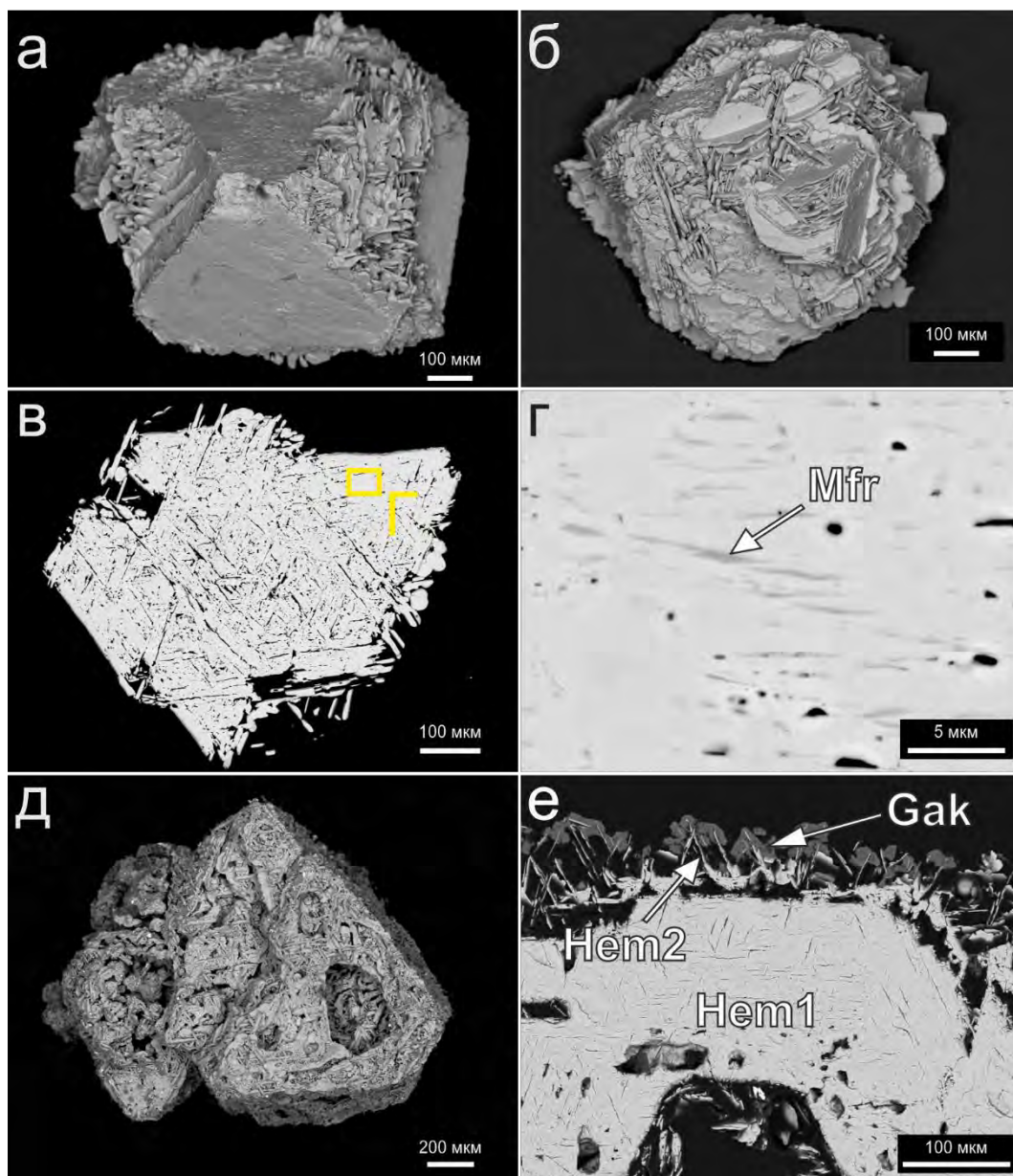


Рис. 3.2.10. Мартит из отложений безымянной фумаролы (а–г) и ЮФП г.1004 (д, е): а – мартит с более поздними ориентированными пластинчатыми кристаллами гематита; б – сдвойникованные кристаллы гематита, обрастающие мартит; в – срез мартитового агрегата с включениями (г) магнезиоферрита (Mfr); д – полые псевдоморфозы гематита по сростку октаэдров магнетита; е – пластинчатые кристаллы гематита (Hem2), покрытые геарксутитом (Gak), на мартите (Hem1). А, б, д – РЭМ-изображения во вторичных электронах; в, г, е – в отражённых.

Преобладающая часть образцов мартита из отложений толбачинских фумарол по химическому составу отвечает практически чистому Fe_2O_3 . В редких случаях в гематите, слагающем мартитовые псевдоморфозы, фиксируются примеси олова (до 4.9 мас. % SnO_2

0.05 а.ф. Sn; оловосодержащий мартит изображён на рис. 3.2.9, *и*) и алюминия (до 0.2 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01$ а.ф. Al).

Для того, чтобы надёжно установить фазовый состав толбачинских гематитовых псевдоморфоз по октаэдрическим кристаллам, были проведены термомагнитные исследования А.В. Латышевым. В результате этих экспериментов получены и интерпретированы автором кривые зависимости магнитной восприимчивости от температуры для изучаемых образцов из отложений фумарол Второго конуса (рис. 3.2.11). Для образцов из Главной Теноритовой (рис. 3.2.11, *1, 2, 4*) зафиксированы точки Нееля при $t \approx 675$ °С, что соответствует гематиту (здесь и далее использованы параметры из работы: Dunlop, Özdemir, 1997); а также точки Кюри магнетита при $t \approx 580$ °С. Также на рис. 3.2.11, *1* в режиме охлаждения при $t \approx 300$ – 250 °С произошло образование фазы, которую идентифицировать не удалось. Оценить количественно концентрацию магнетита в толбачинских образцах довольно сложно, однако учитывая сильный контраст в магнитных свойствах магнетита и гематита (величины МВ для первого на порядки больше, чем у второго: Thompson, Morton, 1979) и сравнивая полученные кривые с таковыми для образцов руд с известными соотношениями гематита и магнетита (Almqvist et al., 2019), можно предположить, что количество магнетита в исследованных образцах находится на уровне первых мас. %. В образце из безымянной фумаролы точка Кюри установлена при 430 °С, что соответствует титаномагнетиту, который определенно не является фумарольным и скорее всего происходит из базальта, загрязнившего пробу при её подготовке к исследованиям (здесь мартит был в тесных сростаниях с базальтовым шлаком, в котором титаномагнетит является аксессуаром). Также были сняты КР-спектры мартита из толбачинских фумарол (см. Приложение 3, *ПЗ-4*). Они полностью соответствуют таковым гематита, а полос, отвечающих маггемиту (в т.ч. характерной полосы при 720 см^{-1} : Gehring et al., 2009; Hiraga et al., 2021) или магнетиту, обнаружено не было.

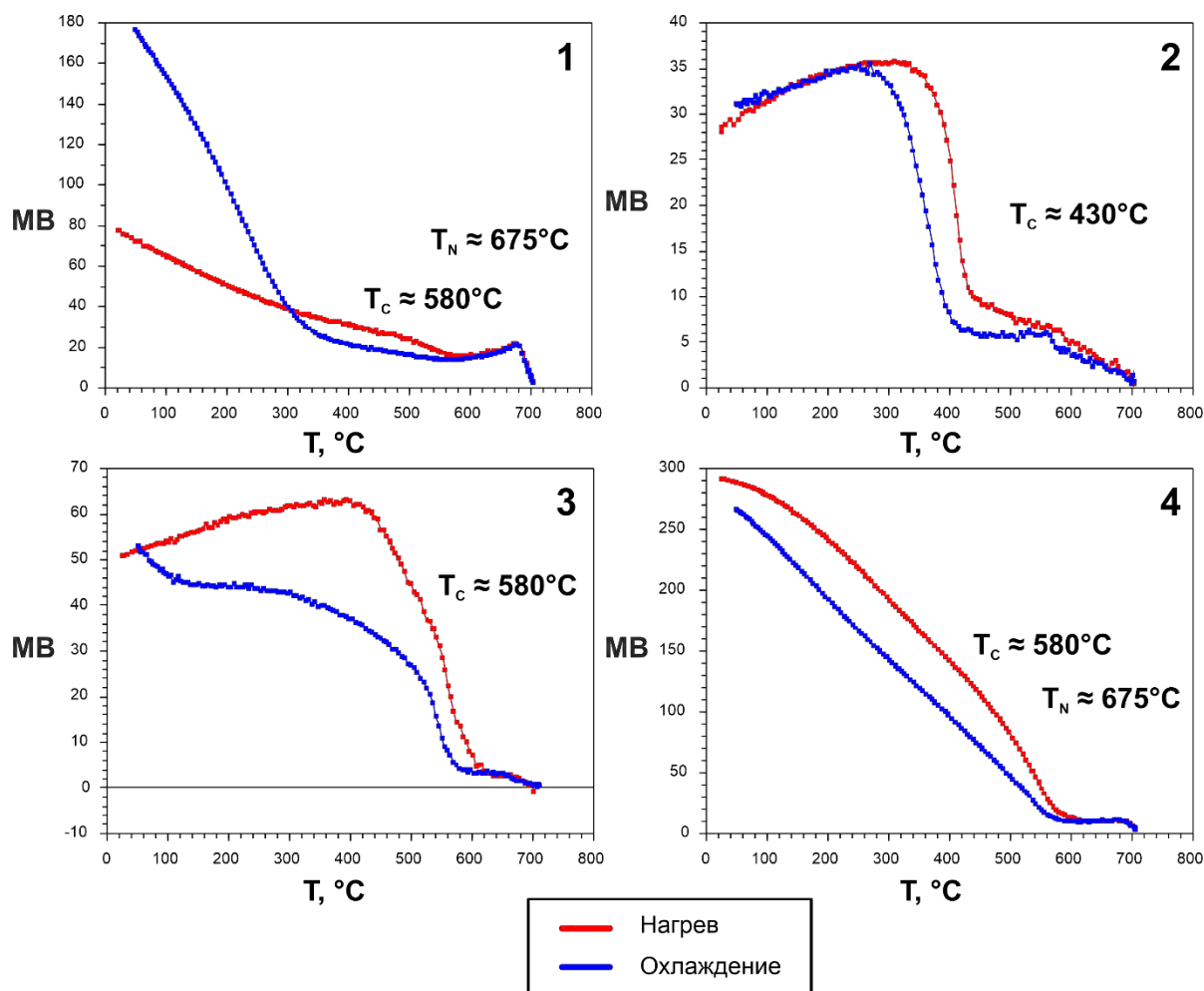


Рис. 3.2.11. Графики температурной зависимости магнитной восприимчивости (МВ) мартитсодержащих образцов из фумарол Второго конуса СП БТТИ. Фумарола Главная Теноритовая: 1 – образец Н2021-17 (рис. 3, в), 3 – образец Н2021-32, 4 – образец Н2021-37; 2 – образец Н2021-30 (безымянная фумарола). Отмечены зафиксированные точки Кюри (T_C) и Нееля (T_N).

Корунд в отложениях толбачинских фумарол

Этот минерал группы гематита установлен в небольшом количестве в отложениях активных фумарол Второго конуса СП БТТИ – Арсенатной и Ядовитой, а также в палеофумаролах ЮФП г. 1004. Находки корунда в Арсенатной приурочены к полиминеральной зоне (рис. 3.2.12–13: Сандалов и др., 2023б). Здесь он находится в ассоциации с содалитом, фторфлогопитом, гематитом, кальциолангбейнитом и чаще всего нарастает на сульфатную корку, состоящую из метатенардита и афтиталита. Этот корунд содержит (мас. %): 95.0 – Al_2O_3 , 4.3 – Fe_2O_3 , сумма – 99.3. Скорее всего, зафиксированная здесь примесь железа не принадлежит корунду и была захвачена при анализе из гематита, с которым корунд находится в тесной ассоциации (рис. 3.2.12, в, г).

Корунд в отложениях фумаролы Арсенатная образует расщеплённые сферокристаллы, таблитчатые, изометричные, пластинчатые кристаллы и их сростки (рис. 3.2.12). Встречаются компактные агрегаты пластинчатых кристаллов корунда на сульфатной корке, т.е. корунд является более поздним минералом по отношению к щелочным сульфатам. Также тонкие пластинки корунда нарастают на фумарольные силикаты (3.2.13, в-з). С гематитом взаимоотношения более сложные: иногда корунд эпитаксически нарастает на фумарольный гематит (рис. 3.2.12, в, з), но зафиксирована и обратная ситуация – гематит обрастает его сферические образования (рис. 3.2.13, а).

Немногочисленные находки корунда отмечены в палеофумаролах ЮФП г. 1004, где корунд образует скопления изометричных кристаллов размером до 15 мкм в ассоциации с шпинелью, фторапатитом, гематитом, теноритом, атакамитом.

Данные рентгеновской порошковой дифрактометрии указывают на присутствие в отложениях фумаролы Арсенатная корунда со следующими значениями параметров гексагональной элементарной ячейки: $a = 4.759$, $c = 13.008 \text{ \AA}$, $V = 255.2 \text{ \AA}^3$. Они хорошо согласуются с параметрами элементарной ячейки чистого корунда из работы (Estifanos et al., 1997; табл. 3.2.3).

Таблица 3.2.3. Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки корунда: 1 – (Estifanos et al., 1997), 2 – образец из фумаролы Арсенатная.

hkl	1		2	
	$d (\text{Å})$	$I (\%)$	$d (\text{Å})$	$I (\%)$
012	3.481	72	3.477	44
104	2.552	95	2.550	100
110	2.380	49	2.379	22
113	2.086	100	2.086	63
024	1.741	48	1.741	27
116	1.602	94	1.603	65
Параметры гексагональной элементарной ячейки	$a = 4.760 \text{ \AA}$ $c = 13.001 \text{ \AA}$ $V = 255.08 \text{ \AA}^3$		$a = 4.759(1) \text{ \AA}$ $c = 13.008(1) \text{ \AA}$ $V = 255.2(3) \text{ \AA}^3$	

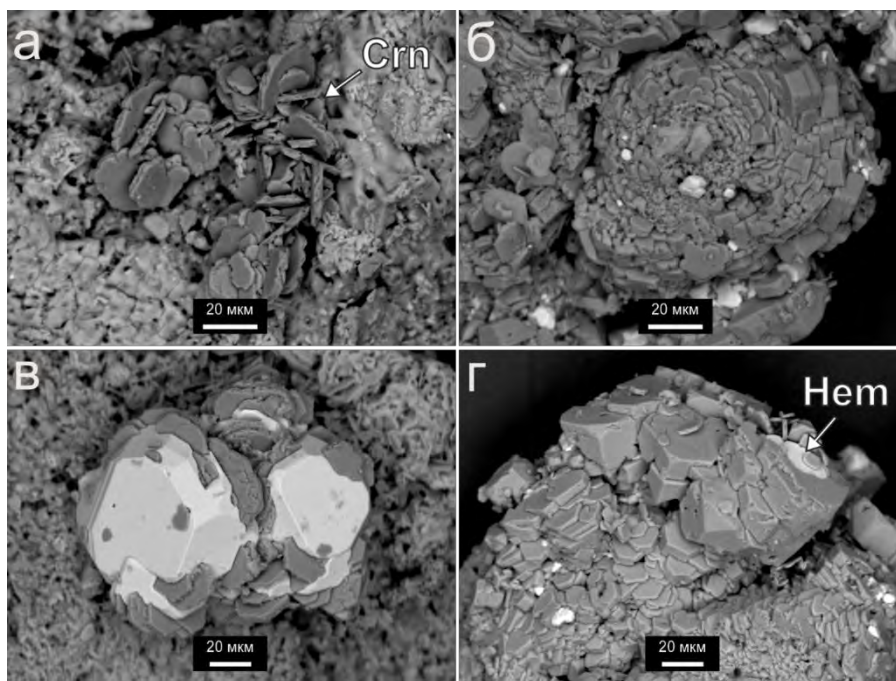


Рис. 3.2.12. Морфология корунда (Crn) из fumarолы Арсенатная: а – сrostки пластинчатых кристаллов на сульфатной корке; б – расщеплённый по типу розы кристалл; в – эпитаксия пластинок корунда на гематите; г – агрегат изометричных кристаллов, эпитаксически обрастающих гематит. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

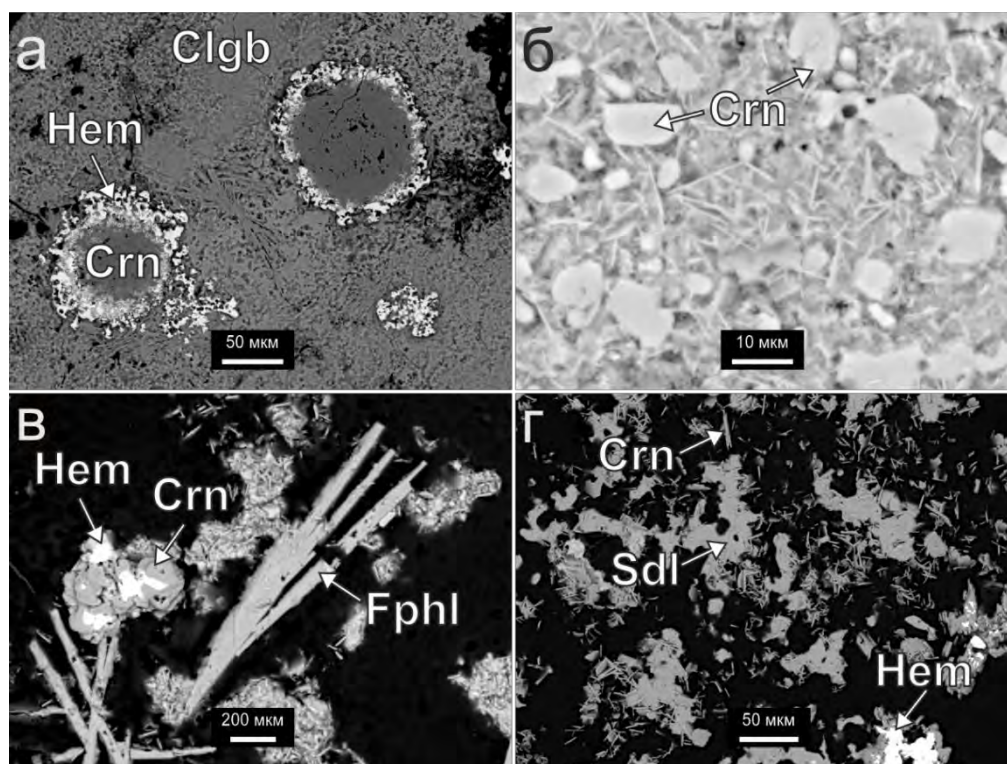


Рис. 3.2.13. Минеральные ассоциации корунда (Crn) из Арсенатной: а – сферические кристаллы корунда, обросшие гематитом, на кальциолангбейнитовой корке (Clgb); б – пластинчатые кристаллы корунда в сульфатной массе; в – корунд, замещающий гематит, в ассоциации со фторфлогопитом (Fphl); г – пластинки корунда, ассоциирующие с содалитом (Sdl) и гематитом. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

3.2.2 Обсуждение результатов

Гематит является самым распространённым оксидным минералом в фумаролах Толбачика. Он описывался или хотя бы отмечался в целом ряде работ (Серафимова, 1979; Серафимова и др., 1979; Набоко, Главатских, 1983, 1992; Серафимова, Ананьев, 1992; Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; и др.). Для толбачинского гематита была дана общая минералогическая характеристика, а также установлена его роль как главного концентратора Fe при фумарольном рудообразовании (Набоко, Главатских, 1983). Однако этот минерал здесь определенно заслуживал более детального изучения, чем это было сделано предшественниками. В данной работе представлены принципиально новые данные о фумарольном гематите, а в части химического состава удалось обнаружить такие особенности, которые являются новыми для этого минерала в целом.

Корунд в отложениях толбачинских фумарол встречается довольно редко. Так, этот минерал обнаружен в ассоциации с диморфным ему шпинелидом дельталюмитом (Пеков и др., 2019) в миндалинах проработанного газами базальтового шлака Западного лавового потока ТТИ 2012–2013 гг. Также находки пластинчатого корунда известны в фумаролах Третьего конуса СП БТТИ (Вергасова и др., 2022). В Арсенатной разнообразный по морфологии корунд встречен только в полиминеральной зоне, обычно в тесной ассоциации с гематитом. Наиболее интересна эпитаксия пластинчатых кристаллов корунда на гематите. Такие взаимоотношения между этими двумя минералами указывают на то, что гематит служил своего рода затравкой изоструктурному корунду, который осаждался на него из фумарольного газа.

Взаимоотношения гематита с другими фумарольными минералами

Гематит в одних случаях является более поздним, а в других более ранним по отношению к арсенатам (членам группы аллюодита, тилазиту, свабиту, ламмериту и др.), сульфатам (минералам групп афтиталита и лангбейнита, ангидриту и др.), силикатам (фторфлогопиту, санидину, диопсиду, форстериту и др.). По отношению к хлоридам K, Na, Si он является более ранним минералом.

Наиболее интересны взаимоотношения гематита с другими оксидными фумарольными минералами. Так, впервые установлена эпитаксия на фумарольном гематите магнезиоферрита, ганита и купрошпинели (рис. 3.2.8, ж–и). В фумарольном гематите встречаются ламели шпинели и магнезиоферрита, но отмечалась и обратная картина: гематит образует ориентированные вроски в магнезиоферрите. Эти образования, возможно, являются продуктами распада твердых растворов гематит–магнезиоферрит и гематит–шпинель. Ассоциации гематита и шпинелидов в толбачинских фумаролах являются высокотемпературными; по разным оценкам, температурный диапазон

образования минералов группы шпинели здесь варьирует от 600 до 1000 °С (Pekov et al., 2018b; Sharygin et al., 2018). Интересны взаимоотношения гематита с членами группы рутила – касситеритом, рутилом и трипугиитом: они эпитактически нарастают на фумарольный гематит, часто формируя сагенитовые решетки. Если такая эпитакия рутила на гематите хорошо известна на материале из многих геологических объектов других типов, то для касситерита и трипугиита это явление впервые установлено нами (Сандалов и др., 2020, 2023б).

Взаимоотношения гематита и касситерита в фумаролах Толбачика и генетически родственных объектах

Взаимоотношения касситерита и гематита в отложениях толбачинских фумарол впервые подробно описаны нами в работах, посвящённых минералам группы рутила (Сандалов и др., 2019, 2020) и гематиту (Сандалов и др., 2023б). Касситерит и гематит здесь часто встречаются вместе, и их взаимоотношения довольно сложны. Касситерит бывает более поздним минералом по отношению к гематиту, но иногда наблюдается и обратная картина. Нередко эти два минерала образуют ритмичные полосчатые агрегаты, что свидетельствует о последовательной кристаллизации гематитовых и касситеритовых корок из газовой фазы. Кроме того, касситерит находится в виде разнообразных по морфологии и ориентировке включений в гематите, что может указывать на распад твёрдого раствора (см. ниже), очевидно, существующего между этими двумя минералами при высоких температурах.

Установлены сильно расщеплённые кристаллы гематита, в которых зафиксированы многочисленные микровключения касситерита, захваченные во время быстрого роста из газовой фазы (рис. 3.2.5, б). Причиной расщепления, вероятно, является неравномерное вхождение примеси олова в разные сектора и зоны роста таких кристаллов гематита. В некоторых случаях включения касситерита прослеживаются до поверхности граней кристаллов гематита, и на эти включения как на затравки эпитактически нарастает касситерит более поздней генерации, образуя сагенитовые решётки (рис. 3.2.8, в). Нередко гематит и касситерит совместно формируют псевдоморфозы по игольчатым кристаллам, предположительно, юргенсонита $K_2SnTiO_2(AsO_4)_2$. Также впервые установлено как частичное, так и полное замещение кристаллов гематита касситеритом (рис. 3.2.7, а, б, г, д).

Срастания касситерита с гематитом были ранее известны и для фумарол, приуроченных к другим вулканам мира (Lufkin, 1976; Africano et al., 2002; Yazgan, 2015). Эта минеральная ассоциация является высокотемпературной и характерна для фумарол окислительного типа (см. гл. 5).

Состав примесей в гематите

Главной особенностью гематита, как и ряда других оксидов с Fe, Mg, Al, Ti в толбачинских фумаролах, является присутствие халькофильных элементов в значительных количествах (Pekov et al., 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020, 2022, 2023а, б). Для гематита это примеси Sn и Cu, реже Sb и, в существенно меньшем количестве, Zn. Также в толбачинском гематите отмечены примеси Ti, Fe²⁺, Mg, Mn, Cr, Al и V, которые являются типичными для этого минерала и из других геологических объектов (Минералы, 1965; Scullett-Dean et al., 2023).

Из примесных халькофильных элементов для толбачинского гематита наиболее характерно олово. Максимальное зафиксированное содержание SnO₂ в нем достигает 9.2 мас. %, что соответствует 0.10 а.ф. Sn (табл. 1, ан. 8). Стоит отметить, что в гематите из других геологических объектов такое высокое содержание олова неизвестно, да и в других природных оксидах железа существенная примесь Sn встречается крайне редко (Barkov et al., 2008; Wang et al., 2012; Verdugo-Ihl et al., 2017). В то же время, в лабораторных условиях синтезированы многочисленные твёрдые растворы, где олово входит в разные оксиды Fe (Barkov et al., 2008), в т.ч. богатая оловом фаза со структурой гематита (см. ссылки в работе: Barkov et al., 2008; а также: Gaudon et al., 2010; Ling et al., 2011, Liu et al., 2012, Bindu et al., 2016). В частности, были получены наночастицы твёрдого раствора α -Sn_xFe_{2-x}O₃, где величина x достигает 0.8 (Bindu et al., 2016). Вхождение такого большого количества Sn, по нашему мнению, скорее всего сопровождается восстановлением части железа до Fe²⁺, в соответствии со схемой замещений $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Кроме того, была изучена синтетическая система α -Fe₂O₃-SnO₂ в высокотемпературном интервале 1100–1400 °С в атмосфере воздуха; на полученной фазовой диаграмме (Raghavan, 2010) видно, что при температуре 1000 °С содержание олова в гематите не превышает 5 мас. % SnO₂, а при более низких температурах в равновесии сосуществуют не содержащий олова гематит и касситерит. В фумароле Арсенатная установлен кристалл гематита с ламелями касситерита рис. 3.2.14, что может быть интерпретировано как продукт распада высокотемпературного твёрдого раствора (Fe, Sn)_{2-x}O₃, где $x \approx 0.025$.

Первое описание оловосодержащего гематита из толбачинских фумарол дано в работе Е.К. Серафимовой и В.В. Ананьева (1992). Ее авторами выделено две разновидности гематита: оловосодержащие крупные пластинчатые кристаллы и мелкозернистые агрегаты без примеси Sn. Согласно этому сообщению, содержание олова в толбачинском гематите достигает 4.5 мас. % SnO₂, что в два раза меньше значения, зафиксированного в настоящей работе.

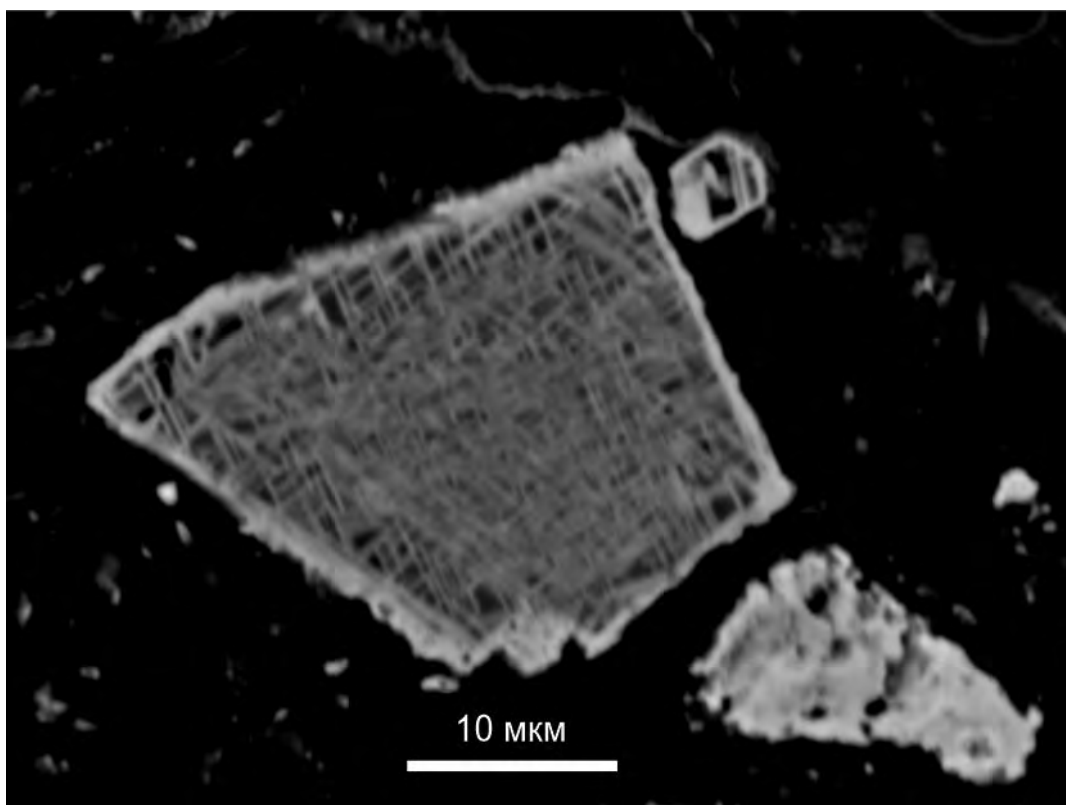


Рис. 3.2.14. Кристалл оловосодержащего гематит с ламелями – предполагаемыми структурами распада твердого раствора гематит-касситерит. Светлая решетка образована ламелями касситерита. Полированный срез, РЭМ-фото в отраженных электронах.

Оловосодержащий гематит отмечен и в фумаролах (палеофумаролах) других вулканов – в полостях миароловых риолитов Блэк Рэйндж в Нью-Мексико, США (Lufkin, 1976), и порфировых андезитов Анатолии в Турции (Yazgan, 2015): см. гл. 5. В обоих случаях гематит находится в ассоциации с касситеритом, однако полные химические составы минерала опубликованы не были, лишь для гематита из Блэк Рэйндж отмечено, что его пластинчатые кристаллы являются однородными по строению и содержат до 3 мас. % SnO_2 (Lufkin, 1976).

Вопрос о механизме вхождения олова в структуру гематита является дискуссионным. Наиболее подробно он разбирался для Sn-Al-содержащего гематита из россыпей Кэнэдиан Крик (Юкон, Канада: Barkov et al., 2008), в котором зафиксировано до 2.3 мас. % SnO_2 . Авторы данной работы придерживаются схемы замещений (№ 1) $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ (согласно Fabrichny et al., 1972; Widatallah et al., 2005), которая аналогична таковой для хорошо изученной системы гематит–ильменит: $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Кроме того, А.Ю. Барковым с соавторами (2008) допускалась вакансионная схема замещений $\text{Sn}^{4+} + [\text{vac}] \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (где [vac] – вакансия), однако её роль рассматривается как в значительной

степени подчинённая. Противоположная точка зрения на механизмы изоморфизма в гематите изложена в экспериментальных работах Ф. Бэрри с соавторами. Они полагают, что Sn^{4+} (а также Ti^{4+}) входит в структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по схеме только с участием катионных вакансий (№ 2) $3(\text{Sn},\text{Ti})^{4+} + [\text{vac}] \rightarrow 4\text{Fe}^{3+}$, а схема с Fe^{2+} (№ 1) не реализуется (Berry et al. 1997, 2000). В соответствии с этим предположением, а также учитывая сильно окислительный характер толбачинских фумарол, был произведён расчёт эмпирических формул для представительных анализов толбачинского гематита только на 3 атома О (табл. 3.2.4), с допущением, что железо и марганец в этом гематите полностью находятся в виде Fe^{3+} и Mn^{3+} . При таком расчёте формул количество катионных вакансий составит до 0.054 на формулу в титансодержащем гематите, а для оловосодержащей разновидности будет достигать 0.033 (табл. 3.2.4). Такие значения не представляются нереально высокими, и исключать возможность реализации этой схемы изоморфизма в толбачинском гематите нельзя.

Таким образом, для толбачинского фумарольного гематита возможны оба кристаллохимических механизма вхождения олова в структуру: как схема $\text{Sn}^{4+} + (\text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ (обобщённая схема по типу № 1), так и схема с участием катионных вакансий (№ 2) $3\text{Sn}^{4+} + [\text{vac}] \rightarrow 4\text{Fe}^{3+}$, которая, судя по тому, что богатые оловом образцы гематита обычно одновременно содержат немало Mg и/или Cu, реализуется в меньшей степени.

Автором изучены концентрическая осцилляторная зональность и секториальность кристаллов фумарольного гематита. Разные зоны и сектора роста иногда заметно различаются по составу, и в первую очередь по содержанию олова. В некоторых случаях отдельные зоны в кристаллах гематита обогащены не только Sn, но ещё Mg и/или Cu, в то время как другие зоны характеризуются более низкими содержаниями этих компонентов при повышенных концентрациях Ti, Cr и Al (табл. 3.2.2, ан. 9–11; рис. 3.2.4). Если говорить о секториальности, то оловом и магнием обогащаются пирамиды нарастания граней главного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$.

Ранее осцилляторная зональность кристаллов гематита, связанная с обогащением отдельных зон оловом, была отмечена лишь для минерала из россыпей Кэнэдиан Крик на Юконе (Barkov et al., 2008). По мнению авторов процитированной работы, она является следствием роста кристаллов гематита в открытой системе при диффузионном контроле. Столь ярко выраженное секториальное строение у кристаллов оловосодержащего гематита до настоящих исследований не отмечалось.

Медь – ещё один примесный элемент, характерный для толбачинского гематита, но совершенно нетипичный для этого минерала из других геологических формаций. Впервые значительная примесь меди установлена в гематите из базальтов Фарерских островов

(Атлантический океан), который характеризуется высоким содержанием не только Cu (до 5.5 мас. % CuO), но и других примесных компонентов: Ti (до 13.6 мас. % TiO₂), Mn (до 1.3 мас. % MnO) и Fe²⁺ (вычисленное по балансу зарядов количество – до 8.4 мас. % FeO: Jensen, 1985). Не исключено, что этот гематит сформировался при участии вулканического газа. В гематите из отложений толбачинских фумарол зафиксировано чуть меньшее содержание CuO – до 4.7 мас. % (= 0.10 а.ф. Cu; табл. 3.2.1, ан. 4). Медь как правило входит в толбачинский гематит по гетеровалентной схеме № 1 с участием (Sn, Ti)⁴⁺, и при этом схема Cu²⁺ + Sn⁴⁺ → 2Fe³⁺ является новой для гематита. Кроме того, медь замещает железо совместно с сурьмой по схеме (№ 3) Sb⁵⁺ + 2(Cu, Fe)²⁺ → 3Fe³⁺, которая также ранее не была известна для гематита. Схема замещений с участием M⁴⁺ = Sn, Ti является доминирующей. Изредка примеси Sn и Ti отсутствуют в медьсодержащем толбачинском гематите (табл. 3.2.2, ан. 3–5), и это дает основания полагать, что вхождение Cu²⁺ может осуществляться по-другому механизму, например, описанному для синтетического α-Fe₂O₃, "легированного" Cu, куда медь входит по схеме 3Cu²⁺ → 2Fe³⁺ + [vac], причем катионы Cu²⁺ занимают не только позиции Fe³⁺, но и пустую октаэдрическую позицию в структуре гематита, формируя кластер из трёх CuO₆-октаэдров (Zhang et al., 2019). Аналогичная схема вхождения Mg в структуру гематита, 3Mg²⁺ → 2Fe³⁺ + [vac], описана в работе (Berry et al., 2000).

Ещё один примесный двухвалентный халькофильный компонент – цинк – зафиксирован в толбачинском гематите в небольшом количестве: 0.5 мас. % ZnO (0.01 а.ф. Zn; табл. 3.2.1, ан. 4). Цинк – в целом нехарактерный примесный элемент для гематита. По экспериментальным данным, количество Zn в гематите не превышает 2.9 ат. %, тогда как, например, для Mg эта цифра достигает 6 ат. %. Вхождение цинка в структуру сопровождается образованием кислородных вакансий (Ayub et al., 2001).

Примесь сурьмы впервые зафиксирована для обсуждаемого минерала: в литературе не удалось найти сведений о Sb-содержащем гематите. В природной системе Fe-Sb-O известны два двойных оксида – трипугиит Fe³⁺Sb⁵⁺O₄ = (Fe³⁺_{0.5}Sb⁵⁺_{0.5})O₂ (Hussak, Prior, 1897; Berlepsch et al., 2003; Leverett et al., 2012) и шафарцикит Fe²⁺Sb³⁺₂O₄ (Krenner, 1921). Трипугиит зафиксирован нами в фумароле Ядовитая в тесной ассоциации с гематитом (Сандалов и др., 2020). Предположительно, в толбачинских фумаролах в высокоокислительной обстановке минералообразования (Pekov et al., 2018a) сурьма находится в минералах только в виде Sb⁵⁺. Кроме того, кристаллохимически вероятно вхождение именно Sb⁵⁺ в октаэдрическую позицию в структуре гематита по причине сходства с Fe³⁺ по радиусам ионов: Sb⁵⁺ = 0.60, Sb³⁺ = 0.76, Fe³⁺ = 0.645 Å (Shannon, 1976). Так, сурьма входит в гематит по гетеровалентной схеме № 3: Sb⁵⁺ + 2(Cu, Fe)²⁺ → 3Fe³⁺.

Содержание сурьмы в гематите из фумарол Толбачика заметно колеблется: до 0.7 мас. % Sb_2O_5 (0.01 а.ф. Sb) для гематита из Арсенатной (табл. 3.2.2, ан. 3) и до 2.6 мас. % Sb_2O_5 (0.03 а.ф. Sb) из Ядовитой (табл. 3.2.1, ан. 9). Значительное замещение трехвалентного железа пятивалентной сурьмой в октаэдрических позициях известно в целом ряде соединений; в минералах оно, в частности, описано у членов надгруппы алунита (Mills et al., 2014; Пеков и др., 2015). Для синтетической фазы со структурой гематита известно вхождение Sb по схеме $\text{Sb}^{5+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}$ (Annamalai et al., 2018), такой легированный сурьмой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой перспективный материал, который может быть использован в качестве фотоанода солнечных батарей (Annamalai et al., 2018; Rudatis et al., 2023).

Таким образом, обнаружены две новые химические разновидности гематита, в которых одновременно присутствуют в ощутимых количествах (целые мас. %) примеси Sn и Cu или же Sn, Cu и Sb. Учитывая обилие гематита в толбачинских фумаролах и высокое содержание Sn в нём, можно заключить, что для этого элемента он является здесь ведущим минералом-концентратором.

В толбачинском гематите также отмечены примеси хрома (до 3.8 мас. % $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.08$ а.ф. Cr), алюминия (до 2.9 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.09$ а.ф. Al) и ванадия (до 0.3 мас. % $\text{V}_2\text{O}_3 = 0.01$ а.ф. V). Примеси этих элементов нередки для гематита в целом, а соответствующие оксидные минералы (эсколаит, корунд и карелианит) кристаллизуются в структурном типе гематита. Известно, что эти четыре минерала образуют между собой серии твёрдых растворов, но пределы смесимости в этих сериях разные. При температуре 900 °C реализуется полный ряд между гематитом и эсколаитом, а вхождение корундового компонента в гематит ограничено лишь 16 мас. % (Минералы, 1965; Scullet-Dean et al., 2023). Пара алюмосодержащий гематит + железосодержащий корунд может быть использована в качестве геотермометра. Так, в исследованном В.В. Шарыгиным гематите из пирометаморфических пород Хатрурима (Израиль), сформировавшихся, как и толбачинский фумарольный минерал, при высоких температурах и низком давлении, установлено до 8.6 мас. % Al_2O_3 , до 1.5 мас. % Cr_2O_3 и 1.0 мас. % V_2O_3 (Sharygin, 2019).

В существенных количествах в толбачинском гематите присутствуют примеси Ti, Mn и Mg. В гематите из палеофумарол горы 1004 установлено наиболее высокое для наших объектов содержание ильменитового компонента – до 10.1 мас. % TiO_2 (0.20 а.ф. Ti) и 6.9 мас. % FeO (0.15 а.ф. Fe^{2+}). Примесь титана является довольно типичной для гематита из разных геологических формаций (т.н. титаногематит содержит до 11.3 мас. % TiO_2), а при температурах 700–900 °C между гематитом и ильменитом существует непрерывная серия твёрдых растворов (Минералы, 1965; Lindsley, 1991). Марганец в толбачинском гематите

предполагается по нашим расчетам разновалентным – в виде как Mn^{2+} , так и Mn^{3+} : до 1.1 мас. % MnO (0.02 а.ф. Mn^{2+}) и до 4.3 мас. % Mn_2O_3 (0.08 а.ф. Mn^{3+}). В гематите из других объектов, согласно литературным данным, отмечено до 17 мас. % Mn (Арденны, Бельгия: Минералы, 1965). Содержание MgO в толбачинском гематите достигает 4.3 мас. % (0.16 а.ф. Mg). Входят Ti , Mg и Mn^{2+} в толбачинский гематит в первую очередь в соответствии с обобщенной схемой замещений № 1: $M^{4+} + M^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$.

Мартит в отложениях толбачинских фумарол

Мартит впервые установлен для фумарол Толбачика – в отложениях палеофумарол ЮФП горы 1004 и в инкрустациях двух активных фумарол Второго конуса СП БТТИ, в т.ч. Главной Теноритовой. Стоит отметить, что в других фумаролах Второго конуса – Ядовитой и Арсенатной – мартит не обнаружен. Интенсивные процессы изменения базальта в ходе газового метасоматоза (Булах, 2023б), сложное строение минеральных инкрустаций, широкое развитие псевдоморфных замещений одних минералов другими в этих двух крупных фумаролах – всё это указывает на многостадийность процесса эксгаляционного минералообразования в них. Таким образом, не только магнетит, но и четкие псевдоморфозы по нему могли подвергнуться последующим сильным изменениям, и это может объяснить тот факт, что находки мартита сделаны лишь там, где фумарольное минералообразование характеризуется не таким интенсивным развитием. Толбачинский мартит представлен псевдоморфозами пластинчатого и таблитчатого гематита по октаэдрическими кристаллам магнетита, реликтами которого установлены в них в результате термомагнитных исследований. Других модификаций Fe_2O_3 , в т.ч. маггемита, типичной промежуточной фазы в ходе мартитизации, особенно низкотемпературной (Dunlop, Özdemir, 1997; Gehring et al., 2009), здесь установить не удалось. В гематите, образующим эти мартитовые псевдоморфозы, иногда фиксируются примеси Al и Sn , а также наблюдаются включения магнезиоферрита с примесями Ni , Cu , Zn и франклинита, содержащего примесные Cu и Mn . Предположительно, эти включения и примеси характеризуют особенности состава магнетита – протоминерала псевдоморфоз. Находки мартита и реликтов магнетита в нём имеют важное значение с точки зрения генетической минералогии для фумарол Толбачика: они важны для понимания процессов эволюции минералообразования в этих системах в части окислительно-восстановительного режима (см. гл. 5).

Таблица 3.2.4. Химический состав олово- и титансодержащего гематита из толбачинских фумарол: представительные анализы, формулы для которых рассчитаны по кислородному методу (см. Обсуждение результатов).

№ анализа/ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	ТН168_02	GS1_01	ТК-182_01	GS7_02	ТРТ_06	ТК-184_02	О2021-35_01	GS1_02	Т4711НМ_04	О2021-41_01
	Массовые %									
MgO	0.42	-	-	-	-	-	-	-	0.61	0.39
CuO	0.98	-	-	-	1.06	0.84	-	-	0.10	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	0.42	1.20	-	0.50	-	2.24	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0.06	-	-	-	0.08	-
Mn ₂ O ₃	0.63	0.38	-	-	-	-	-	0.38	-	-
Fe ₂ O ₃	87.31	91.82	91.91	92.70	92.55	90.28	93.45	93.90	90.10	94.44
TiO ₂	10.13	-	0.32	-	2.09	-	-	-	3.12	-
SnO ₂	-	9.18	6.99	6.82	-	8.03	6.15	5.80	2.48	7.08
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	2.57	-	-	-	-	-
Сумма	99.47	101.38	99.22	99.94	99.53	99.15	100.10	100.08	98.73	101.91
	Формульные коэффициенты, рассчитанные на 3 атома О									
Mg	0.016	-	-	-	-	-	-	-	0.024	0.015
Cu ²⁺	0.019	-	-	-	0.021	0.017	-	-	0.002	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	0.013	0.038	-	0.016	-	0.070	-
Cr ³⁺	-	-	-	-	0.001	-	-	-	0.002	-
Mn ³⁺	0.012	0.008	-	-	-	-	-	0.008	-	-
Fe ³⁺	1.701	1.861	1.890	1.888	1.849	1.871	1.896	1.909	1.793	1.890
Ti	0.197	-	0.007	-	0.042	-	-	-	0.062	-
Sn	-	0.099	0.076	0.074	-	0.088	0.066	0.062	0.026	0.075
Sb ⁵⁺	-	-	-	-	0.025	-	-	-	-	-
∑M	1.946	1.967	1.972	1.975	1.976	1.976	1.978	1.979	1.979	1.980
[vac]*	0.054	0.033	0.028	0.025	0.024	0.024	0.022	0.021	0.021	0.020

*Количество катионных вакансий. Значения ниже предела обнаружения отмечены “

3.3 Минералы группы рутила

3.3.1 Рутил, трипугиит и касситерит в отложениях активных фумарол Второго конуса СП БТТИ

Минеральные ассоциации и морфология рутила, трипугиита и касситерита в фумаролах Толбачика

Необычные по химическому составу рутил TiO_2 , трипугиит $(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})\text{O}_2$ и касситерит SnO_2 – изоструктурные члены группы рутила – установлены нами в отложениях активных фумарол Второго конуса СП БТТИ – Ядовитой и Арсенатной (Сандалов и др., 2019, 2020). Касситерит обнаружен только в Арсенатной, трипугиит найден лишь в Ядовитой, а рутил встречен в отложениях обеих фумарол. Наиболее интересной особенностью этих трех минералов в толбачинских фумаролах является то, что они формируют достаточно протяженную, хотя и неполную, систему твердых растворов, в которой можно выделить определенные изоморфные ряды. Стоит отметить, что толбачинские трипугиит, касситерит и обогащенный Sb и/или Sn рутил как правило визуально неразличимы: они морфологически в целом идентичны, обладают очень сильным жирным до алмазного блеском и обычно окрашены в желтый, оранжевый или медово-коричневый цвет разных оттенков.

Минералы ряда **рутил–трипугиит** в фумароле Ядовитая образуют прерывистые мелкокристаллические корочки лимонно-жёлтого (рис. 3.3.1, *a*), густо-жёлтого или оранжевого цвета с алмазным блеском, нарастающие чаще всего на гематитовые корки (рис. 3.3.2, *b*) толщиной до 0.15 мм, покрывающие базальтовый шлак. На гематит вместе с рутилом и трипугиитом нарастают ламмерит $\text{Cu}_3[\text{AsO}_4]_2$, образующий зелёные полупрозрачные кристаллы размером до 1 мм и их сростки, и бесцветный до бледно-кремового лангбейнит $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. Также в состав этой ассоциации входят санидин (в т.ч. As-содержащий), тенорит, ламмерит- β $\text{Cu}_3[\text{AsO}_4]_2$, арсенаты ряда брадачекит $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ – цинкобрадачекит $\text{NaZn}_2\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)_3$, различные ванадаты меди – лионсит $\text{Cu}_2^{+3}\text{Fe}^{+4}(\text{VO}_4)_6$, псевдолионсит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, макбёрнейит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, борисенкоит $\text{Cu}_3[(\text{V},\text{As})\text{O}_4]_2$, староваит $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$, сульфаты – пийпит $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}$, алюмоключевскит $\text{K}_3\text{CuAlO}_2(\text{SO}_4)_4$, кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, афтиталит $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, пальмиерит $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 3.3.2, *в*), а также купромолибдит $\text{Cu}^{2+}_3\text{O}(\text{Mo}^{6+}\text{O}_4)_2$ и псевдобрукит.

В полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная мелкокристаллические рутиловые корки жёлтого, жёлто-оранжевого, ярко-оранжевого или медово-коричневого цвета с сильным блеском покрывают базальтовый шлак, занимая площадь до 6 см^2 . На них местами нарастают одиночные таблитчатые кристаллы гематита, а чаще – агрегаты чёрных пластинчатых кристаллов тенорита (до 4 мм) и игольчатых фиолетовых кристаллов

йохиллерита $\text{Na}(\text{Mg,Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ (до 2 мм). В некоторых образцах рутил зафиксирован в тесных срастаниях с тилазитом $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ или же находится в ассоциации с богатыми медью шпинелидами – членами ряда термоаэрогенит CuAl_2O_4 – ганит ZnAl_2O_4 (Pekov et al., 2018b; гл. 3.4). Из других ассоциирующих с таким рутилом минералов встречаются: лангбейнит, кальциолангбейнит, метатенардит, афтиталит, санидин, касситерит, псевдобрукит, никенихит $\text{Na}(\square, \text{Cu})(\square, \text{Ca})(\text{Mg, Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_3$, ламмерит, эриклаксманит $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$. В других участках наблюдается тонкоигольчатый рутил, ассоциирующий с гематитом (рис. 3.3.2, а), бадаловитом $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$, ахиروفанитом $(\text{K, Na})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti, Al, Mg})_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_5$, кальцийохиллеритом $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, йохиллеритом, никенихитом, хреновитом $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_3$, пансеритом $\text{K}_3\text{Na}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6(\text{AsO}_4)_8$, озероваитом $\text{Na}_2\text{KAl}_3(\text{AsO}_4)_4$, тилазитом, свабитом, санидином, ангидритом, афтиталитом, касситеритом и псевдобрукитом (рис. 3.3.2, з).

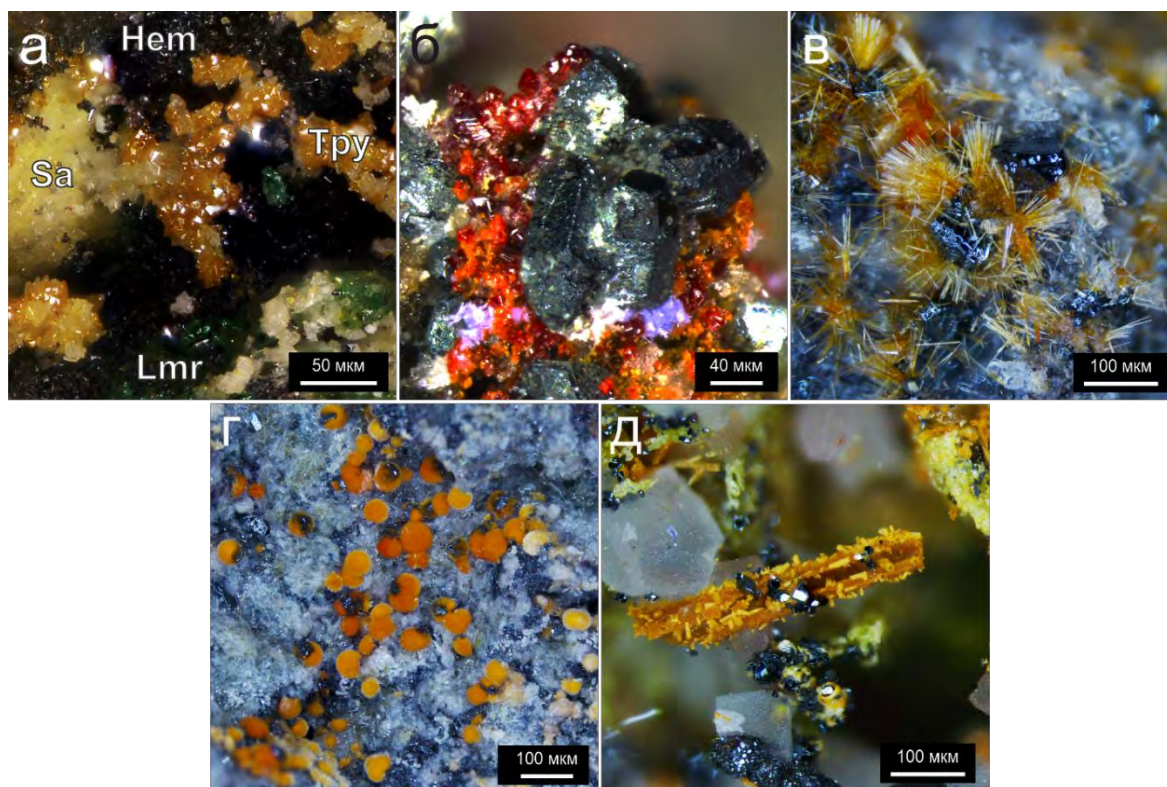


Рис. 3.3.1. Минералы группы рутила в отложениях fumarол Ядовитая (а) и Арсенатная (б–д): а – минералы ряда трипугнит-рутил (Тру), нарастающие на гематит (Нем), в ассоциации с ламмеритом (Lmr) и санидином (Sa); б – рубиново-красные кристаллы касситерита на бочонковидных кристаллах гематита; в – игольчатые агрегаты соломенно-жёлтого касситерита, нарастающие на гематит; г – радиально-лучистые обособленные агрегаты касситерита на гематит-афтиталитовой корке; д – псевдоморфоза касситерита по неустановленному игольчатому минералу, белый минерал – сиввин, черный – гематит.

Обогащенные оловом и теллуром разновидности рутила (см. Химический состав) находятся в несколько иных ассоциациях. Наиболее богатый оловом рутил и переходный к нему по составу высокотитанистый касситерит встречаются вместе с As-содержащими калиевыми полевыми шпатами ряда санидин–филатовит (Shchipalkina et al., 2019), бадаловитом, катиарситом $\text{KTiO}(\text{AsO}_4)$, юрмаринитом $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$, панснеритом, озероваитом, гематитом, касситеритом и афтиталитом. В тесной ассоциации с Te-содержащим рутилом находятся (рис. 3.3.3, б) обогащенный As санидин, арсмирандит $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$, касситерит, брадачекит, бадаловит, тенорит, афтиталит и сильвин.

В Арсенатной рутил иногда развивается за счет Ti-содержащих арсенатов. Вместе с арсенатротитанитом $[\text{NaTiO}(\text{AsO}_4)]$ (Рекон et al., 2019) он замещает досковидные кристаллы неустановленного минерала, предположительно, ахирофанита или же катиарсита, а также находится рядом с такими псевдоморфозами в виде ажурных агрегатов соломенно-желтых до почти бесцветных волосовидных кристаллов. С рутилом здесь ассоциируют сильвин, галит, тенорит, касситерит, арсмирандит, леманнит $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$, брадачекит, йохиллерит.

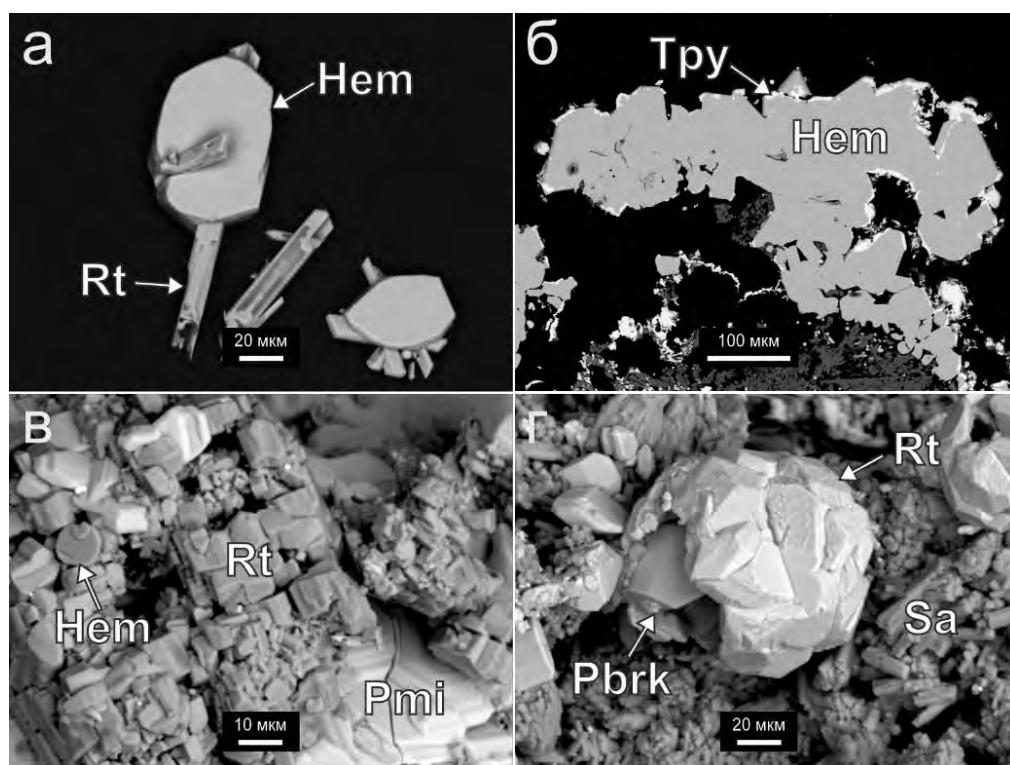


Рис. 3.3.2. Рутил и трипугит (б) из отложений активных фумарол Второго конуса СП БТТИ: а – полые иглы рутила (Rt), на которые нарастает гематит (Hem), фумарола Арсенатная; б – тонкая трипугитовая (Тру) корка, обрастающая гематит, фумарола Ядовитая; в – агрегат кристаллов рутила, нарастающих на кристаллы пальмиерита (Pmi) с одиночными таблитчатыми кристаллами гематита, фумарола Ядовитая; г – сросток

кристаллов рутила на санидине (Sa) и псевдобруките (Psb), фумарола Арсенатная. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

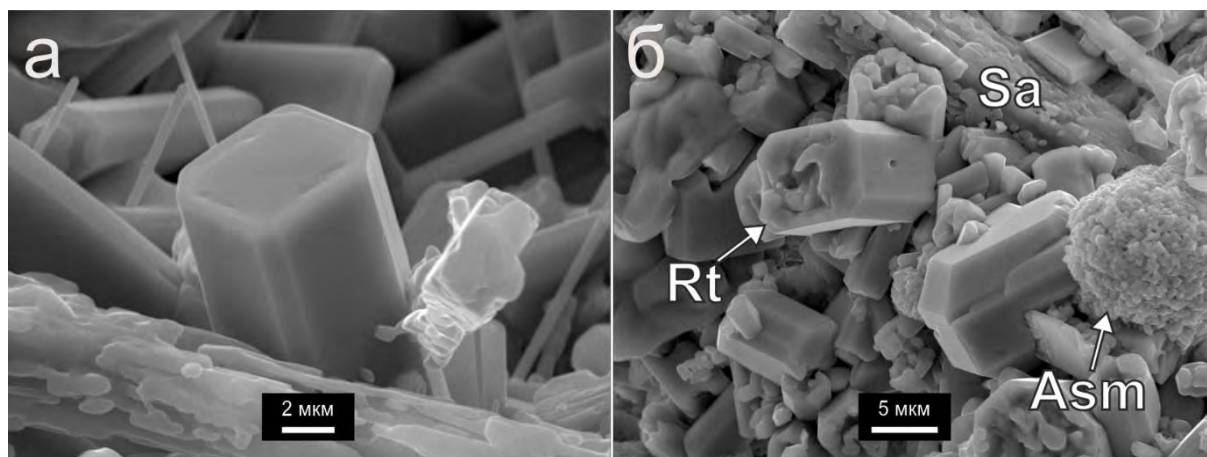


Рис. 3.3.3. Хорошо огранённые короткопризматические кристаллы теллурсодержащего рутила (Rt), нарастающие на мышьяксодержащий санидин (Sa), в ассоциации с арсмирандитом (Asm), фумарола Арсенатная. РЭМ-изображения во вторичных электронах.

Касситерит встречается в полиминеральной зоне вплоть до верхней части ангидритовой зоны фумарола Арсенатная, причем участками он принадлежит к числу главных минералов эксгальционных корок, находясь в ассоциации с гематитом (гл. 3.2). Площадь инкрустаций, в которых касситерит выступает ведущим компонентом, достигает нескольких сотен квадратных сантиметров. Здесь касситерит образует жёлтые разных оттенков, оранжевые и красные корки (рис. 3.3.1, б–д), состоящие из кристаллов различной формы, выросших на измененный фумарольными газами базальтовый шлак. Он встречается в разных ассоциациях и морфологически весьма разнообразен.

Чаще всего касситерит находится в ассоциации с гематитом (рис. 3.3.4, а; 3.3.5, а–в), реже с другими оксидами: псевдобрукитом, рутилом, теноритом. Подробно взаимоотношения гематита и касситерита рассмотрены в предыдущем разделе (гл. 3.2). Необычны взаимоотношения касситерита и рутила: в Арсенатной встречены как эпитакия (нарастание в параллельном положении) кристаллов касситерита (с низким содержанием Ti) на более крупных кристаллах изоструктурного ему рутила (рис.3.3.4, в), так и незакономерные сростки этих двух минералов (рис. 3.3.4, з). Сильвин, галит и щелочные сульфаты семейства афтиталита (афтиталит, метатенардит и беломаринаит KNaSO_4) часто ассоциируют с касситеритом, как правило, нарастая на него и на гематит (рис. 3.3.4, б). Нередко касситерит нарастает на санидин, а иногда эти два минерала растут одновременно (рис. 3.3.5, ж) или наблюдается обратная ситуация – розетки из кристаллов санидина

нарастают на сплошные касситеритовые корки. Также в ассоциации с касситеритом обычны фторфлогопит и ангидрит.

Касситерит нередко тесно ассоциирует с различными фумарольными арсенатами (рис. 3.3.5, *з–э*): йохиллеритом, кальциййохиллеритом, бадаловитом, тилазитом, свабитом, арсеновагнеритом $Mg_2(AsO_4)F$, никенихитом, хатертитом $Na_2(Ca,Na)(Fe^{3+},Cu)_2(AsO_4)_3$ и др. Иногда касситерит находится в виде обильных мелких включений в гематите и йохиллерите (рис. 3.3.5, *д*). В агрегатах другого арсената группы аллюодита – бадаловита встречен Sb-содержащий касситерит в виде тонких "запечатанных" корок (рис. 3.3.5, *з*). Агрегаты Sb-содержащего касситерита, тесно ассоциирующие с арсенатами иногда проявляют зональность по содержанию Sb (рис. 3.3.5, *и*): ядро таких корок менее сурьмяное (до 0.5 мас. % Sb_2O_5) по сравнению с обогащёнными этим элементом каймами (до 2.0 мас. % Sb_2O_5). В касситерите из других ассоциаций примесная сурьма в существенном количестве не обнаружена.

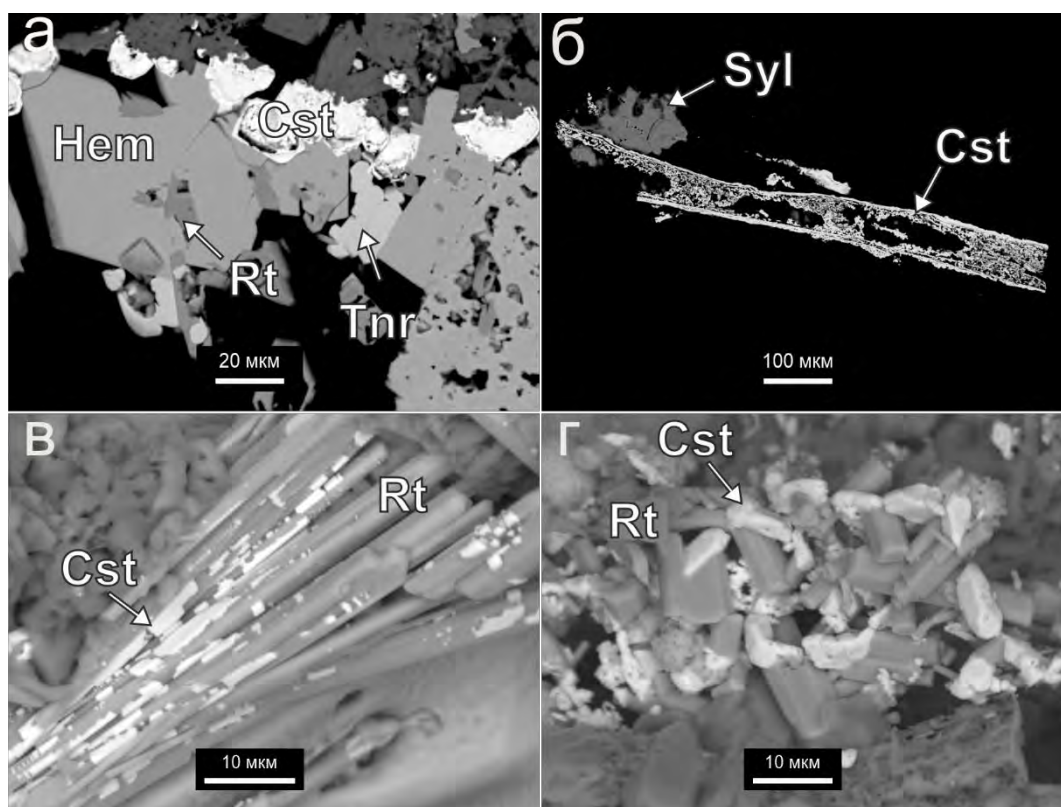


Рис. 3.3.4. Взаимоотношения минералов группы рутила с другими фумарольными минералами (*а, б*) и между собой (*в, г*): *а* – касситерит (Cst) и рутил (Rt) в сростании с гематитом (Hem) и теноритом (Tnr); *б* – касситеритовая игла (псевдоморфоза по неустановленному минералу), на которую нарастает сильвин (Syl); *в* – эпитаксия касситерита на рутиле. *г* – незакономерные сростки кристаллов рутила и касситерита. РЭМ-фото в отраженных электронах, *а, б* – полированные срезы.

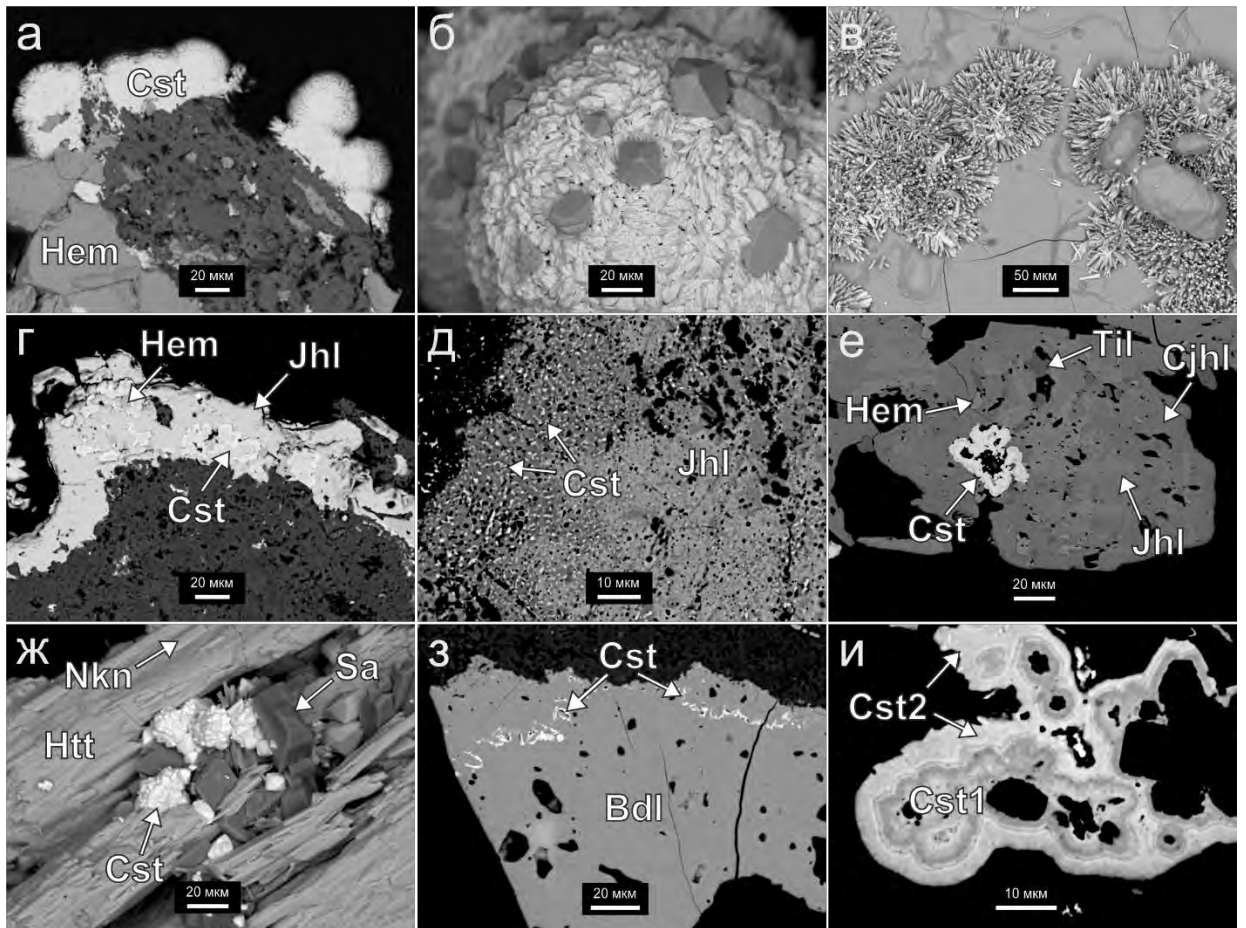


Рис. 3.3.5. Минеральные ассоциации касситерита (Cst) из fumarолы Арсенатная: а – радиально-лучистые агрегаты касситерита с гематитом (Hem) на санидиновой корке; б – плотная касситеритовая корка, на которую нарастают одиночные ромбоэдрически-пинакоидальные кристаллы гематита; в – агрегаты длиннопризматических кристаллов касситерита на поверхности пластинчатого кристалла гематита; г – кристаллы касситерита и гематита, врастающие в йохиллерит (Jhl); д – обильные мелкие включения касситерита в йохиллерите; е – Sb-содержащий касситерит (до 7.0 мас. % Sb_2O_5) в ассоциации с fumarольными арсенатами (кальциййохиллеритом – Cjhl, йохиллеритом, тилазитом – Til) и гематитом; ж – касситерит в сростании с санидином на арсенатной корке, сложенной хатертитом (Htt) и никенихитом (Nkn); з – корка Sb-содержащего касситерита, "запечатанная" в бадаловите (Bdl); и – зональный касситеритовый агрегат: менее сурьмяное ядро (Cst1) по сравнению с более обогащённой Sb каймой (Cst2, до 2.0 мас. % Sb_2O_5). РЭМ-изображения в отражённых электронах; а, г–е, з, и – полированные срезы.

Морфология рутила, трипунгита и касситерита

Рутил образует разнообразные по морфологии кристаллы, которые обычно достигают размера 0.1 мм, реже 1 мм, имеют тетрагонально-призматический габитус – от короткопризматических, изометричных до длиннопризматических и игольчатых (рис. 3.3.6,

а). Они чаще всего образованы гранями одной или двух тетрагональных призм и тетрагональной дипирамиды и собраны в субпараллельные агрегаты (рис. 3.3.2, в), незакономерные сростки (рис. 3.3.2, г) или корки, обрастающие короткопризматические кристаллы гематита (3.3.6, б). Кроме того, в Арсенатной встречаются очень тонкие, волосовидные кристаллы рутила длиной до 1 см, гибкие и упругие, дающие в т.ч. спутанноволокнистые (ажурные или более плотные, войлоковидные) скопления или же параллельно-волокнистые псевдоморфозы по кристаллам ахирофанита (?). Теллуросодержащий рутил найден в виде короткостолбчатых кристаллов, образованных гранями двух тетрагональных призм и пинакоида (рис. 3.3.3, а). Кристаллы трипугиита обычно короткопризматические, с дипирамидальными головками.

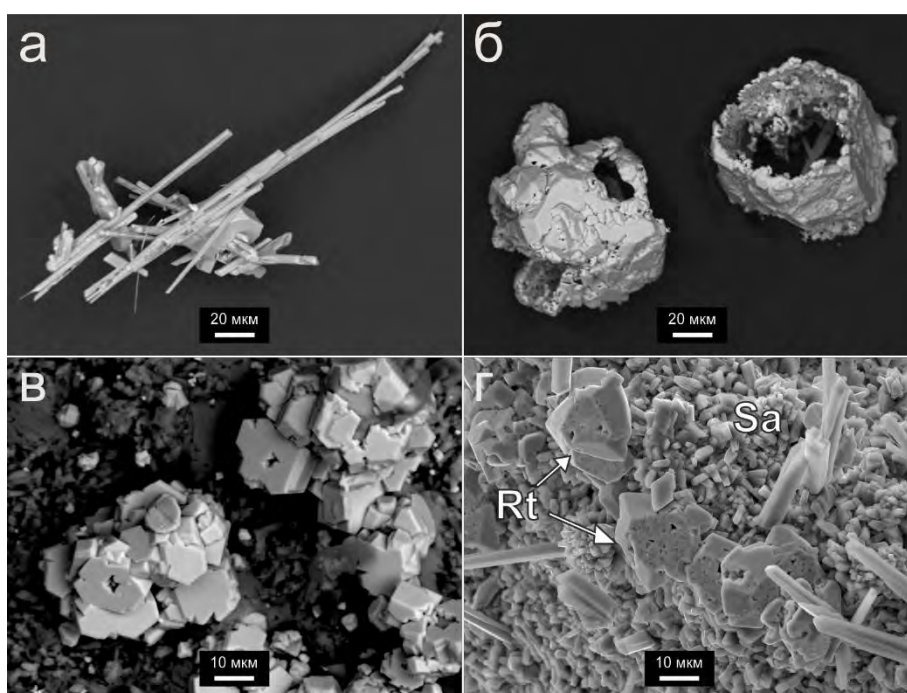


Рис. 3.3.6. Разные морфологические разновидности рутила из Арсенатной: а – сростки игольчатых кристаллов; б – корки обрастания по раннему гематиту, который впоследствии растворился; в – коленчатые двойники; г – звездообразные двойники рутила (Rt) на санидине двух генераций. А–в – РЭМ-изображения в отражённых электронах, г – во вторичных.

Нередко наблюдаются двойники рутила и трипугиита по (101), в т.ч. коленчатые (рис. 3.3.6, в) и звездообразные (тройники: рис. 3.3.6, г) одиночные или же собранные в компактные агрегаты размером до 0.05 мм. Кристаллы рутила и трипугиита в отложениях фумаролы Ядовитой зачастую ориентированно нарастают на гематит, в т.ч. образуя сагенитовую решётку (см. гл. 3.2): грань {100} кристаллов рутила или трипугиита в таких сростках параллельна (компланарна) грани {001} кристаллов гематита.

Касситерит наиболее часто представлен «пушистыми» мягкими радиально-лучистыми агрегатами (рис. 3.2.1, *в-г*; 3.3.5, *а*), состоящими из длиннопризматических до тонкоигольчатых, иногда волосовидных кристаллов. На такие агрегаты нарастают изометричные кристаллы гематита (рис. 3.3.7, *а*). Радиально-лучистые агрегаты являются самыми крупными из компактных выделений касситерита в Арсенатной – его кристаллы здесь обычно имеют длину до 1 мм. Встречаются и сноповидные агрегаты, состоящие из тонкоигольчатых индивидов, которые обрастают кристаллы псевдобрукита или же дают корки на базальтовом шлаке совместно с изометричными кристаллами гематита; длина касситеритовых игл не превышает здесь 0.01 мм. Длиннопризматические кристаллы касситерита нередко являются полыми и образуют ажурные агрегаты на пластинчатых кристаллах гематита совместно с автоэпитаксически выросшим гематитом другой, более поздней, генерации (3.3.5, *в*). Также длиннопризматические индивиды касситерита эпитаксически нарастают на гематит (3.3.7, *б*).

Касситерит образует иглы длиной до 5 мм (3.3.1, *д*; 3.3.4, *б*), которые скорее всего представляют собой псевдоморфозы касситерита по более ранним Sn-содержащим минералам, возможно, юргенсониту $K_2SnTiO_2(AsO_4)_2$. Плохообразованными изометричными индивидами размером < 0.05 мм представлена наиболее богатая титаном разновидность касситерита – переходная по составу к высокооловянному рутилу.

Для касситерита характерны двойники по (101): циклические (3.3.7, *д*) и коленчатые (3.3.7, *е*). Последние иногда образуют сагенитовую решётку на изометричных кристаллах гематита (см. гл. 3.2), которая развивается в плоскости, параллельной грани {001} его кристаллов. Нередко сагенитовый касситерит сростается с индивидами гематита шаровидной или бочонковидной формы. Размер коленчатых двойников - до 0.5 мм. Циклические двойники касситерита образуют скопления, на которые нарастают изометричные кристаллы гематита.

Помимо того, касситерит формирует массивные корки на таблитчатых кристаллах гематита, которые впоследствии иногда растворяются (3.3.7, *в*). Редки для касситерита состоящие из почек корки (рис. 3.3.7, *ж*), ассоциирующие с причудливыми по форме агрегатами того же минерала (рис. 3.3.7, *з-и*), которые находятся в тесном сростании с гематитом и сильвином.

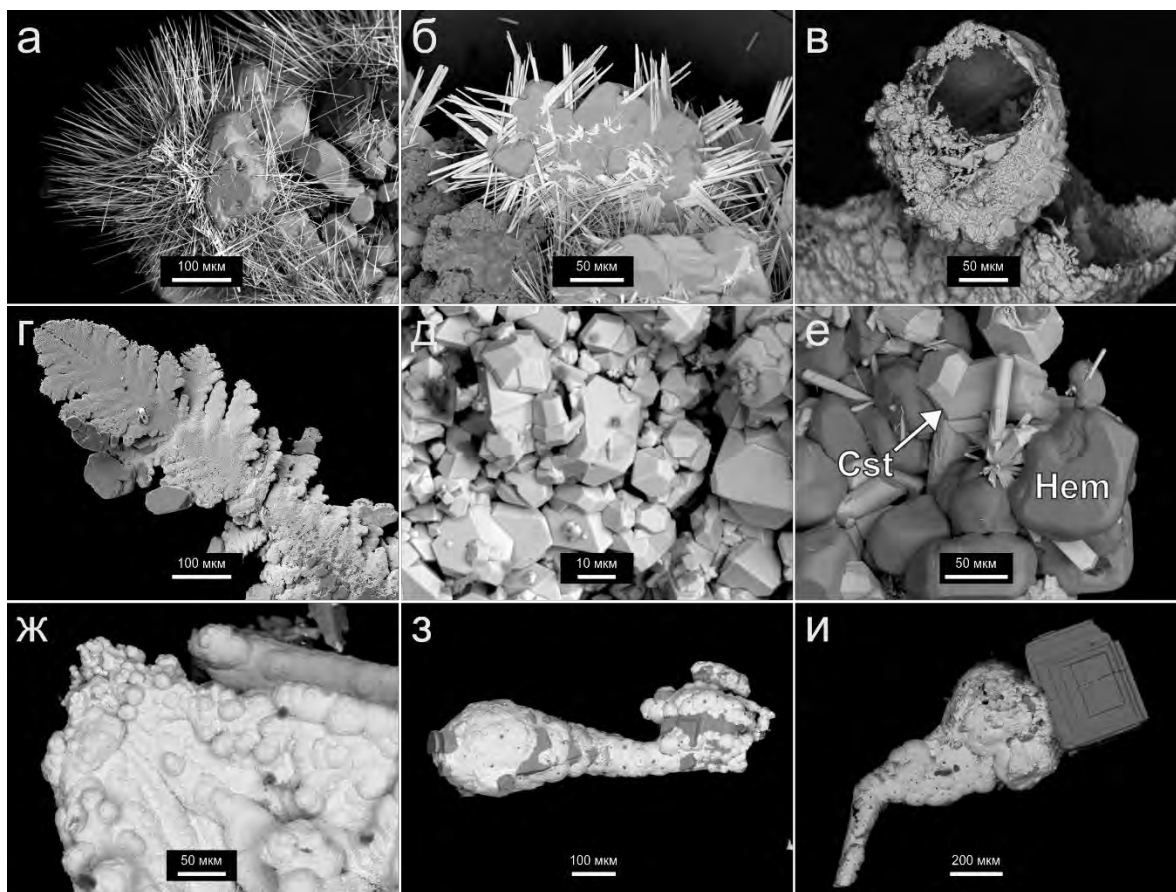


Рис. 3.3.7. Касситерит из отложений фумаролы Арсенатная: а – агрегат игольчатых кристаллов, на которые нарастает кристалл гематита; б – игольчатые сдвойникованные кристаллы, эпитаксически нарастающие на гематит; в – полый касситеритовый агрегат; г – касситерит, обросший вершинный скелетный кристалл гематита; д – скопление циклических двойников касситерита; е – коленчатые двойники и длиннопризматические кристаллы касситерита (Cst) в ассоциации с гематитом (Hem); ж – состоящая из мелких почек касситеритовая корка; з – каплевидный агрегат касситерита в тесном срастании с гематитом; и – червеобразный касситеритовый агрегат в срастании с кубическим кристаллом сильвина. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Химический состав и рентгенодифракционные данные

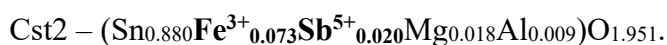
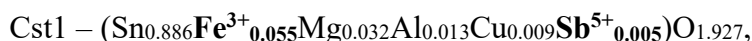
Вариации химического состава рутила, трипугиита и касситерита из толбачинских fumarol показаны в табл.3.3.1–5. Расчет эмпирических формул всех трёх минералов произведен на сумму атомов металлов, сурьмы и теллура ($\sum M$), равную 1. В связи с использованием столь малого базиса расчета формул их коэффициенты даны с точностью до третьего десятичного знака. В большинстве случаев суммарный положительный заряд у M оказывается немного меньше идеального значения 4.000, что связано с преимущественным замещением $(Ti, Sn)^{4+}$ более низковалентными компонентами. Мы считаем, что это компенсируется присутствием небольшого количества вакансий в позициях O^{2-} (такое явление, в частности, хорошо изучено для рутила: Третьяков, 1974), и записываем формулы соответствующим образом. В данном случае всё железо принято за трёхвалентное, так как допущение, что железо двухвалентно, привело бы к сильному дисбалансу зарядов в эмпирических формулах минералов. Теллур принят за шестивалентный, а сурьма считается пятивалентной (см. Обсуждение результатов). Межвидовая граница между рутилом/касситеритом и трипугиитом определяется по соотношению минералов $M^{3+}M^{5+}O_4$ и $M^{4+}O_2$: к трипугииту относятся образцы с составами, в которых $(Fe^{3+}+Al+Cr^{3+}+Sb^{5+}) > (Ti+Sn+Zr)$ в атомных количествах.

В эксгальционном рутиле из fumarol Ядовитая, главными примесными компонентами являются сопряженные друг с другом железо и сурьма [трипугиитовый компонент $(Fe^{3+}_{0.5}Sb^{5+}_{0.5})O_2$]; также зафиксированы примеси Sn, Cu, Al, Zn, Cr и Mg. В этом же рутиле фиксируется максимальное количество примесной меди среди остальных fumarольных членов группы (до 2 мас. % $CuO = 0.02$ а.ф. Cu).

В рутиле из Арсенатной трипугиитового минерала в целом содержится меньше (до 14.4 мас. % $Sb_2O_5 = 0.07$ а.ф. Sb), зато здесь обнаружены образцы этого минерала с очень высоким содержанием олова (рутил, пограничный с касситеритом по составу – до 59.0 мас. % $SnO_2 = 0.45$ а.ф. Sn) или же с существенной примесью теллура (более 11 мас. % TeO_3 : табл. 3.3.1, 3). В целом примесь олова в рутиле присутствует всегда и не опускается ниже 2 мас. % SnO_2 . Из других примесных компонентов для рутила из Арсенатной сколь-либо значимы цирконий (зафиксирован только в Te-содержащих кристаллах), алюминий и хром (табл. 3.3.1).

Фумарольный касситерит содержит примеси Ti, Fe, Sb, Al, Cu и Mn, причем содержание рутилового компонента иногда очень значительно – до 22.7 мас. % $TiO_2 = 0.34$ а.ф. Ti (табл. 3.3.1.; табл. 3.3.4, ан. 3, 4). Высоко и содержание сурьмы, находящейся в касситерите в виде трипугиитового компонента (до 21.3 мас. % $Sb_2O_5 = 0.16$ а.ф. Sb): больше чем в рутиле из Арсенатной, но меньше чем в минералах ряда рутил-трипугиит из

Ядовитой. Для Sb-содержащего касситерита характерны зональные агрегаты (рис. 3.3.5, *и*), в которых ядро (Cst1) обеднено трипугиитовым компонентом по отношению к кайме (Cst2). Типичный состав таких зон следующий:



Стоит отметить, что примесь железа в той или иной степени характерна для всех изученных образцов как касситерита, так и рутила: от 0.4 до 10.8 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.01 - 0.16$ а.ф. Fe и от 2.6 до 17.9 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.03 - 0.23$ а.ф. Fe (для касситерита и рутила соответственно).

Для богатого примесными Fe, Sn и Sb рутила из Ядовитой (обр. 5683) были получены параметры тетрагональной элементарной ячейки методом монокристалла: $a = 4.605(5)$, $c = 2.980(6)$ Å, $V = 63.2(2)$ Å³. Порошковая рентгенограмма рутила из фумаролы Арсенатная (обр. 5678) с высокими содержаниями Fe, Sn и Sb хорошо соответствует этому минералу, но отличается несколько повышенными значениями межплоскостных расстояний по сравнению с порошкограммой чистого рутила (Meagher, Lager, 1979). Рассчитанные по ней параметры тетрагональной элементарной ячейки (табл. 3.3.6): $a = 4.6084(1)$, $c = 2.9814(1)$ Å, $V = 63.32(2)$ Å³.

Таблица. 3.3.1. Максимальные количества главных и примесных компонентов, зафиксированные в минералах группы рутила из фумарол Арсенатная и Ядовитая (а.ф. – количество атомов на формулу).

Компонент	Рутил-трипугиит				Касситерит	
	фум. Ядовитая		фум. Арсенатная		мас. %	а.ф.
мас. %, а.ф.	мас. %	а.ф.	мас. %	а.ф.		
MgO, Mg	0.1	0.01	-	-	-	-
MnO, Mn	-	-	-	-	0.2	<0.01
CuO, Cu	1.9	0.02	0.3	<0.01	0.5	0.01
ZnO, Zn	0.4	0.01	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ , Al	1.9	0.04	1.9	0.40	0.7	0.02
Cr ₂ O ₃ , Cr	0.3	<0.01	2.1	0.02	-	-
Fe ₂ O ₃ , Fe	29.3	0.37	17.9	0.23	10.8	0.16
TiO ₂ , Ti	61.0	0.70	93.6	0.94	22.7	0.34
ZrO ₂ , Zr	-	-	0.8	0.01	-	-
SnO ₂ , Sn	11.8	0.08	59.0	0.45	100	0.98
Sb ₂ O ₅ , Sb	52.5	0.36	14.4	0.07	21.3	0.16
TeO ₃ , Te	-	-	11.3	0.06	-	-

Значения ниже пределов обнаружения отмечены “-”.

Таблица. 3.3.2. Представительные анализы рутила и трипугиита из толбачинских фумарол.

Компонент	Рутил								Трипугиит		
	фум. Арсенатная				фум. Ядовитая						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Тр-194_04	T11_01	5678_01	T11_02	Ох3-3_01	5683_02	Ох3-4_02	5683_05	Ох35_01	Ох35_03	Ох3-1_01
Массовые %											
CuO	0.32	0.3	-	-	1.85	0.17	0.67	0.20	-	1.55	-
Al ₂ O ₃	-	0.17	-	0.21	0.72	1.2	1.04	1.33	0.51	0.91	0.38
Cr ₂ O ₃	-	0.63	1.54	0.64	-	-	-	0.30	-	-	0.18
Fe ₂ O ₃	2.55	6.35	4.56	6.99	10.95	14.19	15.25	17.83	20.54	18.63	26.91
TiO ₂	93.55	76.76	74.45	73.2	60.99	44.56	42.07	43.56	29.98	28.84	16.71
SnO ₂	5.85	2.11	7.59	2.96	3.36	6.87	8.35	4.06	11.66	9.00	4.37
Sb ₂ O ₅	0.51	13.53	11.96	14.43	21.71	30.93	32.92	35.16	35.75	39.87	52.49
Сумма	102.78	99.85	100.10	98.43	99.59	98.34***	100.31	102.51***	98.44	98.80	101.04
Формульные коэффициенты, рассчитанные на $\sum M = 1$											
Cu	0.003	0.003	-	-	0.021	0.002	0.008	0.002	-	0.021	-
Al	-	0.003	-	0.004	0.013	0.023	0.02	0.025	0.011	0.019	0.008
Cr	-	0.005	0.014	0.006	-	-	-	0.003	-	-	0.002
Fe ³⁺	0.026	0.07	0.051	0.079	0.125	0.177	0.19	0.213	0.273	0.249	0.371
Ti	0.938	0.84	0.825	0.822	0.697	0.556	0.524	0.521	0.399	0.385	0.230
Sn	0.031	0.012	0.045	0.018	0.02	0.045	0.055	0.026	0.082	0.064	0.032
Sb ⁵⁺	0.002	0.066	0.066	0.072	0.123	0.191	0.203	0.208	0.235	0.263	0.357
O	1.985	1.958	2.000	1.956	1.971	1.988	1.988	1.979	1.975	1.977	1.988
O[vac]*	0.015	0.042	0.000	0.044	0.029	0.012	0.012	0.021	0.025	0.023	0.012
Fe+Sb**	0.028	0.136	0.117	0.151	0.248	0.368	0.393	0.421	0.508	0.512	0.728

Примечание. Значения ниже пределов обнаружения отмечены знаком «-». *Предполагаемое содержание кислородных вакансий. **соответствует содержанию трипугиитового компонента Fe³⁺Sb⁵⁺O₄. ***В сумму анализа входит также: 6 – 0.42 мас. % ZnO (= 0.005 а.ф. Zn), 8 – 0.07 мас. % MgO (= 0.002 а.ф. Mg).

Таблица 3.3.3. Химический состав Те-содержащего рутила из фумаролы Арсенатная.

№ анализа / образца	1	2	3	4	5
	Толб-6376_03	Толб-6376_01	Толб-6376_05	Толб-6376_04	Толб-6376_07
Массовые %					
Fe ₂ O ₃	3.08	4.92	8.88	9.24	10.45
TiO ₂	87.92	81.42	70.85	71.85	69.59
ZrO ₂	0.60	0.27	0.52	0.75	0.84
SnO ₂	5.68	6.72	9.27	8.59	8.05
Sb ₂ O ₅	0.16	0.61	0.45	0.35	-
TeO ₃	3.51	5.10	9.39	9.61	11.31
Сумма	100.95	99.04	99.36	100.39	100.24
Формульные коэффициенты, рассчитанные на ΣM = 1					
Fe ³⁺	0.032	0.053	0.099	0.102	0.116
Ti	0.915	0.879	0.792	0.793	0.774
Zr	0.004	0.002	0.004	0.005	0.006
Sn	0.031	0.038	0.055	0.050	0.047
Sb ⁵⁺	0.001	0.003	0.002	0.002	-
Te ⁶⁺	0.017	0.025	0.048	0.048	0.057
O	2.000	2.004	2.000	2.000	2.000

Таблица 3.3.4. Химический состав промежуточных членов ряда рутил–касситерит из фумаролы Арсенатная.

№ анализа / образца	1	2	3	4	5
	TP211_04	Толб-6557_11	Толб-6557_46	Толб-6557_43	Толб-6557_27
Массовые %					
Fe ₂ O ₃	17.87	5.70	10.81	8.17	3.42
TiO ₂	30.83	35.82	19.39	22.68	31.69
SnO ₂	42.79	48.42	48.17	54.74	58.99
Sb ₂ O ₅	11.09	9.46	21.26	15.06	4.92
Сумма	102.58	99.40	99.63	100.65	99.02
Формульные коэффициенты, рассчитанные на ΣM = 1					
Fe ³⁺	0.233	0.079	0.163	0.121	0.050
Ti	0.401	0.499	0.293	0.337	0.461
Sn	0.295	0.357	0.385	0.432	0.454
Sb ⁵⁺	0.071	0.065	0.159	0.110	0.035
O	1.919	1.992	1.998	1.994	1.994
O[vac]*	0.081	0.008	0.002	0.006	0.006

*Предполагаемое содержание кислородных вакансий.

Таблица 3.3.5. Представительные анализы касситерита из фумаролы Арсенатная.

№ Анализа	1	2	3	4	5	6	7
	Тр- 202 01	Тр- 194 01	ТН113_0 2	Т4707_0 4	Т4707Н_0 5	Тк- 240 01	Т4710К_0 4
Массовые %							
MnO	0.23	-	-	-	-	-	-
CuO	-	0.54	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.42	-	0.68	-	0.27	0.30	-
Fe ₂ O ₃	4.69	2.47	5.83	2.46	4.06	2.62	0.99
TiO ₂	21.06	15.59	0.12	4.38	-	2.04	-
SnO ₂	65.58	82.86	92.24	94.64	94.73	96.35	100.83
Sb ₂ O ₅	9.30	-	-	-	-	0.82	-
Сумма	101.28	101.46	98.87	101.48	99.06	102.13	101.82
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов $\sum M = 1$							
Mn	0.004	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0.009	-	-	-	-	-
Al	0.010	-	0.019	-	0.008	0.008	-
Fe	0.071	0.040	0.104	0.043	0.074	0.047	0.018
Ti	0.319	0.249	0.002	0.077	-	0.036	-
Sn	0.526	0.702	0.875	0.880	0.918	0.902	0.982
Sb	0.070	-	-	-	-	0.007	-
O	1.998	1.989	1.938	1.978	1.959	1.976	1.991
O[vac]*	0.002	0.011	0.062	0.022	0.041	0.024	0.009

*Предполагаемое содержание кислородных вакансий.

Таблица 3.3.6. Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки рутила (1 – Meagher, Lager, 1979; 2 – образец 5678 из фумаролы Арсенатная).

hkl	1		2	
	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
110	3.248	100	3.258	100
101	2.487	46	2.503	40
200	2.297	7	2.304	7
111	2.187	18	2.199	14
210	2.054	7	2.060	6
211	1.687	56	1.695	43
220	1.624	17	1.629	14
002	1.480	8	1.490	5
310	1.452	8	1.457	7
301	1.360	20	1.366	14
112	1.346	10	1.355	6
321	1.170	4	1.174	4
222	1.094	7	1.099	4
Параметры элементарной ячейки	a (Å)=4.593 c (Å)=2.959 V (Å ³) = 62.42		a (Å)=4.6084(1) c (Å)=2.9814(1) V (Å ³) = 63.3 (1)	

3.3.2 Обсуждение результатов

Рутил, трипугиит и касситерит, найденные в активных фумаролах Толбачика, обладают специфическими чертами, в первую очередь, в части химического состава, а также морфологии, минеральных ассоциаций и взаимоотношений с другими минералами, которые неизвестны у этих минералов в объектах других генетических типов.

Так, яркой морфологической особенностью касситерита является широкое распространение "пушистых" сферолитов и пучков, сложенных тонкоигльчатыми до волосовидных кристаллами. Волокнистый касситерит обычен в составе деревянистого олова (Минералы, 1965), но там это массивные, компактные твердые образования, сильно отличающиеся от ажурных мягких агрегатов фумарольного минерала.

Рутил и касситерит тесно ассоциируют с фумарольными сульфатами K, Na, Mg, Ca, Cu, Pb; безводородными арсенатами Ca, Mg, Na, Fe и Cu, в частности, с арсенатами группы аллюодита; минералами ряда галит-сильвин; другими оксидами – гематитом, теноритом, псевдобрукитом и шпинелидами (минералами ряда ганит-термаэрогенит); трипугиит преимущественно ассоциирует с гематитом и медными ванадатами. Касситерит находится в тесной ассоциации с эндемичными фумарольными арсенатами, в которых он образует многочисленные включения или "запечатанные" корки, что может быть следствием как распада твердого раствора (если арсенаты исходно содержали значительную примесь Sn), так и совместного роста минералов. Встречаются и псевдоморфозы касситерита, предположительно, по оловосодержащим арсенатам (например, юргенсониту): возможно, такой касситерит образуется за счёт разложения богатых оловом арсенатов.

Интересны взаимоотношения минералов группы рутила с гематитом, а именно то, что все три минерала образуют сагенитовую решётку на гематите (гл. 3.2; Сандалов, 2019, 2020). Такая форма эпитаКСических сростков типична для рутила из других геологических формаций, а для трипугиита и касситерита ранее не отмечалась. Примечательно, что трипугиит найден только в виде корок на гематите: вполне вероятно, что такой эпитаКСический рост является единственно возможным механизмом образования трипугиита в условиях толбачинских окислительных фумарол.

Наибольший интерес представляют вариации химического состава фумарольных минералов группы рутила, о которых пойдёт речь ниже.

Главные изоморфные примеси и схемы изоморфных замещений в минералах группы рутила из других геологических формаций (по литературным данным)

В рутиле из других геологических формаций (магматические породы, гранитные и сиенитовые пегматиты, связанные с кислыми и щелочными интрузивами метасоматиты и

гидротермальные образования, метаморфические породы) главными примесными компонентами выступают Fe, Nb, Ta и W, а иногда также V и Cr, т.е. литофильные и сидерофильные металлы. В работе (Mienhold, 2010) сделан обзор, посвященный качественному характеру примесей в рутиле из различных формаций.

Железо, как трёх-, так и двухвалентное, является самым распространённым примесным компонентом в рутиле (Минералы, 1965). Некоторые Fe-содержащие разновидности этого минерала имеют собственные названия – нигрин, ильменорутил (с Fe и Nb), стрюверит (с Fe и Ta). Особенно высокое содержание Fe³⁺ зафиксировано в рутиле, богатом сурьмой: 15.5 мас. % Fe₂O₃; этот образец был найден в гидротермально измененных метаморфитах месторождения Праборна (Сент-Марсель, долина Аоста, Италия: Smith, Perseil, 1997). Значительное содержание железа отмечено в рутиле из редкометальных гранитов Центрального Ивеланда (Южная Норвегия): до 11 мас. % Fe₂O₃ (Černý et al., 2000). В обогащённом танталом рутиле (стрюверите) из пегматитового поля Таммела-Сомеро (Северо-Западная Финляндия) обнаружено до 14 мас. % FeO (Siivola, 1970).

Больше всего Nb фиксируется в составе рутила (ильменорутила) из редкометальных гранитных пегматитов. Для него типично содержание Nb₂O₅ до 20–26 мас. % (Černý et al., 1986, 2000), иногда же оно поднимается и выше, достигая 42.7 мас. % (гранитный пегматит балки Сапатоу в Приазовье, Украина: Минералы, 1965). В рутиле из кимберлитов установлено до 21 мас. % Nb₂O₅ (Haggerty, 1983), из специфических пород Слюдянского метаморфического комплекса (ЮЗ Прибайкалье) – до 12 мас. % Nb₂O₅ (Резницкий и др., 2016), а из щелочных метасоматитов комплекса Дэдхорс Крик в Онтарио (Канада) – до 32 мас. % Nb₂O₅ (Platt, Mitchell, 1996; Potter, Mitchell, 2005).

Тантал обычно входит в рутил вместе с ниобием. Например, в некоторых норвежских гранитных пегматитах встречены зёрна этого минерала, содержащие до 9.3 мас. % Ta₂O₅ при 25.6 мас. % Nb₂O₅ и 10.8 мас. % Fe₂O₃, а в пегматитах из формации Грин Лэйк (Манитоба, Канада) тантал в рутиле (стрюверите) преобладает над ниобием – до 44.9 мас. % Ta₂O₅ при 6.0 мас. % Nb₂O₅ (Černý et al., 1986). В рутиле из аллювиальных отложений близ гранитных пегматитов Лимбаха (Словакия) отмечено 44.3 мас. % Ta₂O₅ при 6.6 мас. % Nb₂O₅ (Uher et al., 2007).

Нередко в рутил входит и W⁶⁺. Максимальное содержание этого примесного компонента, упоминание о котором нам удалось найти в литературе, отмечено в рутиле из метаморфитов Слюдянского комплекса – до 12.4 мас. % WO₃ (Резницкий и др., 2016), чуть меньше – до 12.1 мас. % WO₃ зафиксировано в рутиле из грейзенов Центрального массива во Франции (Harlaux, 2016). Высокая концентрация вольфрама наблюдается в рутиле из кварцевых жил в гумбеитах – до 10.2 мас. % WO₃ (Спиридонов и др., 1997); 9.5 мас. % WO₃

зафиксировано в рутиле из околорудных пород золоторудного месторождения Калгурли в Западной Австралии (Scott et al., 2011) и из грейзенов оловянно-вольфрамового месторождения Панашкейра в Центральной Португалии (Carocci et al., 2018); 8.5 мас. % WO_3 отмечено в рутиле из калиевополевошпат-кварцевых жил Западной Чукотки (Иванова, Власов, 2018).

Ниобий, тантал и вольфрам наиболее часто находятся в рутиле совместно с железом. Анализ литературных данных показывает, что при вхождении Nb и Ta в этот оксид как правило реализуется хорошо известная изоморфная схема с участием трехвалентного железа: $(Nb,Ta)^{5+} + Fe^{3+} \rightarrow 2Ti^{4+}$. Ее можно назвать ильменорутитовой. Вхождение двухвалентного железа осуществляется по схеме, которую можно назвать тапиолитовой [тапиолит-(Fe) $FeTa_2O_6$ имеет рутилоподобную структуру (Zema et al., 2006)]: $2(Ta,Nb)^{5+} + Fe^{2+} \rightarrow 3Ti^{4+}$. В случае с вольфрамом наиболее характерна схема $W^{6+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$ (Спиридонов и др., 1997).

Ванадий является менее распространённым примесным элементом в рутиле, чем Fe, Nb, Ta или W, однако описаны образцы этого минерала с достаточно высокой концентрацией V. Так, в рутиле из того же Слюдянского комплекса содержится до 15.4 мас. % V_2O_5 (Резницкий и др., 2016). До 14.1 мас. % V_2O_5 зафиксировано в титановом оксиде, видимо, рутиле, из щелочных метасоматитов комплекса Дэдхорс Крик (Potter, Mitchell, 2005). В рутиле из богатых Cr и V слюдитов Заонежского полуострова (Ю. Карелия) обнаружено до 10.7 мас. % V_2O_5 (Румянцева, Лапшин, 1986).

Относительно высокое содержание хрома отмечено для рутила из кимберлитов разных регионов мира – до 10 мас. % Cr_2O_3 (Соболев, 1974; Tollo, Haggerty, 1987), однако больше всего Cr зафиксировано в обогащенном Nb рутиле из метаморфических пород Слюдянского комплекса – до 16 мас. % Cr_2O_3 (Резницкий и др., 2016). В последнем случае можно говорить об изоморфной схеме $Nb^{5+} + Cr^{3+} \rightarrow 2Ti^{4+}$.

Из примесных халькофильных элементов в рутиле до настоящего времени в существенных количествах отмечалась только сурьма. Высокосурьмяный рутил встречается в природе нечасто. Такая разновидность этого минерала, образующая изоморфный ряд с трипугиитом, известна в некоторых эндогенных рудных месторождениях, характеризующихся высокоокислительной обстановкой минералообразования. В уже упоминавшемся образце рутила из гидротермально измененных метаморфитов месторождения Праборна отмечено 33.8 мас. % Sb_2O_5 и 15.5 мас. % Fe_2O_3 (Smith, Perseil, 1997). Твёрдый раствор между рутилом и трипугиитом зафиксирован в образцах из кварцевых жил марганцевого месторождения Каджидонгари в районе Джабуа в Центральной Индии (Cabella et al., 2003). Здесь в рутиле установлено до

38.6 мас. % Sb_2O_5 и до 18.5 мас. % Fe_2O_3 . В экзоконтактных метасоматитах метаморфического комплекса близ села Нежилово (Северная Македония) найден минерал ряда рутил-трипугиит, в котором содержится 40.7–48.0 мас. % Sb_2O_5 и 19.4–22.2 мас. % Fe_2O_3 , а также 0.9–1.5 мас. % Mn_2O_3 (Варламов и др., 2017). Во всех перечисленных случаях реализуется трипугиитовая схема изоморфизма, которая аналогична ильменорутитовой, только пентавалентным компонентом здесь выступает сурьма: $\text{Sb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}$.

В рутиле из руд месторождения золота Эмло в Онтарио (Канада) наряду с сурьмой (до 8.0 мас. % Sb_2O_5) установлено до 6.1 мас. % V_2O_3 (Urban et al., 1992), здесь замещение титана осуществляется по схеме $\text{Sb}^{5+} + \text{V}^{3+} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}$.

Примесному составу **касситерита** посвящено меньшее количество работ, однако в этом минерале на качественном уровне отмечено большое разнообразие примесей. Например, следующие примеси считаются для него типоморфными, согласно данным в справочнике (Минералы, 1965): Nb, Ta, W, In, Sc, Zr, Sb, Pb, Zn. В другой работе (Möller et al., 1988) примеси Ta, Nb, W, Fe и Mn считаются главными, поскольку отмечены в значительных количествах (до нескольких мас. % соответствующего оксида) в касситерите из различных оловорудных месторождений; в той же работе представлены механизмы замещений Sn этими элементами: $2(\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} \rightarrow 3\text{Sn}^{4+}$ (тапиолитовая), $\text{W}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Sn}^{4+}$ (аналогична таковой для рутила) и $\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-}$. До 8 мас. % Fe_2O_3 отмечено в деревянистом олове, образовавшимся при относительно низкотемпературных процессах в сопряжённых с порфиоровыми риолитами Блэк Рэйндж (Нью-Мексико, США) проявлениях (Lufkin, 1977). В касситерите из редкометальных гранитоидов Аравийской пустыни (Египет) встречена небольшая примесь рутилового компонента (до 1.5 мас. % TiO_2 : Abdalla et al., 2008).

Фумарольные рутил, трипугиит и касситерит: изоморфизм и ряды твердых растворов

В фумарольном толбачинском рутиле наибольшие содержания демонстрируют примеси Fe, Sb, Sn и Te; зафиксированы также примесные Cu и Zn (табл. 3.3.1), не отмечавшиеся в сколь-либо значимых количествах в рутиле из других геологических объектов. Таким образом, фумарольный рутил обладает отчетливо халькофильной спецификой состава элементов-примесей, причем Sb и Te, замещающие в нем Ti, являются не металлами, а полуметаллами.

Наиболее типичны для рутила из фумарол Толбачика примеси железа и сурьмы, входящие совместно по гетеровалентной трипугиитовой схеме $\text{Sb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}$, однако часть железа, вероятно, может входить в рутил и по схеме с участием кислородных

вакансий (см. ниже). Здесь зафиксирован протяженный ряд твердых растворов от почти чистого рутила, отвечающего конечному члену TiO_2 , до трипугиита с составом $(Fe_{0.742}Sb_{0.714}Ti_{0.460}Sn_{0.064}Al_{0.016}Cr_{0.004})\Sigma_2O_{3.976}$ (рис. 3.3.8, *1, 4*), который содержит 52.5 мас. % Sb_2O_5 и 26.9 мас. % Fe_2O_3 при 16.7 мас. % TiO_2 (табл. 3.3.2, ан. 11). Стоит отметить, что оксиды ряда рутил–трипугиит – это единственные зафиксированные на сегодня минералы, концентрирующие в значительном количестве сурьму в отложениях фумарол Толбачика. Особенно богат сурьмой рутил из Ядовитой (рис. 3.3.8, *1, 2, 4*). В целом же Sb^{5+} выступает в толбачинском фумарольном рутиле главным компонентом, компенсирующим дисбаланс зарядов, возникающий при замещении Ti^{4+} любыми более низковалентными катионами – как трех-, так и двухвалентными. В общем виде схемы замещений с участием пентавалентной сурьмы в рутиле из фумарол Толбачика выглядят так: $Sb^{5+} + M^{3+} \rightarrow 2Ti^{4+}$ (главная) и $2Sb^{5+} + M^{2+} \rightarrow 3Ti^{4+}$, где $M^{3+} = Fe, Al, Cr$, а $M^{2+} = Cu, Zn, Mg$. Эти изоморфные схемы совмещаются в разных комбинациях между собой и с изовалентной схемой $Sn^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$.

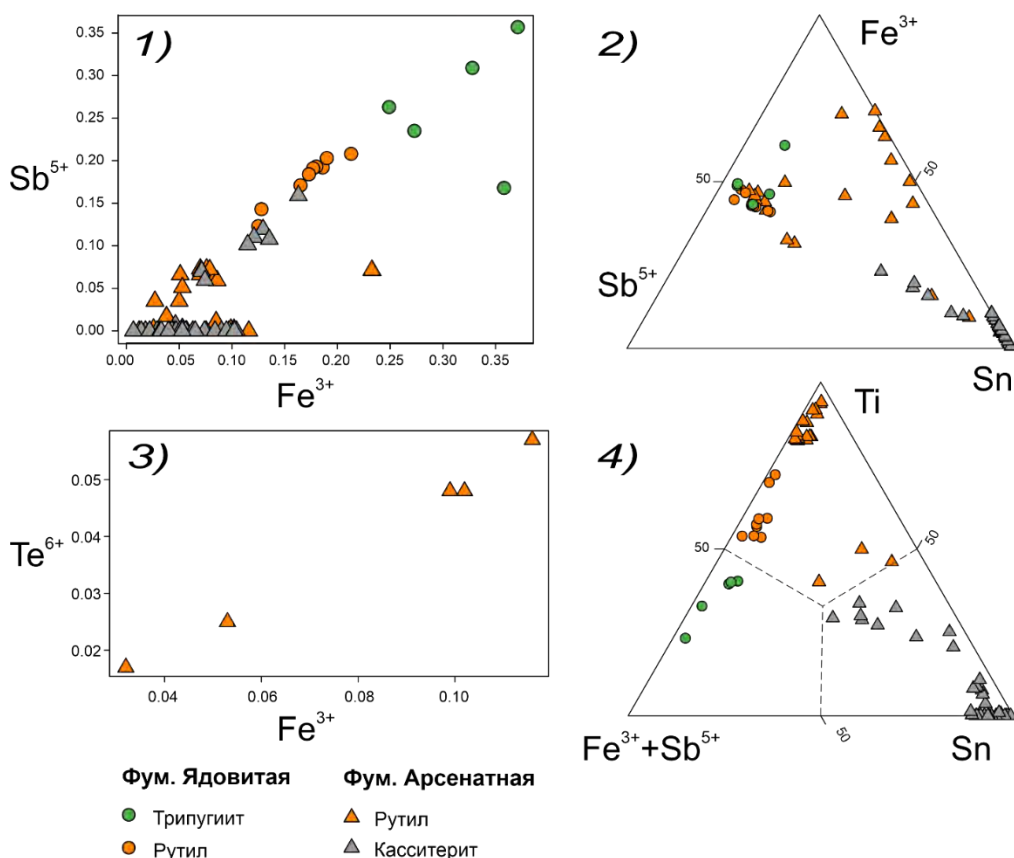


Рис 3.3.8. Соотношения видообразующих компонентов (1,2,4) в минералах группы рутила, а также соотношение между примесными теллуrom и железом в Te -содержащем рутиле из Арсенатной (3); 1, 3 – бинарные диаграммы, в которых компоненты представлены в атомах на формулу MO_2 ; 2, 4 – треугольные диаграммы для касситерита,

рутила и трипугиита. Пунктирной линией на диаграмме (4) обозначены границы соответствующих минеральных видов.

Важным примесным компонентом в рутиле из фумарол Толбачика выступает олово, входящее в этот минерал по простой изовалентной схеме $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. В подавляющем большинстве изученных образцов минералов ряда рутил–трипугиит содержание примесного олова существенно – не менее 2 мас. % SnO_2 (табл. 3.3.2). Особенно богат оловом рутил из Арсенатной, где, в частности, встречена его разновидность, переходная по величине отношения $\text{Sn}:\text{Ti}$ к касситериту, а также зафиксирована высокотитанистая разновидность касситерита (табл. 3.3.4). Таким образом, в фумарольных системах Толбачика реализуется, хоть и с разрывом, изоморфный ряд рутил–касситерит, а точнее – изоморфная система рутил–трипугиит–касситерит (рис. 3.3.8, 4). Достоверных данных о природных высокооловянном рутиле или высокотитанистом касситерите в литературе найти не удалось, хотя среди синтетических соединений подобные оксиды известны (Padurov, 1956; Urusov et al., 1999; Hirata, 2000). Впрочем, и в фумарольных отложениях Толбачика такие разновидности этих минералов (в частности, рутил, содержащий более 10 мас. % SnO_2) весьма редки. В то же время, в Арсенатной встречаются минеральные ассоциации, где бедный оловом рутил и низкотитанистый касситерит находятся вместе, в т.ч. образуя тесные сростания, закономерные (рис. 3.3.4, в) или же незаконмерные (рис. 3.3.4, г).

Для касситерита из Арсенатной характерны в существенных количествах главным образом примеси Ti , Fe , Sb ; значимы и содержания некоторых других примесей: Al и Cu . В отличие от рутила, в касситерите здесь примесь сурьмы встречается гораздо реже, хотя в отдельных образцах ее содержание значительно – до 21.3 мас. % Sb_2O_5 (табл. 3.3.1). При этом зачастую Sb -содержащий касситерит тесно ассоциирует с фумарольными арсенатами и редко является зональным по содержанию Sb и Fe : кайма такого касситерита как правило обогащена сурьмой и железом по отношению к ядру. Касситерит в отложениях фумарол Толбачика в целом заметно беднее железом (табл. 3.3.1) – не более 11 мас. % Fe_2O_3 , чем рутил – до 17.9 мас. % Fe_2O_3 . Железо (как и алюминий) входит в фумарольный касситерит с малыми концентрациями высоковалентных компонентов (Sb^{5+} , Te^{6+}) скорее всего по схеме с участием кислородных вакансий ($[\text{vac}]$): $2(\text{Fe}, \text{Al})^{3+} + [\text{vac}] \rightarrow 2\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-}$, что хорошо видно на рис. 3.3.8, 1, 2: в большей части анализов железосодержащего касситерита отсутствует примесь Sb^{5+} . Данная схема реализуется и для фумарольного рутила $2(\text{Fe}, \text{Al})^{3+} + [\text{vac}] \rightarrow 2\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$, но в меньшей степени (рис. 3.3.8, 1, 2). Низкое содержание Fe в касситерите по сравнению с рутилом, предположительно, объясняется тем, что замещения без участия кислородных вакансий реализуются легче. Трипугиитовый механизм

замещений $\text{Sb}^{5+} + (\text{Fe}, \text{Al})^{3+} \rightarrow 2\text{Sn}^{4+}$ встречается в касситерите нечасто. Незначительное количество сурьмы может входить и по гетеровалентной схеме с участием двухвалентных катионов: $2\text{Sb}^{5+} + (\text{Cu}, \text{Mn})^{2+} \rightarrow 3\text{Sn}^{4+}$ (табл. 3.3.5, ан. 1; Приложение 2). В литературе не удалось найти данных о природном касситерите со столь существенным содержанием трипугиитового минала, однако известен протяжённый твёрдый раствор между синтетическими аналогами касситерита и трипугиита с общей формулой $(\text{Sn}_{2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_{1-x})\text{O}_4$, где $0 \leq x \leq 1$ (Martinelli et al., 2006), полученный при $t = 1100$ °C в атмосфере воздуха. Для нашего касситерита характерна изовалентная схема $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, по которой входит титан (см. выше), однако она всегда реализуется совместно с ранее описанными гетеровалентными (рис. 3.3.8, 4). Таким образом, для касситерита нами установлены две ранее не отмечавшиеся химические разновидности – высокосурьмяная и высокотитанистая.

Неожиданной оказалась находка в Арсенатной разновидности рутила, существенно обогащенной теллуром: до 11.3 мас. % TeO_3 (табл. 3.3.3). Эмпирическая формула самого богатого теллуром образца рутила такова: $(\text{Ti}_{0.774}\text{Fe}^{3+}_{0.116}\text{Te}^{6+}_{0.057}\text{Sn}_{0.047}\text{Zr}_{0.006})\text{O}_2$. В литературе не удалось найти сведений о вхождении теллура в рутил или его синтетический аналог. В природе существует изоструктурная рутилу модификация Te^{4+}O_2 – парателлуриит (Switzer, Swanson, 1960), однако, несмотря на это автор считает, что теллур входит в рутил не в четырех-, а в шестивалентной форме. Так, ионные радиусы (в октаэдрической координации) Ti^{4+} , Te^{6+} и Te^{4+} составляют, соответственно, 0.605, 0.56 и 0.97 Å (Shannon, 1976): такая большая разница в размерах четырехвалентных титана и теллура должна резко затруднять изоморфизм между ними, тогда как Ti^{4+} и Te^{6+} близки по радиусам. Не менее важно, что величина отношения $\text{Te}:\text{Fe} \approx 1:2$ во всех изученных нами образцах теллуросодержащего рутила (табл. 3.3.3, рис. 3.3.8, 3) четко указывает на схему замещений $\text{Te}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Ti}^{4+}$, аналогичную изоморфной схеме $\text{W}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Ti}^{4+}$, хорошо известной для рутила с существенным содержанием другого шестивалентного примесного компонента – вольфрама (Urban et al., 1992; Спиридонов и др., 1997; Резницкий и др., 2016; Иванова и Власов, 2018; Carocci et al., 2018). Более того, известно несколько синтетических оксидов, в которых Ti^{4+} и Te^{6+} совместно находятся в одной октаэдрической позиции, замещая друг друга: соединения со структурой пироклора $A(\text{Ti}_{0.5}\text{Te}_{1.5})\text{O}_6$ (где $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$: Castro et al., 1989) и $\text{Pb}_2(\text{Ti}^{4+}_{1.5}\text{Te}^{6+}_{0.5})\text{O}_{6.5}$ (Alonso et al., 1986), $\text{Li}_2(\text{Ti}^{4+}\text{Te}^{6+})\text{O}_6$ и $(\text{H}_{1.68}\text{Li}_{0.32})(\text{Ti}^{4+}\text{Te}^{6+})\text{O}_6$ (Crosnier et al., 1992), $\text{Pb}_2\text{Sc}(\text{Ti}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_6$ (Larregola et al., 2010). Известен такой пример и в природе – уолфордит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Te}^{6+}, \text{Ti})\text{Te}^{4+}_3\text{O}_8$ (Back et al., 1999), который является Fe^{3+} -доминантным аналогом уинстанлейита $\text{TiTe}^{4+}_3\text{O}_8$ (Bindi, Cipriani, 2003). Примечательной особенностью уолфордита является вхождение Ti^{4+} в октаэдрическую позицию, совместно занятую в основном Fe^{3+} и Te^{6+} , а Te^{4+} при этом

занимает обособленную позицию; эмпирическая формула уолфордита – $(\text{Fe}^{3+}_{0.61}\text{Te}^{6+}_{0.29}\text{Ti}^{4+}_{0.08}\text{Mg}_{0.06})_{\Sigma 1.04}\text{Te}^{4+}_3\text{O}_8$ (Back et al., 1999). Таким образом, упомянутая выше изоморфная схема с вхождением шестивалентного теллура в фумарольный рутил является вполне обоснованной.

Интересно, что Те-содержащий рутил из Арсенатной несет еще и ощутимую примесь циркония (до 0.8 мас. % ZrO_2), которая не зафиксирована в других разновидностях минералов системы рутил–трипугиит–касситерит из фумарол Толбачика. Изоморфная схема $\text{Te}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Ti}^{4+}$ совмещается у Те-содержащего рутила с трипугиитовой схемой $\text{Sb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}$ и изовалентной схемой $(\text{Sn},\text{Zr})^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$.

3.4 Шпинелиды

3.4.1 Шпинелиды в отложениях толбачинских фумарол

Видовое разнообразие, морфология и минеральные ассоциации толбачинских шпинелидов

Неожиданно разнообразная (десять минеральных видов) и участками довольно богатая эксгальационная шпинелидная минерализация обнаружена нами (Pekov et al., 2018b; Сандалов и др., 2022) в толбачинских фумаролах. Главная масса и основное разнообразие этих минералов зафиксированы в отложениях активной фумаролы Арсентаная и палеофумарол Южного фумарольного поля (ЮФП) горы 1004.

Изученные шпинелиды разделены автором по химическому составу (см. ниже) на три группы: магнезиальные (шпинель и магнезиоферрит), медно-цинковые (ганит, франклинит, купрошпинель CuFe_2O_4 и термаэрогенит CuAl_2O_4) и хромшпинелиды (хромит, цинкохромит, магнезиохромит). Интереснейшей особенностью толбачинских фумарольных оксидных шпинелидов является их обогащенность медью. В полиминеральной и ангидритовой зонах фумаролы Арсентаной установлено семь медьсодержащих (магнезиоферрит, шпинель, ганит, франклинит, хромшпинелиды) и два собственно медных шпинелида (купрошпинель и термаэрогенит), тогда как в отложениях палеофумарол ЮФП г. 1004 найдены купрошпинель и медьсодержащие разновидности магнезиоферрита, шпинели, цинкохромита, франклинита. По данным термомагнитных исследований, в отложениях фумарол Второго конуса СП БТТИ и палеофумарол ЮФП г. 1004 зафиксирован магнетит в виде реликтов в мартите (см. гл. 3.2), однако более детально охарактеризовать этот минерал не удалось.

Шпинелиды образуют тонкие обособленные, нередко прерывистые корочки и присыпки на других фумарольных минералах. Оксиды группы шпинели являются в большинстве своём более поздними по отношению к другим высокотемпературным фумарольным минералам, и лишь в редких случаях их обрастают сульфаты щелочных металлов (минералы группы лангбейнита – лангбейнит или кальциолангбейнит) или гипергенные минералы, например, опал (в палеофумарольных отложениях). Как правило, цвет шпинелидных корочек варьирует от светло-коричневого до тёмно-коричневого с красноватым оттенком для медных и медьсодержащих шпинелидов, за исключением магнезиоферрита, который представлен агрегатами тёмно-коричневого, стально-серого или железно-чёрного цвета. С повышением в шпинелидах отношения $\text{Fe}:\text{Al}$ цвет минералов становится более тёмным и насыщенным. Шпинелидные корочки состоят из октаэдрических, реже ромбододекаэдрических кристаллов размером в среднем не более 50

мкм; самые крупные кристаллы наблюдаются у магнезиоферрита – до 0.5 мм. Типичный облик шпинелидных присыпок и корочек представлен на рис. 3.4.1.

Шпинелиды из фумаролы Арсенатная

Магнезиальные шпинелиды

Магнезиоферрит является одним из самых распространённых шпинелидов в этой фумароле. По сравнению с остальными фумарольными шпинелидами он обладает довольно богатой морфологией (рис. 3.4.2): для него типичны сростки и одиночные кристаллы октаэдрического габитуса, иногда с выраженными вициналями роста, более редок ромбододекаэдрический габитус кристаллов; отмечены также вытянутые ромбододекаэдрические кристаллы, находящиеся в тесном срастании с гематитом.

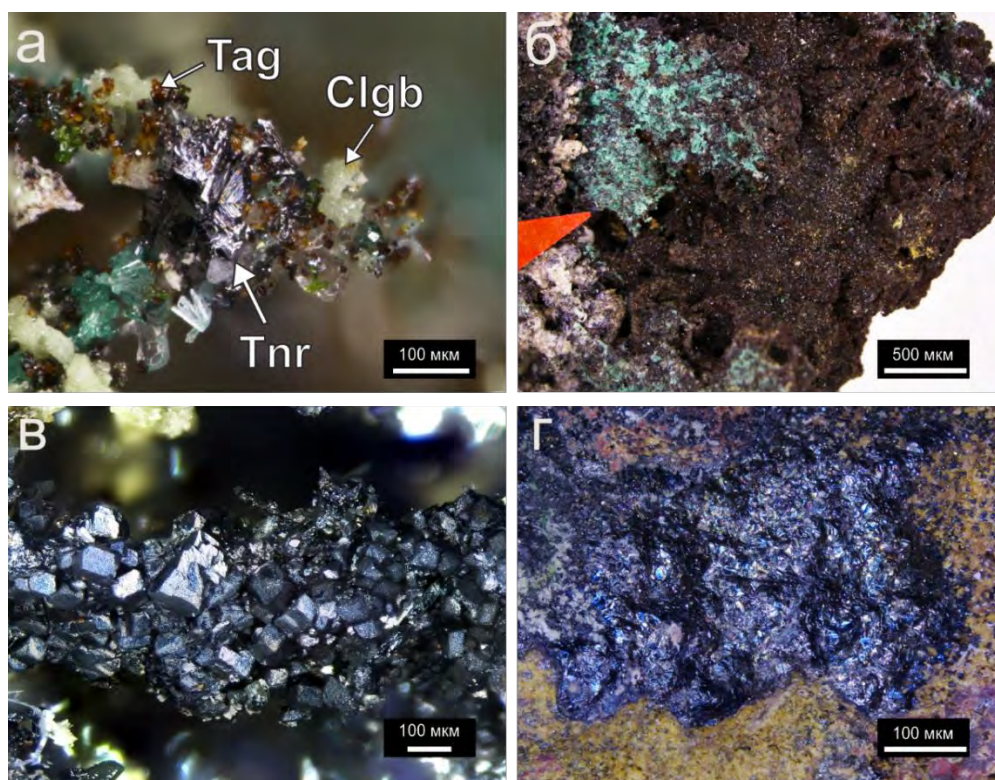


Рис. 3.4.1. Шпинелидные присыпки и корочки из отложений толбачинских фумарол: а – светло-коричневые одиночные кристаллы термаэрогенита (Tag), нарастающие на тенорит в ассоциации с кальциолангбейнитом (Clgb); б – тёмно-коричневая мелкокристаллическая корочка, сложенная термаэрогенитом и гематитом; в – корка стальено-серых ромбододекаэдров магнезиоферрита; г – полиминеральная корка с сине-фиолетовой побежалостью, состоящая из магнезиоферрита и гематита, на базальтовом шлаке. Светло-зелёный минерал на фото а и б – урусовит. Фото а–в – фумарола Арсенатная, г – ЮФП г. 1004.

Необычны находки игольчатых выделений магнезиоферрита, которые, вероятно, являются псевдоморфозами по ранним, предположительно, магнезиальным арсенатам – йохиллериту $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$ или никенихиту $\text{Na}(\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_3$ или борату людвигиту $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)_2$. Такие псевдоморфозы установлены в полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная (рис. 3.4.2, *г*; 3.4.3, *а–в*). Помимо магнезиоферрита, в этих псевдоморфозах могут присутствовать гематит и арсенудинаит $\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$, которые образуют с ним тесные сростания. На такие игольчатые выделения магнезиоферрита нарастают лангбейнит и метатенардит. В полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная магнезиоферрит находится в нескольких минеральных ассоциациях, описанных в работах (Рекон et al., 2018a; Schipalkina et al., 2020). Чаще всего он ассоциирует с другими оксидами (гематитом, теноритом и шпинелидами – шпинелью, купрошпинелью, термаэрогенитом, ганитом), йохиллеритом, сульфатами (лангбейнитом, кальциолангбейнитом, метатенардитом, вантгоффитом), санидином.

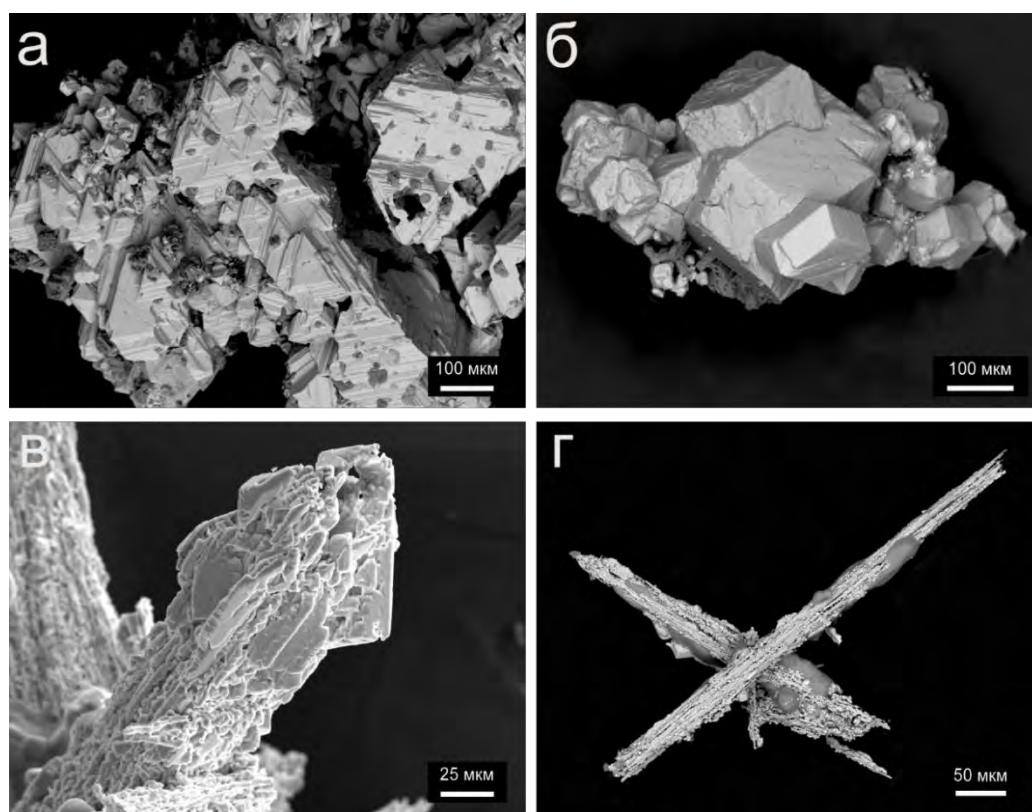


Рис. 3.4.2. Морфология магнезиоферрита из фумаролы Арсенатная: *а* – параллельные сростки октаэдрических кристаллов с блочно-ступенчатой поверхностью; *б* – сросток ромбододекаэдрических кристаллов; *в* – вытянутые скипетровидные сростки уплощенных (сдвойникованных?) кристаллов; *г* – игольчатые обособления, состоящие из магнезиоферрита и гематита с присыпкой лангбейнита. *а, б, г* – РЭМ-изображения в отражённых электронах, *в* – во вторичных.

В таком магнезиоферрите иногда присутствуют включения касситерита (рис. 3.4.3, *г*). В более глубоких зонах Арсенатной, в первую очередь, в ангидритовой зоне, магнезиоферрит чаще всего ассоциирует с гематитом, шпинелью, ангидритом, фторфлогопитом, форстеритом, гаюином, диопсидом, апатитом, иногда с уэксилдитом-(Y) $Y(VO_4)$. Содержание меди в таком магнезиоферрите невелико (до 0.8 мас. % CuO), и в ассоциирующем с ним гематите медь практически не фиксируется, тогда как в магнезиоферрите из полиминеральной зоны, которая находится выше по разрезу, примесь меди достигает 10 мас. % и более (см. ниже).

Очень тесно магнезиоферрит ассоциирует с гематитом. Иногда встречаются ламели гематита в кристаллах магнезиоферрита, в т.ч. ориентированные включения этого минерала вдоль плоскостей (111) магнезиоферрита (рис. 3.4.4, *а-б*). Нередко гематит находится в виде включений в сложных магнезиоферритовых агрегатах (рис. 3.4.4, *в*). Магнезиоферрит часто является более поздним минералом по отношению к гематиту и иногда нарастает на его пластинчатые кристаллы (рис. 3.4.4, *г*). Иногда магнезиоферрит (а также ганит и купрошпинель) эпитаксически нарастает на гематит (см гл. 3.2).

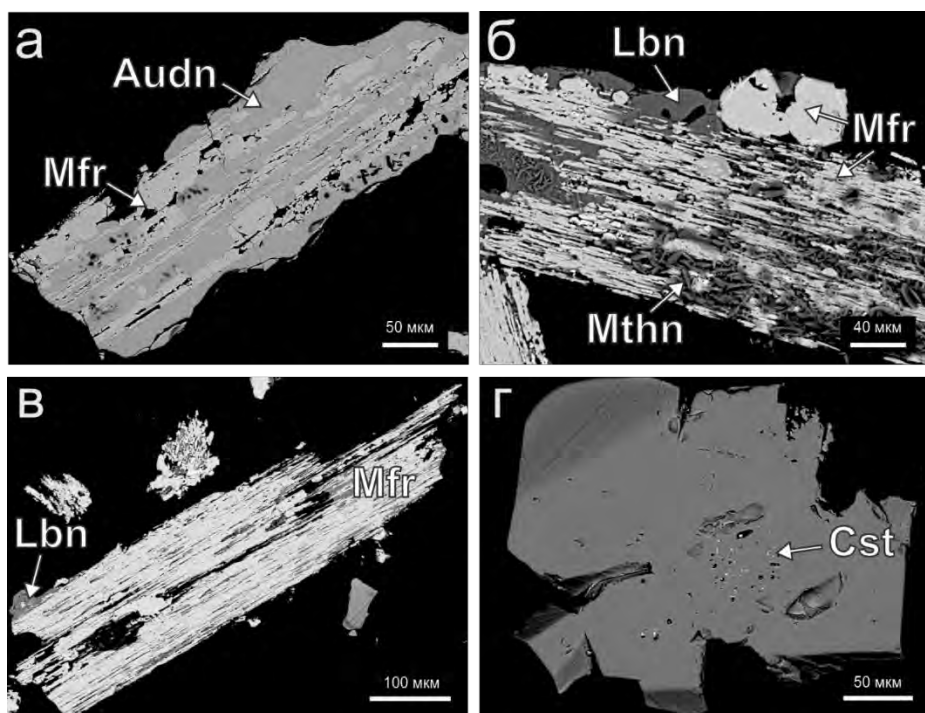


Рис. 3.4.3. Магнезиоферрит из отложений фумаролы Арсенатная: а-в – игольчатые псевдоморфозы по неустановленным минералам, сложенные магнезиоферритом (Mfr), арсенудинаитом (Audn) с более поздними метатенардитом (Mthn) и лангбейнитом (Lbn); г – включения касситерита (Cst) в магнезиоферрите. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Шпинель более редка, чем магнезиоферрит, в фумароле Арсенатная. Она встречена в двух зонах этой фумаролы – полиминеральной и ангидритовой. Шпинель присутствует в

виде октаэдрических кристаллов до 40 мкм и их сростков; встречаются ее массивные корки на других фумарольных минералах. Также шпинель образует тонкокристаллические агрегаты, сложенные отдельные кристаллами размером до 20 мкм. В полиминеральной зоне шпинель ассоциирует с гематитом, магнезиоферритом, йохиллеритом, теноритом, реже с другими минералами (рис. 3.4.5, *a–b*), а в ангидритовой зоне (рис. 3.4.5, *z–e*) в ассоциации с ней установлены магнезиоферрит, гематит, фторфлогопит, фторapatит, ангидрит, свабит, гаюин, повеллит, тилазит. По отношению к йохиллериту и силикатам шпинель является более поздним минералом, а с оксидами ее взаимоотношения более сложные.

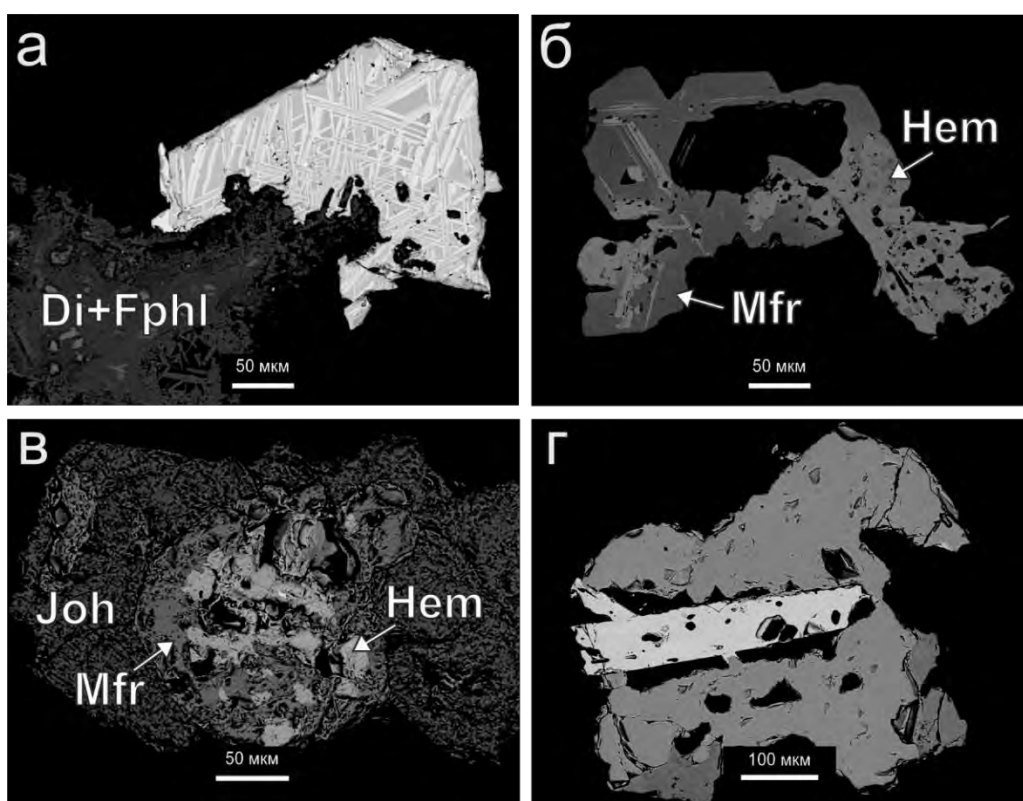


Рис. 3.4.4. Магнезиоферрит и гематит из отложений фумаролы Арсенатная: *a* – ламели распада гематита (светлые) в октаэдрическом кристалле магнезиоферрита, выросшем на агрегат силикатов (*Di* – диопсид, *Fphl* – фторфлогопит); *б* – ориентированные вростки гематита вдоль плоскостей (111) магнезиоферрита (*Mfr*); *в* – магнезиоферрит с изометричными включениями гематита, находящийся в ассоциации с йохиллеритом (*Joh*); *г* – магнезиоферрит обрастает пластинчатый кристалл гематита. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Иногда в кристаллах шпинели из полиминеральной зоны встречаются включения псевдобрукита до 5 мкм (рис. 3.4.5, *б*). Как и магнезиоферрит, шпинель нередко нарастает на гематит. Иногда встречаются полиминеральные корки, состоящие из этих трёх оксидов

с такой последовательностью образования: гематит–шпинель–магнезиоферрит (рис. 3.4.5, в).

Медные и цинковые шпинелиды

Из членов этой подгруппы в фумаролах Толбачика наиболее часто встречается ганит, реже – собственно медные шпинелиды купрошпинель и термаэрогенит, а франклинит представлен единичной находкой. Эти минералы иногда образуют тесные сростания между собой и встречаются преимущественно в полиминеральной зоне вместе с другими оксидами (гематитом, теноритом, магнезиоферритом, шпинелью, рутилом, корундом), медными арсенатами (йохиллеритом, урусовитом, эриклакманитом, ламмеритом и др.), сульфатами (минералами групп лангбейнита и афтиталита, вантгоффитом), хлоридами (сильвином, галитом) и другими минералами.

Ганит образует октаэдрические кристаллы размером в среднем 20 мкм и сростки таких кристаллов. Изредка встречаются циклические двойники (рис. 3.4.6, б), чаще – шпинелевые двойники по $\{111\}$, в т.ч. полисинтетические, образующие решётчатые структуры. Наиболее часто этот шпинелид здесь ассоциирует с гематитом и теноритом (рис. 3.4.7, б–г; рис. 3.4.8, а, в–г). Ганит является единственным шпинелидом в Арсенатной, у чьих кристаллов иногда наблюдается зональное строение (?): их внешняя зона (Ghn2) обогащена франклинитовым компонентом $ZnFe^{3+}_2O_4$ по сравнению с ядром (Ghn1: рис. 3.4.7, а). Судя по наблюдаемому на этой фотографии строению кристалла, эта зональность скорее всего является результатом автоэпитаксии более железного ганита на менее железном. Встречаются крупные (до 50 мкм) кристаллы ганита, «фаршированные» гематитом (рис. 3.4.7, б). Иногда ганит совместно с гематитом образует вростки в урусовите (рис. 3.4.7, в), а вместе с купрошпинелью нарастает на гематит или замещает его кристаллы с поверхности (рис. 3.4.7, г).

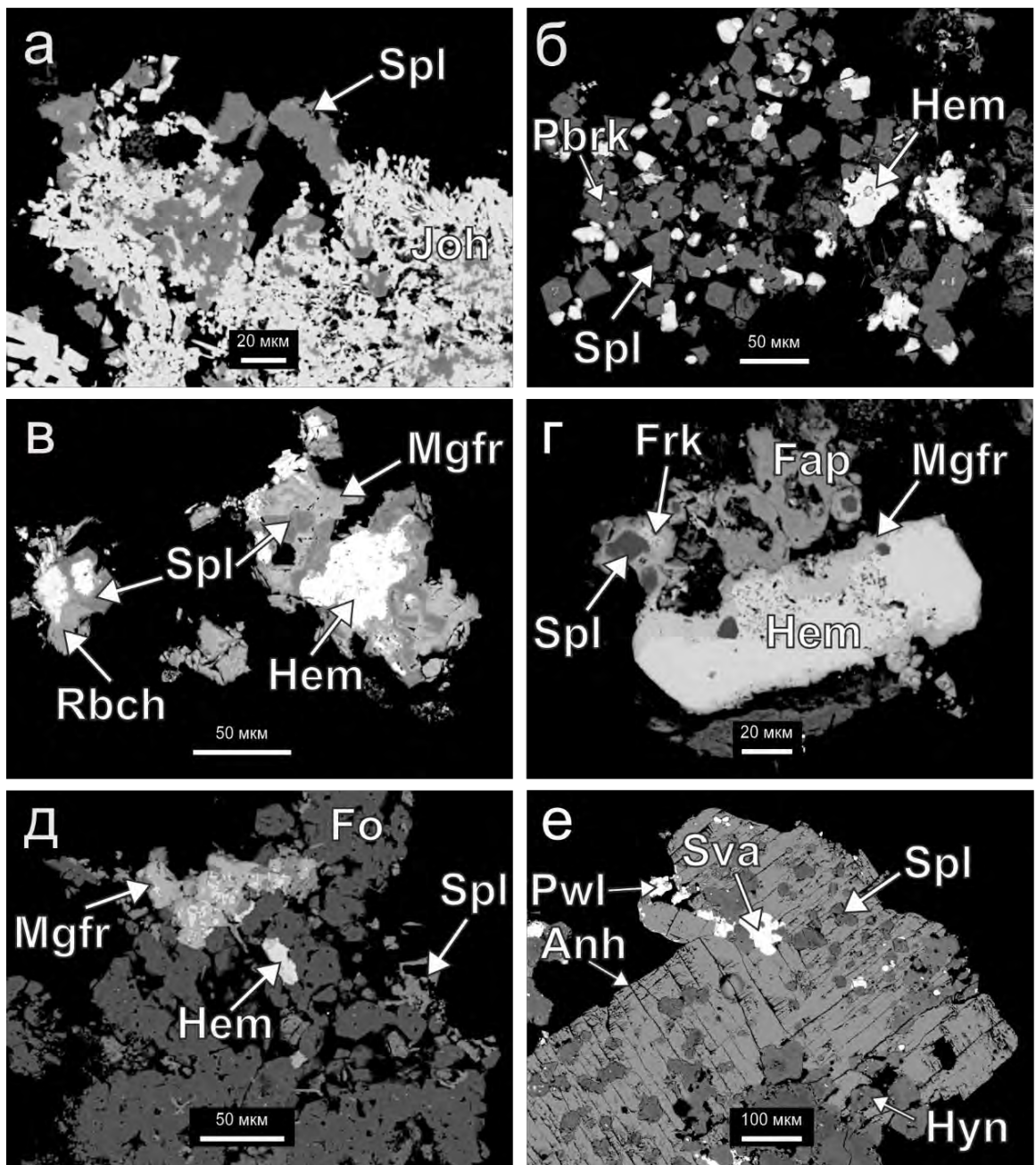


Рис. 3.4.5. Шпинель (Spl) из отложений фумаролы Арсенатная: а – шпинель нарастает на сросток пластинчатых кристаллов йохиллерита (Joh); б – шпинель с включениями псевдобрукита (Pbrk) в ассоциации с гематитом (Hem); в – шпинель в ассоциации с магнезиоферритом (Mgfr) и рябчиковитом $CuMg[Si_2O_6]$ (Rbch) обрастает гематит; г – шпинель, покрытая коркой франклинита (Frk), а также находящаяся в виде включений в гематите, Fap – фторапатит; д – шпинель нарастает на форстерит в ассоциации с гематитом и магнезиоферритом; е – шпинель в виде включений в ангидрите в ассоциации со свабитом (Sva), повеллитом (Pwl), гаюином (Hyn). РЭМ-изображения в отражённых электронах.

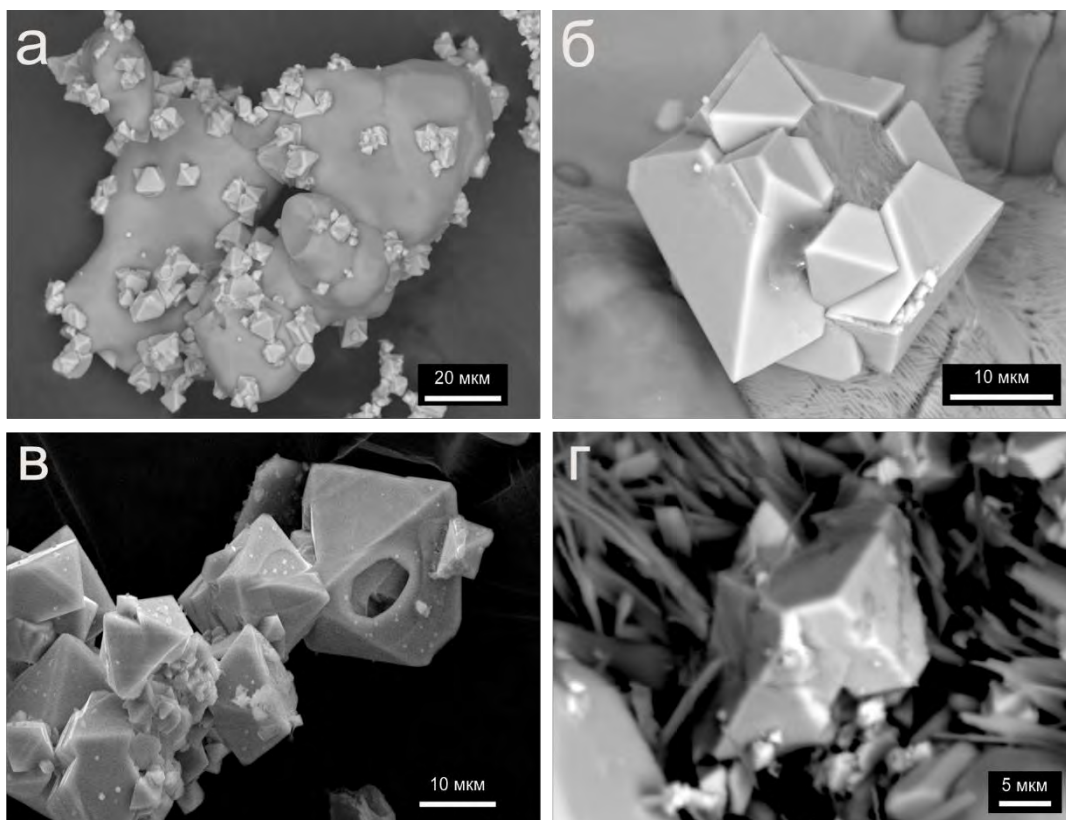


Рис. 3.4.6. Морфология медно-цинковых шпинелидов из fumarоля Арсенатная: а – одиночные октаэдров ганита и их сrostки на лангбейните; б – сложный циклический двойник ганита на лангбейните; в – сrostок октаэдров термаэрогенита; г – сдвойникованный (?) кристалл купрошпинели на сульфатной корке. А, б, г – РЭМ-изображения в отражённых электронах, в – во вторичных.

Особый интерес представляют находки собственно медных шпинелидов – **купрошпинели** и **термаэрогенита**, которые до наших работ не были известны в природе: купрошпинель была ранее достоверно известна только в техногенных образованиях, а термаэрогенит описан нами как новый минерал (Rekov et al., 2018b). Купрошпинель чаще всего встречается в виде массивных корок, реже образует отдельные октаэдры размером до 20 мкм. У кристаллов купрошпинели иногда проявлено двойникование по $\{111\}$ (рис. 3.4.6, г), а также отмечены автоэпитаксические сrostки. Наиболее часто этот минерал находится в тесной ассоциации с гематитом: так, купрошпинель обрастает таблитчатые кристаллы гематита, эпитахсически нарастает на пластинчатый гематит (рис. 3.4.7, д) и нередко частично замещает гематит, в т.ч. содержащий олово (рис. 3.4.7, д–е). Также купрошпинель встречается в ассоциации с санидином, вантгоффитом, лангбейнитом, псевдобрукитом.

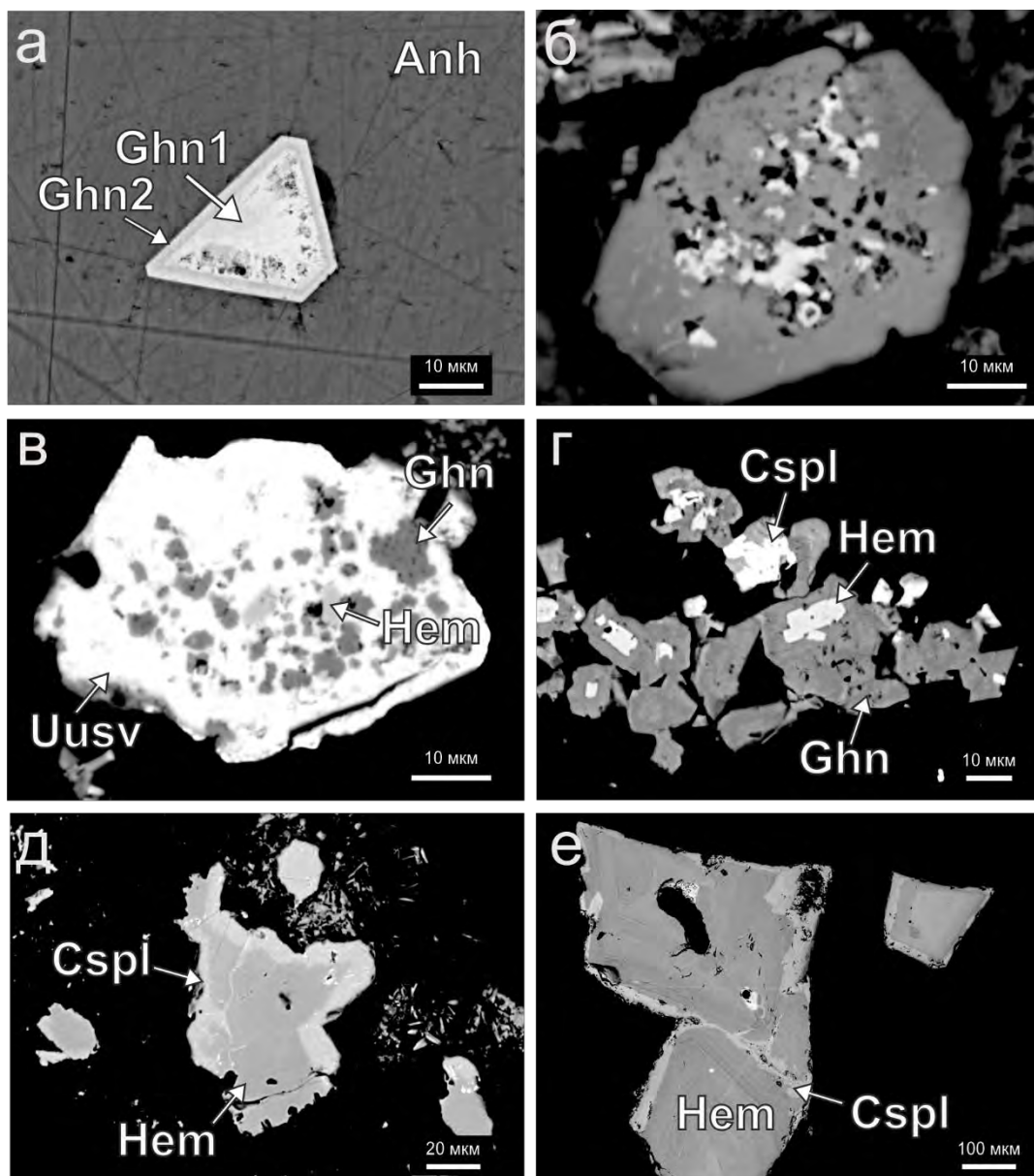


Рис. 3.4.7. Ганит и купрошпинель из отложений фумаролы Арсенатная: а – зональный кристалл ганита, в котором ядро (Ghn1) отвечает более железному ганиту, а кайма (Ghn2) – менее железному (см. ниже); б – кристалл ганита с многочисленными включениями гематита (светлый); в – ганит с гематитом в виде включений в урусовите (Uusv); г – ганит обрастает кристаллы гематита вместе с купрошпинелью (Cspl); д, е – купрошпинель замещает кристаллы оловосодержащего гематита. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Термаэрогенит образует кристаллы размером до 20 мкм, иногда скелетные, которые формируют корки. Кроме граней октаэдра {111} у кристаллов термаэрогенита отмечены грани ромбододекаэдра {110}. Внутреннее строение его кристаллов обычно блочное, несмотря на идеальную внешнюю форму. Термаэрогенит иногда образует цепочки

кристаллов на тенорите и лангбейните (рис. 3.4.8, *a*) и часто ассоциирует с ганитом: термаэрогенит зачастую является более поздней фазой (рис. 3.4.8, *б-г*) либо равноправно с ганитом нарастает на гематит.

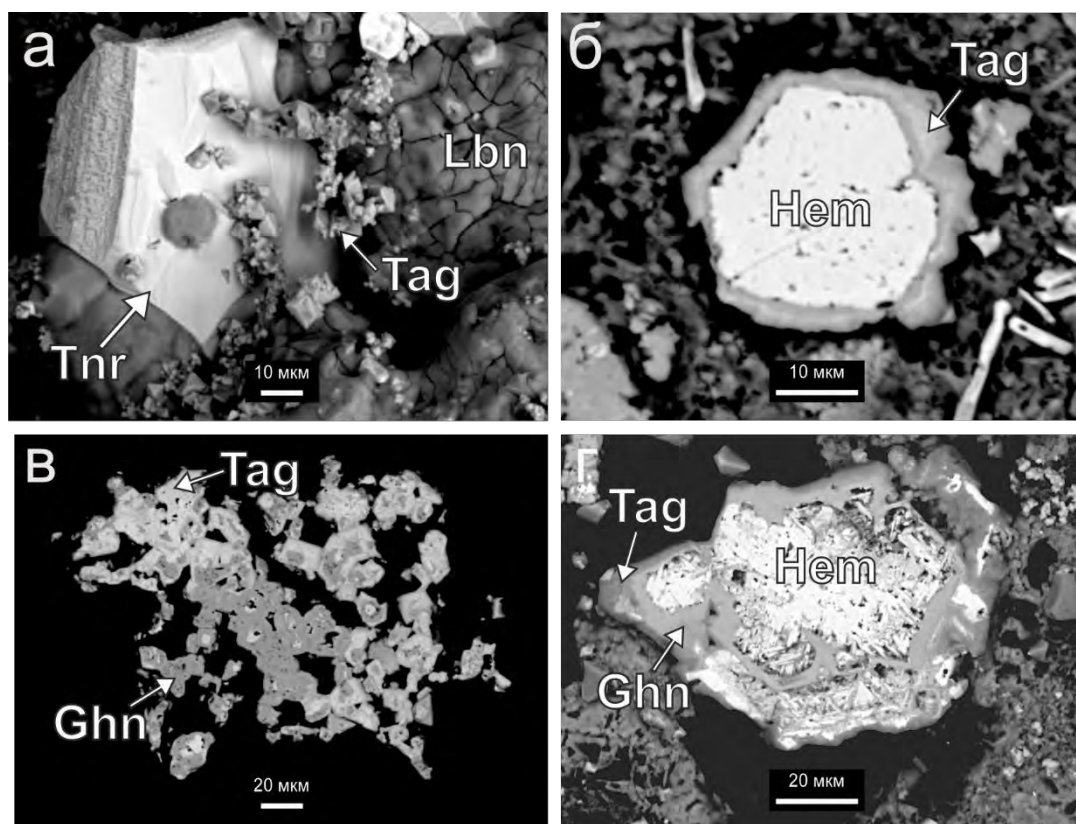


Рис. 3.4.8. Термаэрогенит (Tag) в отложениях fumarола Арсенатная: а – октаэдрические кристаллы на тенорите в ассоциации с лангбейнитом (Lbn); б – кайма термаэрогенита обрастает призматический кристалл гематита; в – термаэрогенит обрастает ганит (Ghn); г – сложный агрегат гематита и шпинелидов. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Магнезиальные и медно-цинковые шпинелиды в fumarоле Арсенатная иногда образуют сложные полиминеральные срастания между собой и с гематитом (рис. 3.4.9); зачастую в таких агрегатах сложно установить последовательность образования минералов. Можно предположить, что сначала вместе росли гематит, термаэрогенит и магнезиоферрит, а потом на них выросли шпинель и ганит. Однако в большинстве случаев медно-цинковые шпинелиды формируют корки на более раннем гематите, тогда как для магнезиальных шпинелидов, помимо того, наблюдаются ритмично-зональные сростки с гематитом, что может косвенно указывать на существование при высокой температуре в fumarольной системе твёрдых растворов шпинель–гематит и магнезиоферрит–гематит, впоследствии распавшихся.

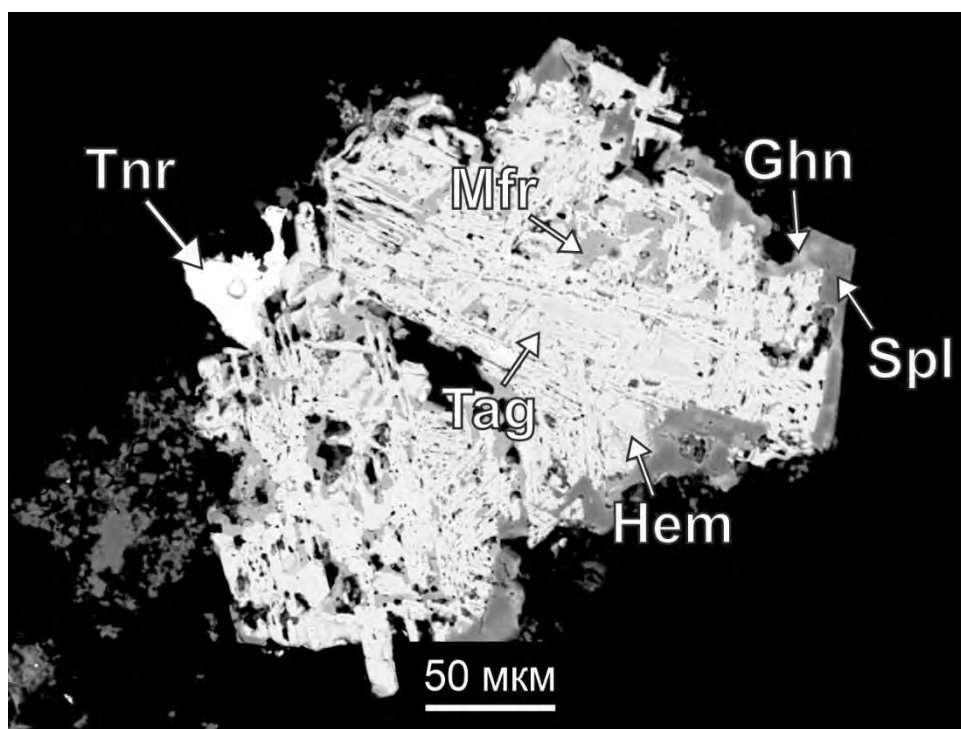


Рис. 3.4.9 Сложный агрегат гематита (Hem) и шпинелидов, вместе с теноритом наросший на санидиновую корку. Гематит находится в тесных срастаниях с термаэрогенимом (Tag) и магнезиоферритом, и эти сростки покрыты тонкой корочкой, состоящей из ганита (Ghn) и шпинели (Spl). РЭМ-изображение в отражённых электронах.

Хромшпинелиды

Отдельно стоит рассматривать фумарольные медьсодержащие хромшпинелиды из Арсенатной. Богатые медью разновидности хромита, магнезиохромита и цинкохромита были обнаружены нами (Pekov et al., 2018b; Сандалов и др., 2022) в нескольких переработанных фумарольным газом микроксенолитах (до 2 см) ультраосновной существенно оливиновой породы с первично магматическими хромшпинелидами. Скорее всего, медьсодержащие хромшпинелиды сформировались в результате изменения этого первичного хромшпинелида в ходе газовой-метасоматического процесса, детально описанного в работах (Булах и др., 2023а,б). Эти три минерала встречаются в виде изометричных октаэдрических кристаллов до 60 мкм, которые находятся в ассоциации с оливином (F₀₈₃₋₈₅) и новообразованным гематитом (рис. 3.4.10). Все кристаллы хромшпинелидов являются зональными и обладают решетчатой структурой – возможно, это результат двойникования, произошедшего при формировании псевдоморфоз Zn- и Cu-содержащих хромшпинелидов по первичному хромиту. В некоторых случаях ядро индивидов хромшпинелидов сложено хромитом, а кайма – цинкохромитом (рис. 3.4.10, б),

однако в других кристаллах хромит является более поздним минералом, развивающимся по магнезиохромиту. Можно предположить, что фумарольные медьсодержащие хромшпинелиды в Арсенатной сформировались в такой последовательности: магнезиохромит - хромит - цинкохромит.

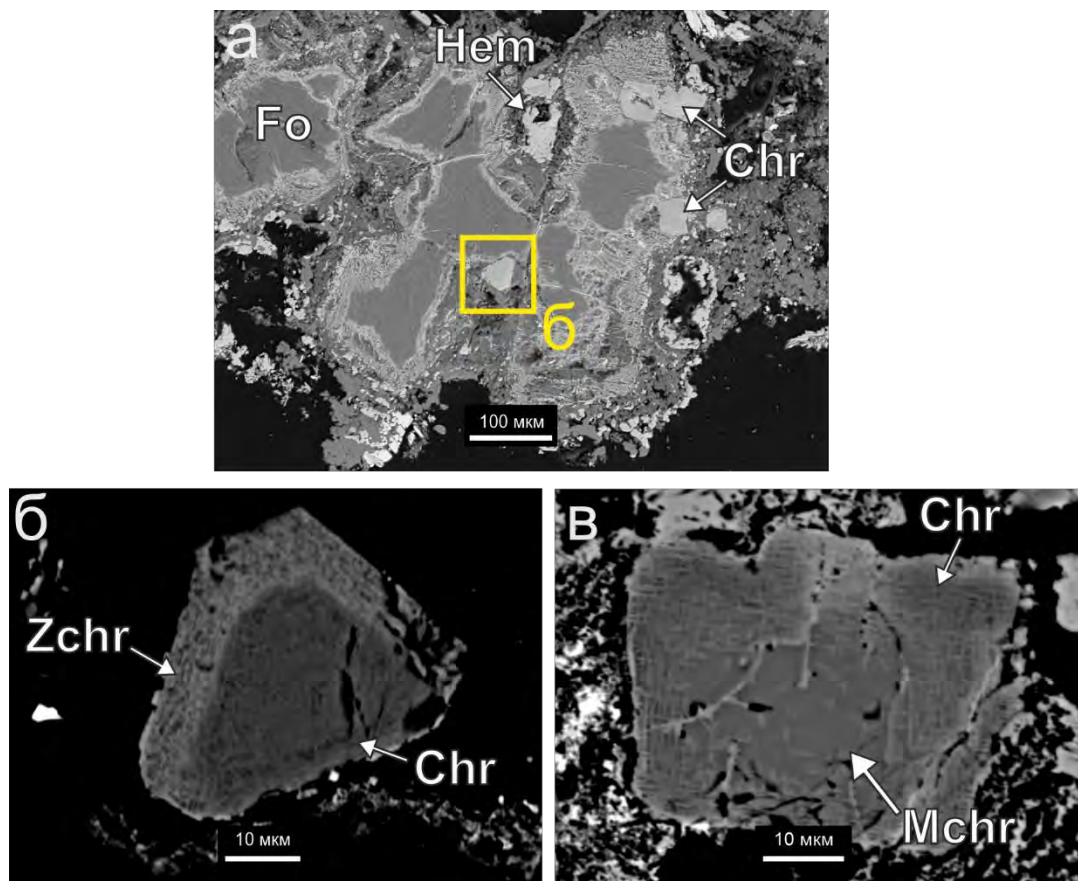


Рис. 3.4.10. Хромшпинелиды в отложениях фумаролы Арсенатная: а – изменённый фумарольным газом микроксенолит ультрабазита с хромитом (Chr), форстеритом (Fo) и новообразованным гематитом (Hem); б – зональный кристалл, ядро которого сложено хромитом, а кайма – цинкохромитом (Zchr); в – кристалл магнезиохромита (Mchr) с решётчатыми хромитовыми структурами по периферии. Жёлтым прямоугольником показан участок, изображенный на фото (б). РЭМ-фото в отражённых электронах.

Шпинелиды Южного фумарольного поля горы 1004

В отложениях палеофумарол ЮФП горы 1004 шпинелидная минерализация проявлена слабее, чем в Арсенатной, и представлена пятью минеральными видами: магнезиоферритом, купрошпинелью, шпинелью, цинкохромитом и франклинитом. Шпинелиды здесь образуют октаэдрические кристаллы размером до 20 мкм, прерывистые и массивные корки на изменённом фумарольным газом базальтовом шлаке. Чаще всего

шпинелиды находятся в ассоциации с оловосодержащим гематитом, нарастая на него; реже они встречаются вместе с флюоритом, фторапатитом, корундом, церианитом-(Ce) и резницкиитом $\text{CaMg}(\text{VO}_4)\text{F}$. Наиболее распространённым шпинелидом здесь является магнезиоферрит. Он образует как массивные агрегаты размером до 0.5 мм, находящиеся в тесных срастаниях с гематитом и церианитом-(Ce) (рис. 3.4.11, а), так и присыпки из кристаллов до 10 мкм в ассоциации со шпинелью и редким резницкиитом (рис. 3.4.11, б). Нередко в магнезиоферрите фиксируются обособления гематита неправильной формы.

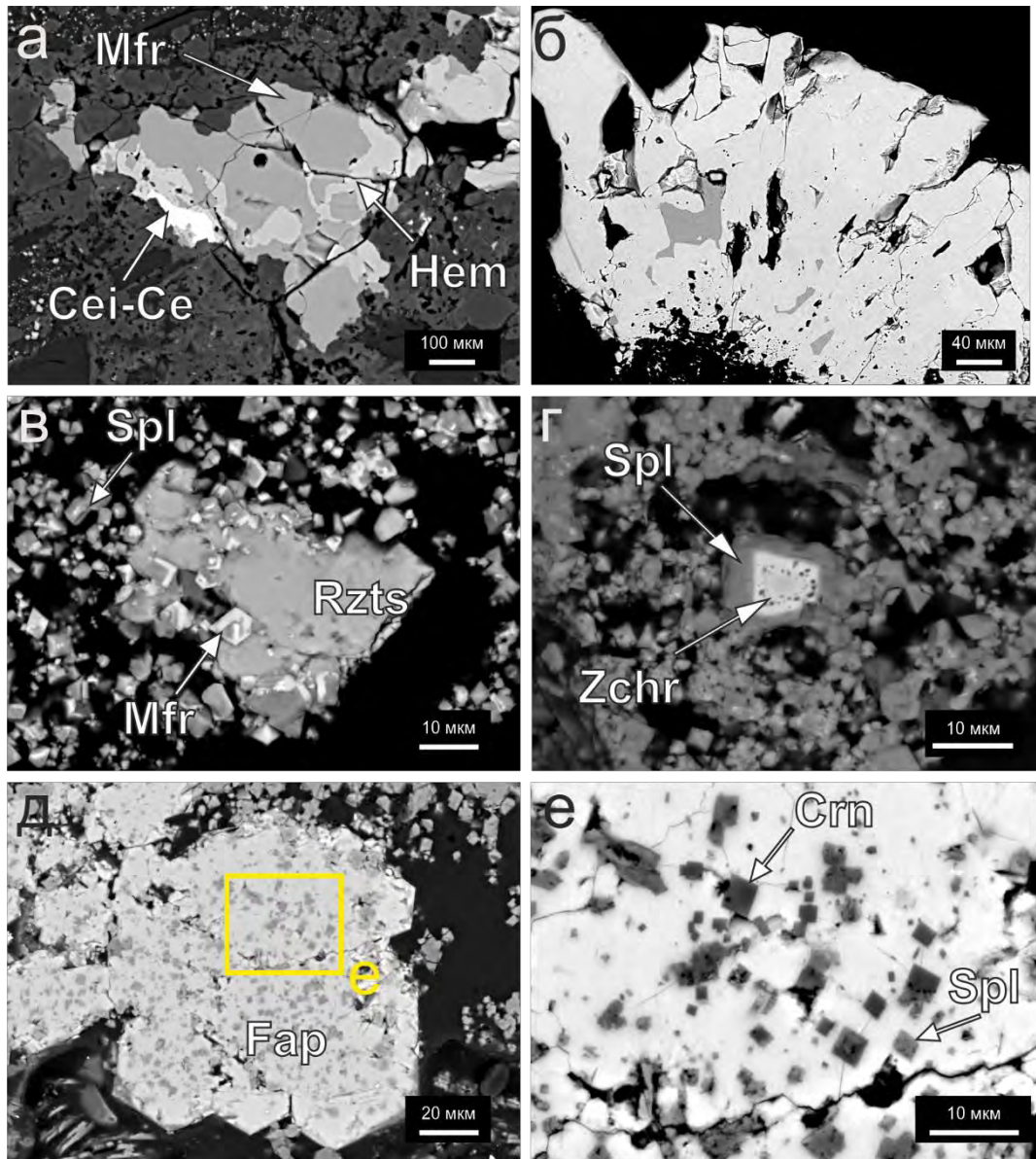


Рис. 3.4.11. Магнезиальные шпинелиды и цинкохромит из отложений палефумарол ЮФП горы 1004: а – обособления магнезиоферрита (Mfr) с гематитом (Hem) и церианитом-(Ce) (CeI-Ce) в кавернах базальтового шлака; б – магнезиоферрит (тёмный) в гематите (светлый); в – шпинель (Spl) и магнезиоферрит на резницкиите (Rzts); г –

шпинель обрастает цинкохромит (Zchr); д, е – кристалл фторопатита (Fap) с включениями шпинели и корунда (Crn). РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Шпинель образует гладкогранные октаэдрические кристаллы и их сростки, а также, что необычно для этого минерала из других объектов, корки на кристаллах цинкохромита (рис. 3.4.11, *з*): шпинель, возможно, замещает цинкохромит или эпитаксически нарастает на него. Помимо этого, шпинель совместно с корундом встречается в виде многочисленных включений размером до 5 мкм во фторопатите (рис. 3.4.11, *д–е*). С магнезиоферритом и гематитом шпинель образует тесные сростания (рис. 3.4.12), которые напоминают структуры распада, при этом обособления (предположительно, ламели распада) гематита тяготеют к шпинели, а магнезиоферрит концентрируется преимущественно в периферийных частях таких сложных по строению полиоксидных агрегатов.

Купрошпинель и франклинит распространены незначительно. Они найдены только в тесной ассоциации с гематитом. Купрошпинель образует скопления октаэдрических кристаллов в кавернах крупных пластинчатых кристаллов гематита (рис. 3.4.13, *а–б*), а франклинит формирует одиночные октаэдрические кристаллы внутри и на поверхности полых агрегатов мартита – псевдоморфоз гематита по октаэдрам магнетита (рис. 3.4.13, *в–г*).

Данные по фумарольному магнетиту, установленному автором в виде реликтов в мартите, приведены в главе, посвященной гематиту.

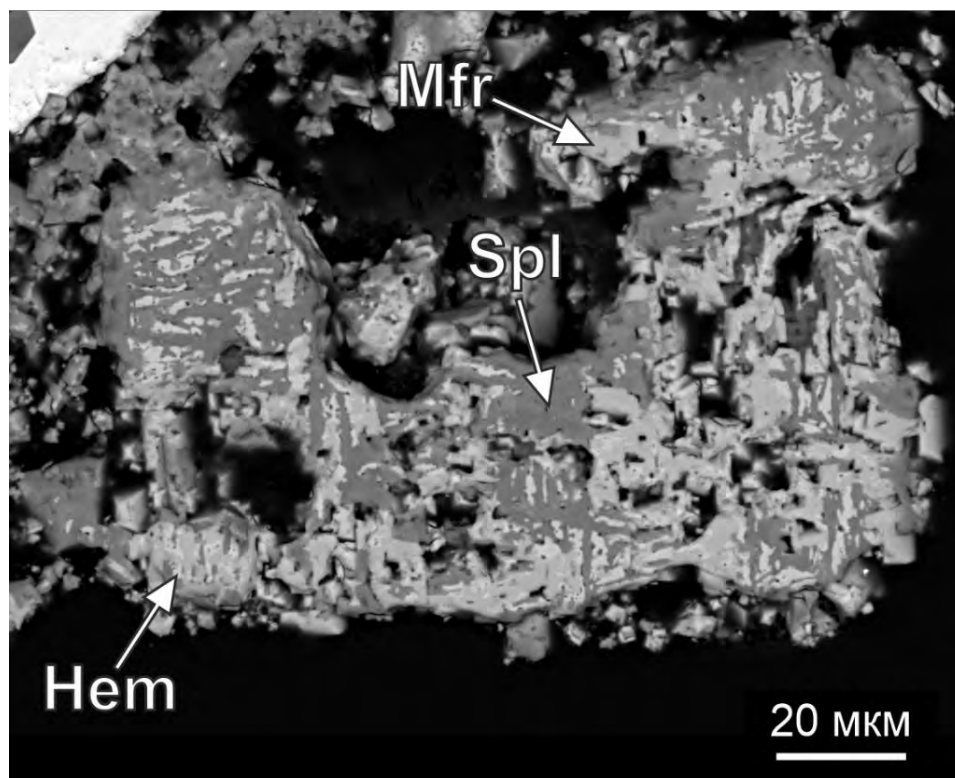


Рис. 3.4.12. Тесные срастания медьсодержащих магнезиоферрита, шпинели и гематита, ЮФП г. 1004. РЭМ-изображение в отражённых электронах.

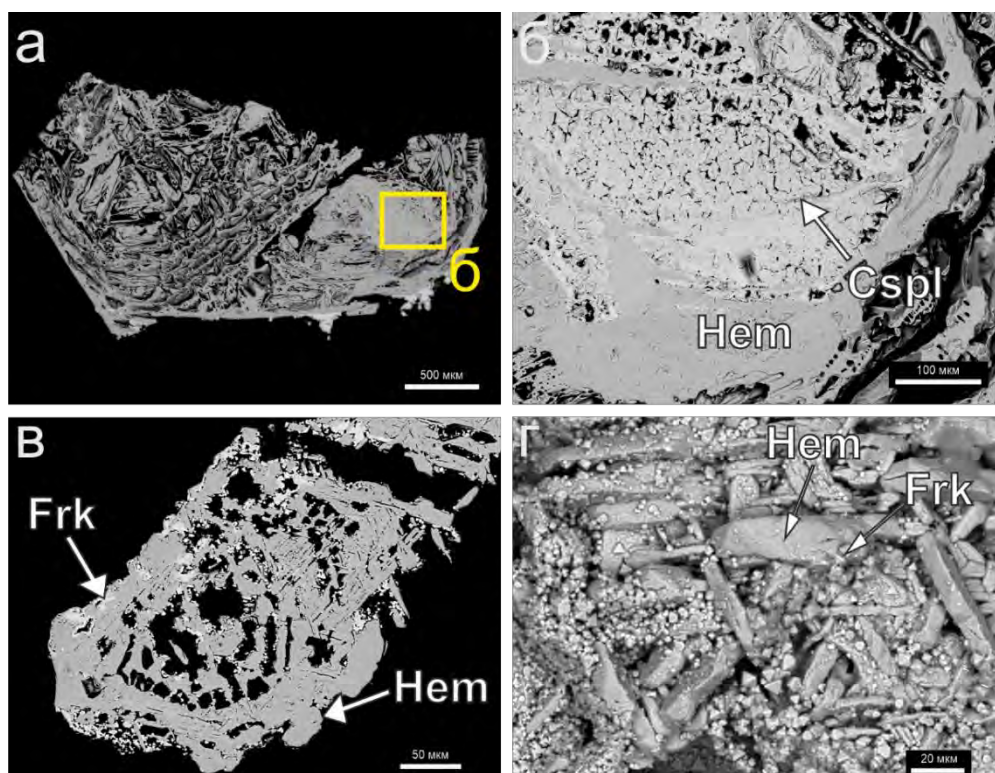


Рис. 3.4.13. Купрошпинель и франклинит из отложений палеофумарол ЮФП, г. 1004: а, б – пластинчатый кристалл гематита, в кавернах которого находятся агрегаты купрошпинели; в, г – одиночные октаэдры франклинита (Frk) на поверхности и внутри мартитового агрегата. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

Химический состав шпинелидов

Химический состав шпинелидов из толбачинских фумарол исследован на материале 217 анализов, преобладающая часть которых (201) отражает составы шпинелидов из фумаролы Арсенатная, а 16 – из палеофумарол ЮФП г. 1004. Такое распределение связано с существенной меньшей распространённостью минералов группы шпинели в отложениях палеофумарол древнего шлакового конуса Гора 1004 по сравнению с Арсенатной. Расчёт коэффициентов в эмпирических формулах проводился на сумму металлов, равную трём, и четыре атома О. Для соблюдения баланса положительных и отрицательных зарядов произведён пересчёт разновалентных Fe и Mn (которые первоначально были заданы в виде Fe_2O_3 и MnO): в случае, если сумма зарядов при исходном расчёте превышала 8.000 единиц, то часть железа переводилась в двухвалентную форму, а если меньше указанного значения, то часть Mn^{2+} пересчитывалась на Mn^{3+} .

Представительная подборка электронно-зондовых анализов фумарольных шпинелидов Толбачика дана в таблицах №№ 3.4.1–4. Состав этих шпинелидов характеризуется разнообразием. Среди двухвалентных катионов видообразующими в разных случаях являются Mg, Zn, Cu и Fe^{2+} , а из трёхвалентных – Fe^{3+} , Al, Cr; в виде ощутимых примесей установлены Mn, Co, Ni, V, Ti, Sn и Sb. Как видно из полученных данных, фумарольные шпинелиды концентрируют нетипичные для минералов этой группы из других геологических формаций халькофильные элементы (Cu, Sn, Sb), причем медь оказывается видообразующим компонентом в двух минералах – термаэрогените CuAl_2O_4 и купрошпинели CuFe_2O_4 . Стоит отметить, что примесь меди в определяемых электронно-зондовым методом количества фиксируется в большинстве проанализированных образцов шпинелидов.

Составы толбачинских фумарольных шпинелидов хорошо распределяются между двумя описанными выше группами с разным преобладающим двухвалентным катионом (A^{2+}): 1) магниальные (магнезиоферрит и шпинель), 2) медные (купрошпинель и термаэрогенит) и цинковые (ганит, франклинит); отдельно выделяется третья группа с доминирующим $B^{3+} = \text{Cr}^{3+}$ – хромшпинелиды (хромит, цинкохромит и магнезиохромит). Такое разбиение также хорошо коррелирует с пространственно-генетическим распределением шпинелидов в отложениях Арсенатной: магниальные шпинелиды встречаются как в нижних (ангидритовая зона), так и в средних (полиминеральная зона) частях вертикального разреза фумаролы, медные и цинковые – только в полиминеральной зоне, а хромшпинелиды приурочены исключительно к изменённым микроксенолитам ультрабазитового состава. Химический состав шпинелидов из активной фумаролы

Арсенатная и палеофумарол ЮФП г. 1004 принципиально не различается, лишь в шпинелидах из второго объекта не установлена примесь Sb.

Магнезиальные шпинелиды

По разнице в содержании меди можно, пусть и несколько условно, выделить две разновидности магнезиоферрита: низкомедистую, до безмедистой (< 1.0 мас. % CuO: пример в табл. 3.4.1, ан. 10), и высокомедистую (> 1.0 мас. % CuO: табл. 3.4.1., ан. 4, 6). Первый тип характерен для нижних горизонтов разреза фумаролы Арсенатная, где расположена ангидритовая зона. Такой магнезиоферрит находится в ассоциации с диопсидом и гематитом и образует скопления октаэдрических кристаллов. Высокмедистая разновидность отмечена в ассоциации с другими медьсодержащими шпинелидами и медьсодержащим гематитом в промежуточных зонах, выше по разрезу. Однако такая закономерность соблюдается не всегда: в той же полиминеральной зоне установлен магнезиоферрит с низким содержанием Cu. Максимальная концентрация меди отмечена в магнезиоферрите из полиминеральной зоны фумаролы Арсенатная – до 14.7 мас. % CuO (0.39 а.ф. Cu; табл. 3.4.5); магнезиоферрит из этой зоны также характеризуется небольшими примесями Sn (до 0.8 мас. % SnO₂ – 0.01 а.ф. Sn) и Sb (до 0.35 мас. % Sb₂O₅ – < 0.01 а.ф. Sb), чего в других шпинелидах не было зафиксировано. Содержание ZnO в толбачинском магнезиоферрите низкое по сравнению с остальными шпинелидами (максимальное – до 3.8 мас. % ZnO).

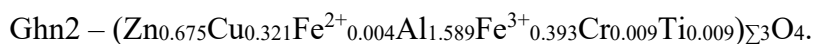
В фумарольной шпинели содержания меди и цинка бывают значительными – до 10.9 мас. % CuO и до 12.3 мас. % ZnO. Примесь Zn в том или ином количестве (табл. 3.4.5) отмечена во всех исследованных образцах.

Медные и цинковые шпинелиды

В данной группе шпинелидов зафиксировано максимальное содержание меди: (CuO в мас. %): 28.6 – купрошпинель, 26.9 – термаэрогенит. Представляют особый интерес впервые установленные ряды твердых растворов между ганитом и термаэрогенитом и между купрошпинелью и термаэрогенитом. Ряд ганит–термаэрогенит является непрерывным в области составов приблизительно Ghn₇₅Tag₂₅–Ghn₃₅Tag₆₅, а образцов этих шпинелидов с низкими содержаниями меди (< 2 мас. % CuO для ганита) и цинка (< 14 мас. % ZnO для термаэрогенита) не зафиксировано. Эмпирически установленный ряд термаэрогенит-купрошпинель имеет единственный разрыв в поле Cspl₇₅Tag₂₅–Cspl₅₅Tag₄₅. Стоит отметить, что в купрошпинели (из отложений палеофумарол ЮФП г. 1004: табл. 3.4.4, ан. 1) зафиксировано максимальное содержание олова для всех шпинелидов – до 2.0 мас. % SnO₂. Франклинит в толбачинских фумаролах встречается крайне редко, поэтому уверенно говорить о каких-либо закономерностях его химического состава довольно

сложно. Однако, по полученным данным, в франклините зафиксировано максимальное содержание Ti (до 5.5 мас. % TiO₂) среди всех фумарольных шпинелидов.

По химическому составу толбачинские шпинелиды весьма однородны, и только у индивидов ганита наблюдаются зональные кристаллы (или же полигенерационные агрегаты). Так, изучен кристалл ганита, в котором ядро (Ghn1) обогащено Fe, а также Mn и Ti по сравнению с каймой (Ghn2): см. рис. 3.4.7а. Состав этих зон следующий:



Хромшпинелиды

Особенностью химического состава толбачинских медьсодержащих хромшпинелидов является стабильное присутствие примесей Ti (0.8–1.8 TiO₂) и V (0.1–0.3 мас. % V₂O₃), в отличие от эксгальционных магнезиальных, медных и цинковых шпинелидов с Al и Fe³⁺ в качестве видообразующих компонентов. Высоки содержания рассчитанного Fe²⁺ в хромшпинелидах (макс. FeO в мас. %): 17.2 – в магнезиохромите, 16.4 – в хромите, 11.2 – в цинкохромите; вероятно, это реликтовый компонент исходного хромшпинелида, лишь частично измененного фумарольным газом. Такое закономерное уменьшение содержания FeO в этих шпинелидах может указывать на последовательность их образования (от менее окислительных условий к более окислительных) – магнезиохромит–цинкохромит–хромит. В целом максимальное содержание меди в хромшпинелидах (табл. 3.4.6: до 10.1 мас. % CuO в цинкохромите) меньше, чем у магнезиальных, медных и цинковых фумарольных шпинелидов.

Данные рентгеновской дифракции для толбачинских фумарольных шпинелидов

Методами монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции (МРД и ПРД) определены размеры элементарных ячеек собственно медных шпинелидов, а также медьсодержащих ганита, магнезиоферрита и шпинели. Особое внимание уделено термаэрогениту, который описан как новый минерал (Rekov et al., 2018b). Все полученные рентгенограммы хорошо соответствуют кубическим оксидным шпинелидам (табл. 3.4.7 и 3.4.8).

Данные МРД и ПРД в части систематических погасаний указывают на пространственную группу $Fd\bar{3}m$, в которой кристаллизуются шпинели типа «2–3» (по классификации: Biagoni, Pasero, 2014; Bosi et al., 2018).

Таблица. 3.4.1. Представительные анализы химического состава магнезиальных шпинелидов из отложений фумаролы Арсенатная: 1–3, 5, 11 – шпинель; 4, 6–10 – магнезиоферрит. Анализы даны в порядке уменьшения содержания SiO.

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	5670_02	5675_02	122_01	5655_04	5667_02	261_01	H22-51_10	243_07	252_01	118-5_02	257_02
Массовые %											
MgO	13.27	17.54	16.04	17.65	23.80	18.94	19.50	22.39	19.42	22.17	25.99
MnO	0.61	0.74	0.51	1.10	0.36	3.18	-	-	0.98	0.12	0.67
FeO	-	0.20	0.92	-	1.58	-	-	-	-	-	-
CoO	-	-	-	-	-	-	0.84	-	-	-	-
NiO	0.87	-	-	-	-	-	0.23	-	-	-	-
CuO	10.89	6.86	4.34	3.22	1.84	1.43	1.25	0.63	0.57	0.47	0.38
ZnO	5.98	8.42	12.28	0.60	2.95	0.53	0.55	0.82	0.41	0.76	0.84
Al ₂ O ₃	32.93	61.12	58.36	0.66	63.70	6.35	-	20.11	1.25	19.84	52.27
Cr ₂ O ₃	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	0.16	-
Mn ₂ O ₃	1.57	-	-	0.77	-	3.12	3.36	1.09	0.28	0.48	2.12
Fe ₂ O ₃	34.29	4.54	7.08	77.29	5.43	68.35	74.54	55.19	78.04	56.06	17.98
TiO ₂	-	0.41	0.24	-	0.73	0.20	-	0.45	-	0.54	0.57
SnO ₂	-	-	-	-	-	-	0.18	-	0.22	-	-
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0.36	-	-	-	-
Сумма	100.41	99.83	99.86	101.29	100.39	102.10	100.81	100.68	101.17	100.60	100.82
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O											
Mg	0.588	0.687	0.641	0.874	0.884	0.876	0.965	0.983	0.952	0.982	0.974
Mn ²⁺	0.015	0.016	0.012	0.031	0.008	0.083	-	-	0.027	0.003	0.014
Fe ²⁺	-	0.004	0.021	-	0.033	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	0.022	-	-	-	-
Ni	0.021	-	-	-	-	-	0.006	-	-	-	-
Cu	0.245	0.136	0.088	0.081	0.035	0.033	0.031	0.014	0.014	0.011	0.007
Zn	0.131	0.163	0.243	0.015	0.054	0.012	0.013	0.018	0.010	0.017	0.016
Al	1.154	1.894	1.845	0.026	1.871	0.232	-	0.698	0.048	0.695	1.548
Cr	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	0.004	-
Mn ³⁺	0.079	-	-	0.043	-	0.164	0.085	0.054	0.016	0.024	0.090
Fe ³⁺	0.767	0.090	0.143	1.931	0.102	1.595	1.862	1.223	1.930	1.253	0.340
Ti	-	0.008	0.005	-	0.014	0.005	-	0.010	-	0.012	0.011
Sn	-	-	-	-	-	-	0.002	-	0.003	-	-
Sb ⁵⁺	-	-	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-

Примечание. Здесь и далее значения ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом отмечены «-».

Таблица 3.4.2. Представительные анализы химического состава медных и цинковых шпинелидов из фумаролы Арсенатная: 1, 2, 7, 8 – термаэрогенит; 3–6 – купрошпинель; 9–12, 14 – ганит; 13 – франклинит. Анализы даны в порядке уменьшения содержания CuO .

образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	5673 02	5664 05	146 01	119 01	129 01	5662 02	5664 04	5673 04	5669 01	5676 13	5671 13	5666 01	147 05	5696 01
Массовые %														
MgO	-	-	2.80	2.99	2.98	5.07	-	-	-	0.12	0.42	0.59	8.49	2.66
MnO	-	-	1.78	1.08	1.08	0.17	-	-	-	-	-	-	3.10	-
FeO	-	-	-	-	-	-	-	2.88	-	2.16	-	-	-	0.93
CuO	25.67	25.47	25.27	25.15	24.69	23.88	23.64	22.85	17.65	15.27	13.72	13.02	7.87	2.94
ZnO	17.43	18.33	4.31	3.84	3.85	3.55	18.29	16.09	26.17	25.99	30.66	29.25	17.89	35.66
Al ₂ O ₃	28.30	45.43	1.98	2.21	1.63	4.34	37.56	42.19	47.34	51.41	44.70	44.30	20.13	55.81
V ₂ O ₃	-	-	-	0.11	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.86	0.17	-	-	0.13	-	0.33	-	0.16	-	0.19	0.18	0.17	-
Mn ₂ O ₃	-	-	1.35	1.14	0.96	1.88	-	-	-	-	0.16	0.10	0.73	-
Fe ₂ O ₃	24.48	11.47	62.58	63.93	65.21	60.23	20.70	16.49	9.36	5.58	8.82	11.40	36.31	1.08
TiO ₂	2.59	-	0.96	0.56	0.31	1.03	-	0.32	-	0.21	1.06	0.80	5.47	-
SnO ₂	-	-	0.82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99.33	100.87	101.85	101.01	100.90	100.15	100.52	100.82	100.68	100.74	99.73	99.64	100.16	99.08
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов $M = 3$ и 4 атома O														
Mg	-	-	0.155	0.166	0.167	0.274	-	-	-	0.005	0.020	0.028	0.417	0.119
Mn ²⁺	-	-	0.056	0.034	0.034	0.005	-	-	-	-	-	-	0.087	-
Fe ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	0.077	-	0.056	-	-	-	0.023
Cu	0.671	0.607	0.710	0.709	0.701	0.654	0.586	0.551	0.418	0.354	0.330	0.314	0.196	0.067
Zn	0.445	0.427	0.118	0.106	0.107	0.095	0.443	0.379	0.606	0.589	0.721	0.689	0.436	0.791
Al	1.155	1.689	0.087	0.097	0.072	0.185	1.452	1.588	1.751	1.861	1.678	1.666	0.782	1.976
V ³⁺	-	-	-	0.003	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	0.024	0.004	-	-	0.004	-	0.009	-	0.004	-	0.005	0.005	0.004	-
Mn ³⁺	-	-	0.085	0.072	0.061	0.115	-	-	-	-	0.009	0.005	0.041	-
Fe ³⁺	0.638	0.272	1.750	1.796	1.844	1.643	0.511	0.396	0.221	0.129	0.211	0.274	0.901	0.024
Ti	0.067	-	0.027	0.016	0.009	0.028	-	0.008	-	0.005	0.025	0.019	0.136	-
Sn	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 3.4.3. Химический состав хромитинелидов, фум. Арсенатная (№ ан.): 1, 2, 10 – магнезиохромит; 3–5 и 7 – хромит; 6, 8, 9 – цинкохромит. Анализы даны в порядке уменьшения содержания SiO_2 .

образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	N_10	N_09	N_03	N_01	N_07	N_06	N_11	N_05	N_08	N_13
Массовые %										
MgO	10.48	7.28	7.97	7.52	7.62	4.39	7.65	2.60	1.95	12.24
FeO	2.30	6.19	16.32	16.38	16.11	2.74	15.96	1.07	11.24	17.17
CuO	8.97	6.25	5.87	5.86	5.68	4.84	4.41	3.96	3.48	0.91
ZnO	8.54	12.83	2.28	2.16	5.01	22.74	5.00	27.92	20.87	0.41
Al ₂ O ₃	11.32	11.52	11.65	11.06	18.30	11.12	14.62	10.45	18.44	15.25
V ₂ O ₃	0.19	0.14	0.25	0.16	0.19	0.16	0.19	0.19	0.12	0.24
Cr ₂ O ₃	47.45	46.06	48.64	48.20	32.54	44.53	38.77	43.49	28.01	35.86
Fe ₂ O ₃	10.73	9.70	8.26	7.56	15.04	10.14	12.46	10.63	16.70	18.06
TiO ₂	0.83	0.89	0.86	0.88	1.74	0.91	1.43	0.81	1.14	1.80
Сумма	100.81	100.86	102.10	99.78	102.23	101.57	100.49	101.12	101.95	101.94
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов $M = 3$ и 4 атома O										
Mg	0.524	0.374	0.401	0.388	0.377	0.231	0.388	0.140	0.102	0.592
Fe ²⁺	0.058	0.160	0.414	0.427	0.402	0.072	0.409	0.029	0.296	0.420
Cu	0.227	0.163	0.150	0.153	0.143	0.129	0.114	0.108	0.092	0.022
Zn	0.212	0.326	0.057	0.056	0.122	0.592	0.125	0.745	0.540	0.010
Al	0.448	0.467	0.463	0.451	0.715	0.462	0.587	0.445	0.761	0.584
V ³⁺	0.005	0.004	0.006	0.004	0.005	0.004	0.005	0.006	0.004	0.006
Cr	1.259	1.254	1.296	1.319	0.853	1.241	1.044	1.243	0.775	0.920
Fe ³⁺	0.246	0.228	0.190	0.179	0.341	0.244	0.290	0.263	0.400	0.401
Ti	0.021	0.023	0.022	0.023	0.043	0.024	0.037	0.022	0.030	0.044

Таблица 3.4.4. Представительные анализы химического состава шпинелидов из отложений палеофумарол ЮФП г. 1004 (№ ан.): 1 и 2 – купрошпинель; 3 и 4 – франклинит; 5 и 12 – магнезиоферрит; 6, 9, 11 – цинкохромит; 7, 8, 10 – шпинель. Анализы даны в порядке уменьшения содержания SiO.

образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	H22-4_06	H22-4_05	H22-1_01	H22-1_03	H22-48_06	H22-48_20	H22-48_22	H22-48_01	H22-48_10	H22-48_14	H22-48_21	H22-47_04
Массовые %												
MgO	3.98	4.09	-	-	15.63	2.04	22.43	21.98	4.62	24.57	0.83	17.94
MnO	-	-	0.57	0.47	-	1.30	0.55	0.81	-	0.38	-	2.99
FeO	1.55	1.50	-	-	-	1.59	0.57	0.19	0.24	-	1.24	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.61
CuO	23.04	22.65	13.09	12.31	11.89	10.13	8.07	7.76	6.14	5.68	4.59	0.40
ZnO	2.50	2.93	19.83	20.68	0.43	21.30	1.35	1.06	23.77	1.43	30.34	0.18
Al ₂ O ₃	-	-	-	0.46	10.17	10.66	61.33	67.11	11.50	64.86	11.36	4.40
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.28	-	-	0.21	-	0.23	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0.22	37.95	-	-	38.01	-	38.21	0.80
Mn ₂ O ₃	-	-	0.11	0.69	0.98	-	-	-	-	0.12	-	1.87
Fe ₂ O ₃	66.23	67.51	66.38	64.95	54.67	13.98	5.62	-	14.08	1.17	11.86	69.48
TiO ₂	-	-	-	-	3.20	1.46	2.14	0.84	1.39	2.39	1.19	0.29
SnO ₂	1.95	1.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99.25	100.22	99.98	99.56	97.19	100.68	102.06	99.75	99.96	100.60	99.84	98.96
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O												
Mg	0.231	0.234	-	-	0.785	0.110	0.839	0.819	0.244	0.904	0.045	0.892
Mn ²⁺	-	-	0.019	0.016	-	0.040	0.012	0.017	-	0.008	-	0.084
Fe ²⁺	0.050	0.048	-	-	-	0.048	0.012	0.004	0.007	-	0.038	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.016
Cu	0.677	0.658	0.395	0.372	0.303	0.276	0.153	0.147	0.164	0.106	0.127	0.010
Zn	0.072	0.083	0.585	0.612	0.011	0.567	0.025	0.020	0.622	0.026	0.822	0.004
Al	-	-	-	0.022	0.404	0.453	1.813	1.978	0.480	1.887	0.491	0.173
V ³⁺	-	-	-	-	-	0.008	-	-	0.006	-	0.007	-
Cr	-	-	-	-	0.006	1.081	-	-	1.064	-	1.109	0.021
Mn ³⁺	-	-	0.003	0.021	0.025	-	-	-	-	0.002	-	0.048
Fe ³⁺	1.939	1.953	1.997	1.957	1.386	0.379	0.106	-	0.375	0.022	0.327	1.744
Ti	-	-	-	-	0.081	0.040	0.040	0.016	0.037	0.044	0.033	0.007
Sn	0.030	0.024	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. Значения ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом отмечены «-».

Таблица 3.4.5. Вариации содержаний главных и примесных компонентов в магнезиальных (*Mfr* – магнезиоферрит, *Spl* – шпинель) и медных (*Tag* – термаэрогенит, *Cspl* – купрошпинель) и цинковых (*Ghn* – ганит, *Frk* – франклинит) шпинелидах.

Минерал:	Mfr	Spl	Ghn	Tag	Cspl	Frk
Компоненты	Мас. %					
MgO	10.56–21.53	12.32–26.68	6.64	5.38	0.56–5.07	8.49
MnO	0.47*	3.00	0.20	0.46	3.72	0.47–3.10
FeO	0.48	3.91	4.17	3.23	1.89	-
CoO	1.20	-	-	-	-	-
NiO	1.12	0.95	-	0.27	0.70	-
CuO	14.73	10.89	1.93–21.43	16.67–26.86	20.97–28.55	7.87–13.01
ZnO	3.83	0.80–12.29	18.25–35.66	14.46–21.64	1.57–12.80	17.89–20.68
Al ₂ O ₃	27.64	31.82–67.11	42.29–56.17	22.79–49.75	8.61	20.13
V ₂ O ₃	0.80	0.18	-	-	0.16	-
Cr ₂ O ₃	0.80	0.41	0.32	0.86	0.56	0.17
Mn ₂ O ₃	6.08	2.59	0.24	0.96	2.52	0.11–0.73
Fe ₂ O ₃	48.29–78.98	38.94	12.46	5.17–34.29	49.69–67.51	36.31–66.38
TiO ₂	3.20	2.39	1.06	2.61	2.79	5.47
SnO ₂	0.83	-	-	-	1.95	-
Sb ₂ O ₅	0.35	-	-	-	-	-
Компоненты	Диапазон формульных коэффициентов, рассчитанных на сумму катионов, равную 3 и 40					
Mg	0.548–1.046	0.547–0.999	0.297	0.256	0.032–0.279	0.417
Mn ²⁺	0.138	0.067	0.005	0.014	0.117	0.016–0.087
Fe ²⁺	0.013	0.084	0.106	0.086	0.059	-
Co	0.033	-	-	-	-	-
Ni	0.031	0.022	-	0.007	0.021	-
Cu	0.387	0.245	0.043–0.508	0.397–0.687	0.576–0.816	0.196–0.395
Zn	0.096	0.015–0.243	0.399–0.791	0.356–0.521	0.042–0.359	0.436–0.612
Al	0.928	1.079–1.978	1.632–2.002	0.946–1.871	0.386	0.022–0.782
V ³⁺	0.021	0.004	-	-	0.003	-
Cr	0.021	0.008	0.007	0.024	0.162	0.004
Mn ³⁺	0.326	0.113	0.013	0.052	0.162	0.003–0.041
Fe ³⁺	1.036–1.966	0.843	0.307	0.124–0.908	1.422–1.954	0.901–1.997
Ti	0.081	0.044	0.025	0.069	0.080	0.136
Sn	0.011	-	-	-	0.030	-
Sb	0.004	-	-	-	-	-

*Если минимальное значение ниже предела обнаружения, то указано только максимальное значение компонента. Значения ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом отмечены «-».

Таблица 3.4.6. Вариации содержаний главных и примесных компонентов в хромите (Chr), цинкохромите (Zchr) и магниохромите (Mchr) из толбачинских фумарол.

Минерал:	Chr	Zchr*	Mchr
Компоненты	Мас. %		
MgO	7.52–7.97	0.83–4.62	7.28–12.24
FeO	15.96–16.38	0.24–11.24	2.30–17.17
CuO	4.41–5.87	3.48–10.13	0.91–8.97
ZnO	2.16–5.01	20.87–30.34	0.41–12.83
Al ₂ O ₃	11.06–18.30	10.45–18.14	11.32–15.25
V ₂ O ₃	0.16–0.19	0.12–0.28	0.14–0.24
Cr ₂ O ₃	32.54–48.64	28.01–44.53	35.86–47.45
Fe ₂ O ₃	7.56–15.04	10.14–16.70	9.7–18.06
TiO ₂	0.86–1.74	0.81–1.46	0.83–1.80
Компоненты	Диапазон формульных коэффициентов, рассчитанных на сумму катионов, равную 3 и 4O		
Mg	0.377–0.401	0.045–0.244	0.374–0.592
Fe ²⁺	0.402–0.427	0.007–0.296	0.058–0.420
Cu	0.114–0.153	0.092–0.276	0.022–0.227
Zn	0.056–0.125	0.540–0.822	0.010–0.326
Al	0.451–0.751	0.445–0.761	0.448–0.584
V ³⁺	0.004–0.006	0.004–0.008	0.004–0.006
Cr	0.853–1.319	0.775–1.243	0.920–1.259
Fe ³⁺	0.179–0.349	0.244–0.400	0.228–0.401
Ti	0.022–0.43	0.022–0.40	0.021–0.044

*Для цинкохромита также отмечен MnO до 1.3 мас. % (0.040 а.ф. Mn).

Таблица 3.4.7. Результаты расчета порошковых рентгенограмм образцов термаэрогенита разного состава и синтетического аналога его конечного члена.

№ обр.	5664		5663		5666		5672		5676		Синт. CuAl ₂ O ₄ *		
	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)
	220	2.878	19	2.876	61	2.873	65	2.871	63	2.866	59	2.856	55
	311	2.524	100	2.453	100	2.451	100	2.449	100	2.444	100	2.436	100
	400	2.037	4	2.035	12	2.033	10	2.032	11	2.027	13	2.019	16
	422	1.713	16	1.661	12	1.660	16	1.658	13	1.655	13	1.649	16
	511	1.568	7	1.566	24	1.565	28	1.564	25	1.561	27	1.554	25
	440	1.440	23	1.438	26	1.438	30	1.436	25	1.434	31	1.428	35
	620	1.288	1	1.286	3	1.286	4	1.284	3	1.283	3	1.277	3
	533	1.243	2	1.241	5	1.240	6	1.239	5	1.237	6	1.231	7
	444	1.171	4	1.172	1	1.174	1	-	-	1.171	1	1.165	3
	731	-	-	-	-	-	-	-	-	1.056	8	1.051	8
Параметр <i>a</i> и объем элементарной ячейки													
<i>a</i> (Å)	8.1621(6)		8.1367(6)		8.1327(6)		8.1235(6)		8.1122(5)		8.075		
<i>V</i> (Å ³)	543.7(1)		538.7(1)		537.9(1)		536.1(1)		533.8(1)		526.54		

Примечание. Межплоскостные расстояния со значением относительной интенсивности меньше 1 обозначены «-». *Данные (Lambert, Eysel, 1980) взяты из базы данных ICDD.

Таблица 3.4.8. Параметр элементарной ячейки и объём для медьсодержащих минералов группы шпинели из фумарол Толбачика (Pekov et al., 2018a), а также для купрошпинели (Nickel, 1973) и синтетической фазы CuAl₂O₄ (Aреan et al., 1985).

Минерал/ Соединение	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Метод*	Источник
Термаэрогенит	8.093(9)	530.1(10)	МРД	Pekov et al., 2018a
Термаэрогенит	8.131(1)	537.6(2)	ПРД	Pekov et al., 2018a
Синтетический CuAl ₂ O ₄	8.079(3)	527(3)	МРД	Aреan et al., 1985
Купрошпинель	8.402(11)	593(1)	МРД	Pekov et al., 2018a
Купрошпинель	8.369	586	ПРД	Nickel, 1973
Ганит	8.124(4)	536.2(5)	МРД	Pekov et al., 2018a
Ганит	8.1327(6)	537.9(1)	ПРД	Pekov et al., 2018a
Шпинель	8.149(1)	541.2(2)	ПРД	Pekov et al., 2018a
Магнезиоферрит	8.344(13)	581(1)	МРД	Pekov et al., 2018a

*МРД – монокристаллическая рентгеновская дифракция, ПРД – порошковая рентгеновская дифракция.

3.4.2 Обсуждение результатов

Медь в шпинелидах

Минералы группы шпинели в отложениях толбачинских фумарол характеризуются ярко выраженной медной спецификой химического состава – Cu^{2+} выступает в качестве существенной примеси (целые мас. %), а иногда и в виде видообразующего компонента. Это является уникальной особенностью шпинелидов фумарольной формации. Богатые медью оксидные шпинели являются чрезвычайно редкими минералами, достоверно известными в природе только в фумарольных системах Толбачика (Rekov et al., 2018a; Sharygin et al., 2018; Сандалов и др., 2022). В противоположность им, халькогенидные члены надгруппы шпинели не так редки. Девять минералов с Cu в качестве видообразующего элемента относятся к группам тиошпинелей и селеношпинелей (Bosi et al., 2018). Один из них, карроллит CuCo_2S_4 , является обычным сульфидом во многих рудных месторождениях. Такое сильное различие в разнообразии и распределение в природе между оксидными и халькогенидными Cu-обогащёнными шпинелями обусловлено сильным халькофильным характером меди.

Большая часть исследованных фумарольных образцов шпинелидов содержит >1 мас. % CuO (табл. 3.4.1–3). Максимальное количество меди фиксируется в купрошпинели и термаэрогените (табл. 3.4.8), а минимальное – в хромшпинелидах, что связано, вероятно, с иным, не эксгаляционным, а газовой-метасоматическим механизмом их образования (см. гл. 5).

Таблица 3.4.8. Максимальное содержание меди в шпинелидах из толбачинских фумарол.

Минерал	CuO, мас. %	Эмпирическая формула
Купрошпинель	28.6	$(\text{Cu}_{0.816}\text{Zn}_{0.098}\text{Mg}_{0.042}\text{Mn}^{2+}_{0.030}\text{Ni}_{0.021}\text{Fe}^{3+}_{1.694}\text{Al}_{0.215}\text{Mn}^{3+}_{0.075}\text{Ti}_{0.008})\Sigma_3\text{O}_4$
Термаэрогенит	26.7	$(\text{Cu}_{0.687}\text{Zn}_{0.361}\text{Al}_{1.379}\text{Fe}^{3+}_{0.566})\Sigma_3\text{O}_4$
Ганит	21.4	$(\text{Zn}_{0.520}\text{Cu}_{0.508}\text{Al}_{1.771}\text{Fe}^{3+}_{0.195}\text{Ti}_{0.007})\Sigma_3\text{O}_4$
Магнезиоферрит	14.7	$(\text{Mg}_{0.548}\text{Cu}_{0.387}\text{Mn}^{2+}_{0.031}\text{Zn}_{0.024}\text{Ni}_{0.010}\text{Fe}^{3+}_{1.745}\text{Al}_{0.226}\text{Mn}^{3+}_{0.029})\Sigma_3\text{O}_4$
Франклинит	13.0	$(\text{Zn}_{0.436}\text{Mg}_{0.417}\text{Cu}_{0.196}\text{Mn}^{2+}_{0.087}\text{Fe}^{3+}_{0.901}\text{Al}_{0.782}\text{Mn}^{3+}_{0.041}\text{Cr}_{0.004}\text{Ti}_{0.136})\Sigma_3\text{O}_4$
Шпинель	10.9	$(\text{Mg}_{0.588}\text{Cu}_{0.245}\text{Zn}_{0.131}\text{Ni}_{0.021}\text{Mn}^{2+}_{0.015}\text{Al}_{1.154}\text{Fe}^{3+}_{0.767}\text{Mn}^{3+}_{0.079})\Sigma_3\text{O}_4$
Цинкохромит	10.1	$(\text{Zn}_{0.567}\text{Cu}_{0.276}\text{Mg}_{0.110}\text{Fe}^{2+}_{0.048}\text{Mn}^{2+}_{0.040}\text{Cr}_{1.081}\text{Al}_{0.453}\text{Fe}^{3+}_{0.379}\text{Ti}_{0.040})\Sigma_3\text{O}_4$
Магнезиохромит	9.0	$(\text{Mg}_{0.524}\text{Cu}_{0.227}\text{Zn}_{0.212}\text{Fe}^{2+}_{0.058}\text{Cr}_{1.259}\text{Al}_{0.448}\text{Fe}^{3+}_{0.246}\text{V}_{0.005}\text{Ti}_{0.021})\Sigma_3\text{O}_4$
Хромит	5.9	$(\text{Fe}^{2+}_{0.414}\text{Mg}_{0.401}\text{Zn}_{0.057}\text{Cu}_{0.150}\text{Cr}_{1.296}\text{Al}_{0.463}\text{Fe}^{3+}_{0.190}\text{V}_{0.006}\text{Ti}_{0.022})\Sigma_3\text{O}_4$

Для толбачинской купрошпинели содержание CuO варьирует в следующих пределах 21.0–28.6 мас. % (0.58–0.82 а.ф. Cu); для термаэрогенита этот диапазон таков: 16.7–26.9 мас. % CuO (0.40–0.69 а.ф. Cu). В ганите отмечена стабильная примесь меди: от 1.9 до 21.4 мас. % CuO (0.04–0.51 а.ф. Cu). В целом в магнезиальных шпинелидах содержание Cu меньше, чем в

цинковых, в т.ч. встречены безмедистые разновидности шпинели и магнезиоферрита, находки которых приурочены к нижней части ангидритовой зоны. Это скорее всего связано с общим трендом уменьшения концентрации Cu в эксгальционных минералах при движении вглубь фумаролы по разрезу от полиминеральной зоны к ангидритовой (Rekov et al., 2018a); подобная тенденция установлена для арсенатов группы аллюодита (Кошлякова, 2019) и фумарольных клинопироксенов (Shchipalkina et al., 2020a).

Таким образом, в природе нами установлен новый химико-генетический тип шпинелидной минерализации – обогащенные медью оксидные шпинели фумарольного происхождения. При незначительной массе вещества он отличается широким видовым разнообразием и значительными вариациями химического состава минералов.

Особенности катионного изоморфизма в шпинелидах

В фумарольных шпинелидах (относящихся к подгруппе шпинели «2-3» с общей формулой $A^{2+}B^{3+}_2O_4$) реализуются четыре различные схемы изоморфных замещений – две изовалентных и две гетеровалентных:

1. $A_1^{2+} \rightarrow A_2^{2+}$,
2. $B_1^{3+} \rightarrow B_2^{3+}$,
3. $(Ti, Sn)^{4+} + A^{2+} \rightarrow 2B^{3+}$,
4. $Sb^{5+} + 2A^{2+} \rightarrow 3B^{3+}$.

В качестве катиона A^{2+} выступают Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; для B^{3+} это Al, V, Cr, Mn, Fe. Наиболее широко проявлены схемы 1 и 2 с замещением в системах Cu–Zn–Mg и Al–Fe³⁺ (рис. 3.4.14). В меньшей степени реализуется вхождение четырёхвалентных катионов металлов, в первую очередь Ti, в структуру фумарольных шпинелидов, и в еще меньшей – гетеровалентная схема 4 с вхождением Sb⁵⁺.

Для толбачинского магнезиоферрита характерны серии твердых растворов $MgFe_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ и $MgFe_2O_4$ – $CuFe_2O_4$. Изоморфная система магнезиоферрит–шпинель является здесь практически непрерывной, тогда как в системе магнезиоферрит–купрошпинель наблюдается заметный разрыв в поле купрошпинели (рис. 3.4.14). В поле магнезиоферрита ряд составов практически полный – от безмедистого магнезиоферрита до состава, пограничного с купрошпинелью (данные для образцов из Арсенатной) или состава, попадающего в поле купрошпинели (отложения лавовых потоков ТТИ 2012-2013 гг: Sharygin et al., 2018). Судя по данным, представленным в работе (Druc et al., 2013), для синтетических шпинелидов с общей формулой $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ зафиксирован непрерывный ряд, однако при $x \geq 0.84$ структура становится тетрагональной. Существование тетрагональной купрошпинели объясняется заселением Cu^{2+} октаэдрической позиции и её последующим искажением в результате

эффекта Яна-Теллера, что ведёт к понижению симметрии (Fregola et al., 2012). Такие структурные изменения, переход от кубической к тетрагональной симметрии, в ряду магнезиоферрит–купрошпинель при увеличении содержания компонента CuFe_2O_4 могут объяснить отсутствие протяжённого твёрдого раствора между этими двумя шпинелидами в отложениях толбачинских фумарол. Кубическая высокотемпературная модификация купрошпинели менее стабильна по сравнению с тетрагональной (Shishin et al. 2013 и ссылки внутри работы), однако существенная примесь MgO способна стабилизировать структуру: так кубические минералы ряда купрошпинель-магнезиоферрит впервые описаны в горелых рудных отвалах (Ньюфаундленд, Канада), которые близки по условиям образования с фумарольными системами (Nickel, 1973).

Примечательно, что в магнезиоферрите установлено наибольшее разнообразие примесей среди фумарольных шпинелидов, что, вероятно, связано просто с большей распространённостью этого минерала. Например, только в этом минерале отмечены примеси кобальта (до 1.2 мас. % $\text{CoO} = 0.03$ а.ф. Co) и сурьмы (0.35 мас. % $\text{Sb}_2\text{O}_5 < 0.01$ а.ф. Sb). Вхождение Sb в магнезиоферрит осуществляется по следующей схеме: $\text{Sb}^{5+} + 2(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}$ (табл. 3.4.1, ан. 7). Сурьма в оксидных шпинелидах встречается редко и только в специфичных объектах типа Лонгбан в южной части центральной Швеции, которые представляют месторождения преимущественно железо-марганцевых руд, сформировавшиеся при метаморфизме вулканогенно-осадочных толщ в условиях амфиболитовой фации; здесь также отмечены скарны и позднежильные образования, с которыми связана сложная по химическому составу и разнообразная минерализация (Holstam et al., 1998). Так, в видообразующих количествах Sb зафиксирована в двух шпинелидах – филипстадите $(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})\text{Mg}_2\text{O}_4$ (Лонгбан, Швеция: Dunn et al., 1988) и тегенгрениите $(\text{Mn}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})\text{Mg}_2\text{O}_4$ (Якобсберг, Швеция: Holstam, Larsson, 2000); кроме того, в этом же рудном районе отмечен филипстадит богатый магнезиоферритовым и якобитовым $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ компонентами, а также сурьмосодержащий якобит (Holstam et al., 1998): авторы процитированной работы полагают, что в этих минералах реализуется следующая схема замещений $3\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow 2(\text{Mn}, \text{Mg})^{2+} + \text{Sb}^{5+}$.

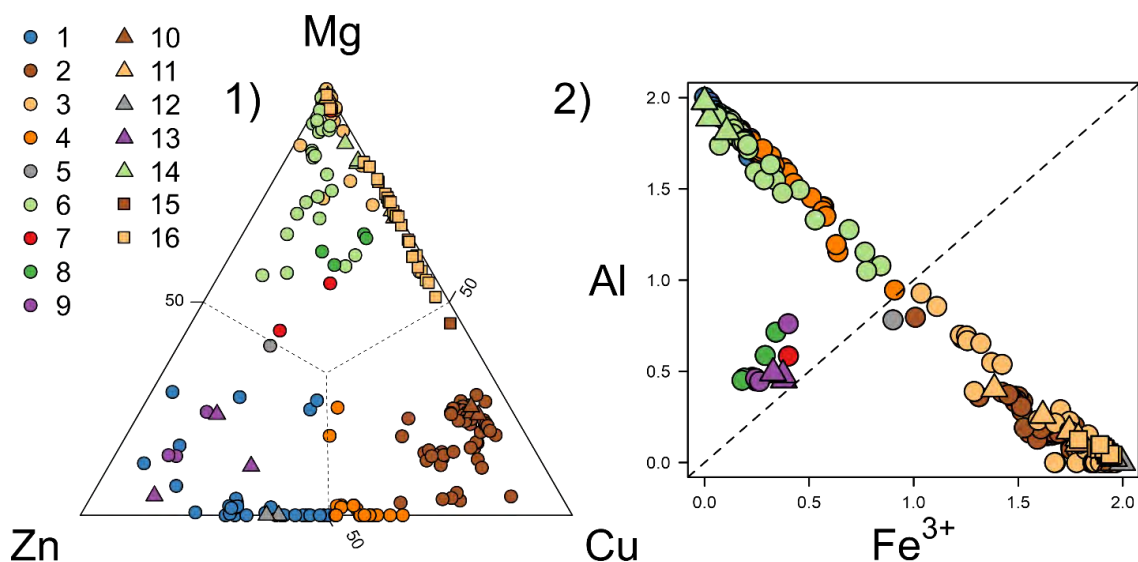


Рис. 3.4.14 Соотношения главных двухвалентных (1) и трёхвалентных (2, в а.ф.; не включая Cr) катионов в шпинелидах из толбачинских фумарол. Условные обозначения: фумарола Арсенатная (1 – ганит, 2 – купрошпинель, 3 – магнезиоферрит, 4 – термаэрогенит, 5 – франклинит, 6 – шпинель, 7 – магнезиохромит, 8 – хромит, 9 – цинкохромит); ЮФП г. 1004 (10 – купрошпинель, 11 – магнезиоферрит, 12 – франклинит, 13 – цинкохромит, 14 – шпинель), лавовый поток 2012–2013 г [15 – купрошпинель, 16 – магнезиоферрит: анализы взяты из работы (Sharygin et al., 2018)].

В фумарольной шпинели установлено до 10.1 мас. % CuO (0.25 а.ф. Cu) и 12.3 мас. % ZnO (0.24 а.ф. Zn), однако сколь-либо протяжённых твёрдых растворов шпинели с термаэрогенитом или с ганитом нами не обнаружено, хотя в лабораторных условиях для этих соединений получены непрерывные серии твёрдых растворов с общими формулами $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ (Fregola et al., 2012) и $Mg_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ (Petrova et al., 1997).

В термаэрогените наиболее типичной примесью является Zn. Ряд ганит–термаэрогенит в фумарольных шпинелидах является непрерывным в области приблизительно $Gh_{n75}Tag_{25}$ – $Gh_{n35}Tag_{65}$ с основной схемой замещения № 1: $Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$. Самый бедный Zn термаэрогенит содержит 14.5 мас. % (0.36 а.ф. Zn; табл. 3.4.5), тогда как в ганите с максимально низким содержанием Cu зафиксировано 1.9 мас. % CuO (0.04 а.ф. Cu). Стоит отметить, что для синтетических шпинелей с общей формулой $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ зафиксирован полный изоморфный ряд (Le Nestour et al., 2007). Серия твёрдых растворов установлена между фумарольными термаэрогенитом и купрошпинелью, но с существенным разрывом в поле купрошпинели (рис. 3.4.14, 2).

Из примесей в купрошпинели стоит отметить Zn, который зафиксирован во всех образцах (табл. 3.4.5). Необычной является примесь Sn – до 2.0 SnO₂ (0.03 мас. % Sn), которая входит в структуру купрошпинели по схеме 3: $Sn^{4+} + (Mg, Fe, Zn)^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$. Среди

фумарольных шпинелидов купрошпинель является основным концентратором этого в целом нетипичного для данной группы минералов примесного элемента. В литературе описана оловосодержащая разновидность ганита (до 13.5 мас. % Sn: Минералы, 1967), однако нельзя исключить, что тогда был проанализирован сросток ганита с цинконигеритом $ZnSn_2Al_{12}O_{22}(OH)_2$. Также описаны синтетические оловосодержащие магнетит и маггемит (сводка в работе: Barkov et al., 2008), в которые олово входит по схеме $Sn^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$, аналогичной таковой для Ti в титаномагнетите: $Ti^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$.

Для хромшпинелидов характерны схемы 1–3, как и для остальных шпинелидов. Однако среди двухвалентных катионов, помимо Mg, Cu и Zn, высока доля Fe^{2+} (табл. 3.4.6), вероятно унаследованного от первичных хромшпинелидов, претерпевших неполное метасоматическое изменение. Проявлена в них и типичная изовалентная схема 2 с замещением хрома на алюминий и трёхвалентное железо $(Al, Fe)^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$. Стабильные примеси V и Ti, по всей видимости, являются реликтовыми.

Изучение распределения катионов по тетраэдрическим (*T*) и октаэдрическим позициям (*M*) в толбачинских шпинелидах и установление степени обращённости (*inverse parameter*, *i*) структур не входило в задачи настоящей работы. Можно предположить, по данным КР-спектроскопии (Pekov et al., 2018b), что в термаэрогените часть Al находится в тетраэдрической координации. Распределение катионов по позициям хорошо изучено для синтетического $CuAl_2O_4$, и установлено, что это соединение относится к преимущественно «нормальным» шпинелям. Медь заселяет тетраэдрическую позицию на 2/3 и более, но некоторая часть Cu^{2+} находится в октаэдрической координации, причем степень разупорядоченности (вхождение Cu^{2+} в позиции *M*) растёт с увеличением температуры (Cooley, Reed, 1972; O'Neill, Navrotsky, 1983; Le Nestour et al., 2007; O'Neill et al., 2005; Fregola et al., 2012). При исследовании шпинелидов ряда магнезиоферрит–купрошпинель из фумарольных отложений в лавовых трубах ТТИ 2012-2013 гг методом КР-спектроскопии предположено, что увеличение содержания Cu в магнезиоферрите приводит к увеличению степени обращённости его структуры (Sharygin et al., 2018).

Взаимоотношения шпинелидов между собой и с другими минералами

Наиболее тесно все фумарольные шпинелиды, кроме хромистых, ассоциируют с гематитом. Как правило, гематит является более ранним минералом в этих ассоциациях, а шпинелиды нарастают на него, а нередко и замещают его. Магнезиоферрит, ганит и купрошпинель нередко нарастают на гематит эпитактически (см. гл. 3.2).

Гематит иногда образует ориентированные ламели в магнезиоферрите (рис. 3.4.4, *a–б*), которые очень похожи на распадные структуры, представленные в атласе, посвящённом Fe-

Mg-Ti оксидам (Haggerty, 1991), и могут быть интерпретированы как продукты распада твёрдого раствора $MgFe_2O_4-Fe_2O_3$. Подобные взаимоотношения между гематитом и магнезиоферритом были описаны в образцах из пирометаморфических пород Буффало (Вайоминг, США: Foit et al., 1987), сходных по физическим параметрам минералообразования с отложениями высокотемпературных фумарол. Кроме гематита, в магнезиоферрите встречаются включения касситерита (аналогичные таковым у гематита: гл. 3.2) в виде эмульсионной вкрапленности, что, возможно, является также результатом распада высокотемпературного твёрдого раствора с общей формулой $Mg_{1+x}Fe_{2-x}Sn_xO_4$.

Взаимоотношения между шпинелидами в фумаролах Толбачика довольно сложные, и не всегда удаётся проследить последовательность формирования минералов. Магнезиальные шпинелиды, видимо, являются более ранними по отношению к медным и цинковым. Магнезиоферрит и шпинель обычно находятся обособленно друг от друга, однако иногда наблюдается нарастание магнезиоферрита на шпинель или шпинель нарастает на гематит-магнезиоферритовые агрегаты. При этом в самых глубоких участках ангидритовой зоны шпинель отсутствует, а магнезиоферрит обнаружен в виде тонкокристаллических корок. Так, предположительно, магнезиоферрит является более ранним минералом по отношению к шпинели. Следует полагать, что в полиминеральной зоне Арсенатной (где встречаются вместе магнезиальные, медные и цинковые шпинелиды), Cu- и Zn-доминантные шпинелиды являются более поздними. Например, были установлены тонкие корки ганита и франклинита на шпинели. Термаэрогенит нередко нарастает на ганит, возможно, с замещением или эпитаксически, а купрошпинель встречена в сростках только с гематитом, и её взаимоотношения с ганитом не совсем ясны.

Можно отметить три тенденции изменения химического состава Al- и Fe-доминантных фумарольных шпинелидов (от раннего к позднему) на примере фумаролы Арсенатная: $Fe^{3+} \rightarrow Al, Mg \rightarrow (Zn, Cu)$ (переход от магнезиальных к цинковым и медным) и более выраженная $Zn \rightarrow Cu^{2+}$ (среди медных и цинковых шпинелидов). Предположительно, эти изменения в составе эксгальционных шпинелидов связаны с понижением температуры при движении от более глубокой – ангидритовой (высокотемпературной) зоны, где встречаются преимущественно магнезиоферрит или магнезиоферрит + шпинель, к полиминеральной (среднетемпературной), для которой характерна медно-цинковая шпинелидная минерализация с подчинённым количеством магнезиоферрита и шпинели.

В хромшпинелидах изменение состава двухвалентных катионов со временем происходит следующим образом: $Mg \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Zn$ (от магнезиохромита к цинкохромиту), а существенных изменений в составе V^{3+} (вариации Al и Fe^{3+} в составе каждого из трёх хромшпинелидов сопоставимы) зафиксировано не было. Также установлены

взаимоотношения метасоматических хромшпинелидов с эксгальционными магнезиальными шпинелидами (3.4.11, z): нарастание более поздней шпинели на цинкохромит с замещением $Zn \rightarrow Mg$ и $Cr \rightarrow Al$.

3.5 Минералы группы псевдобрукита

3.5.1 Псевдобрукит из отложений активных фумарол Второго конуса СП БТТИ

Данная глава посвящена характеристике псевдобрукита в отложениях фумарол Толбачика. Исследованный псевдобрукит, как и другие фумарольные минералы класса оксидов здесь (Rekov et al., 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020), характеризуется широким разнообразием и необычным составом элементов-примесей. Он присутствует в достаточно экзотичных для этого минерала ассоциациях (в т.ч. тесно ассоциирует с эндемиками фумарольной формации – безводными арсенатами и щелочными сульфатами) и демонстрирует несколько заметно отличающихся друг от друга морфологических разновидностей.

Чтобы избежать терминологической путаницы, здесь использованы названия минералов группы псевдобрукита, опираясь только на формулы конечных членов. Так, собственно псевдобрукит – это минерал с идеализированной формулой $Fe^{3+}_2TiO_5$, армолколит – $MgTi_2O_5$, а термином "ферропсевдобрукит" (который широко используется в литературе, хотя в настоящее время "полноправного" минерального вида с таким названием не выделено) будет обозначена фаза с составом конечного члена $Fe^{2+}Ti_2O_5$. Минералы данной группы в целом будут именоваться псевдобрукитами (во множественном числе). До наших работ представители этой группы в фумаролах Толбачика не отмечались.

Помимо толбачинских образцов были использованы для сравнительного изучения образцы из других вулканических и техногенных объектов, которые взяты 1) из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (см. Химический состав) и 2) из коллекции И.В. Пекова. В результате исследований была получена подборка представительных анализов псевдобрукита, состоящая из 88 оригинальных анализов (58 из фумарол Толбачика и 30 анализов образцов из других объектов), а также 115 анализов псевдобрукита из литературных источников (см. гл. 2).

Минеральные ассоциации и морфология псевдобрукита в фумаролах Толбачика

Псевдобрукит – второй, после рутила, оксид с видообразующим титаном, установленный в фумаролах Толбачика (Сандалов и др., 2021). Эксгалиционный псевдобрукит здесь образует прерывистые корки, присыпки и одиночные кристаллы (рис. 3.5.1), нарастающие на другие фумарольные минералы или непосредственно на изменённый вулканическим газом базальтовый шлак. Длиннопризматические кристаллы псевдобрукита из Арсенатной являются самыми крупными в толбачинских фумаролах: их размер достигает 0.3 мм.

В фумароле Арсенатная псевдобрукит является самым распространённым собственным минералом титана, а морфология его кристаллов и агрегатов весьма разнообразна. Находки псевдобрукита приурочены к полиминеральной зоне, где он чаще всего находится в ассоциациях с гематитом и санидином. В агрегатах последнего псевдобрукит нередко формирует вростки до 0.05 мм (рис. 3.5.2, а). Интересны ассоциации псевдобрукита с фумарольными арсенатами и сульфатами. Так, кристаллы псевдобрукита, в т.ч. зональные, нарастают на йохиллерит $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$ (рис. 3.5.2, б–в) совместно с арканитом K_2SO_4 и рутилом. Вместе с гематитом псевдобрукит образует включения в свабите $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ (рис. 3.5.2, г), а совместно с касситеритом нарастает на тилазит $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ (рис. 3.5.3, а). В некоторых образцах псевдобрукит находится в ассоциации с фумарольными шпинелидами – медьсодержащей шпинелью и купрошпинелью CuFe_2O_4 (рис. 3.5.3, б); эти оксидные минералы иногда нарастают на корки вантгоффита $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$. В других случаях дощевидные кристаллы псевдобрукита нарастают на корки сильвина (рис. 3.5.3, в), а на расщеплённые кристаллы псевдобрукита нарастает фторфлогопит (рис. 3.5.3, г).



Рис. 3.5.1. Уплощенно-призматические коричневые просвечивающие кристаллы псевдобрукита в кавернах белой санидиновой корки, фумарола Арсенатная. Ширина кадра 0.5 мм.

Кроме этих минералов, в фумароле Арсенатная псевдобрукит тесно ассоциирует с теноритом, тридимитом, диопсидом, рутилом, касситеритом, метатенардитом Na_2SO_4 , лангбейнитом $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, кальциййохиллеритом $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$.

Для псевдобрукита в Арсенатной типичны сростки длиннопризматических до игольчатых кристаллов (рис. 3.5.4, а). Длиннопризматические кристаллы обычно имеют ромбовидное сечение, зачастую расщеплены (рис. 3.5.4, б) и сложно огранены (рис. 3.5.4, в). Встречаются агрегаты хаотично ориентированных уплощенно-призматических кристаллов (рис. 3.5.4, г).

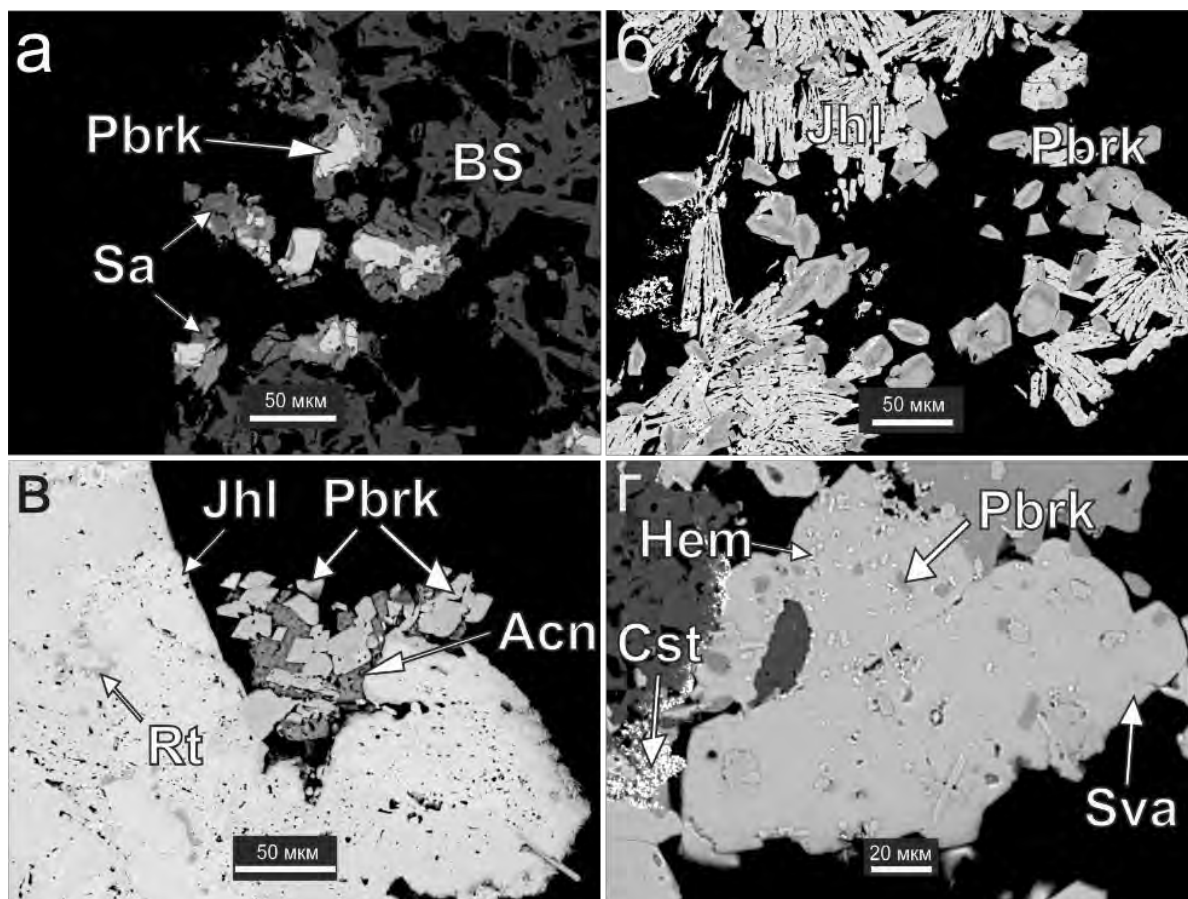


Рис. 3.5.2. Минеральные ассоциации псевдобрукита в фумароле Арсенатная: а – агрегат псевдобрукита и санидина (Sa) на базальтовом шлаке (BS); б – зональные кристаллы псевдобрукита на йохиллерите (Jhl); в – псевдобрукит в корке арканита (Acp) на йохиллерите с включениями рутила (Rt); г – включения псевдобрукита и гематита в свабите (Sva), Cst – касситерит. РЭМ-изображения в отражённых электронах, полированные срезы.

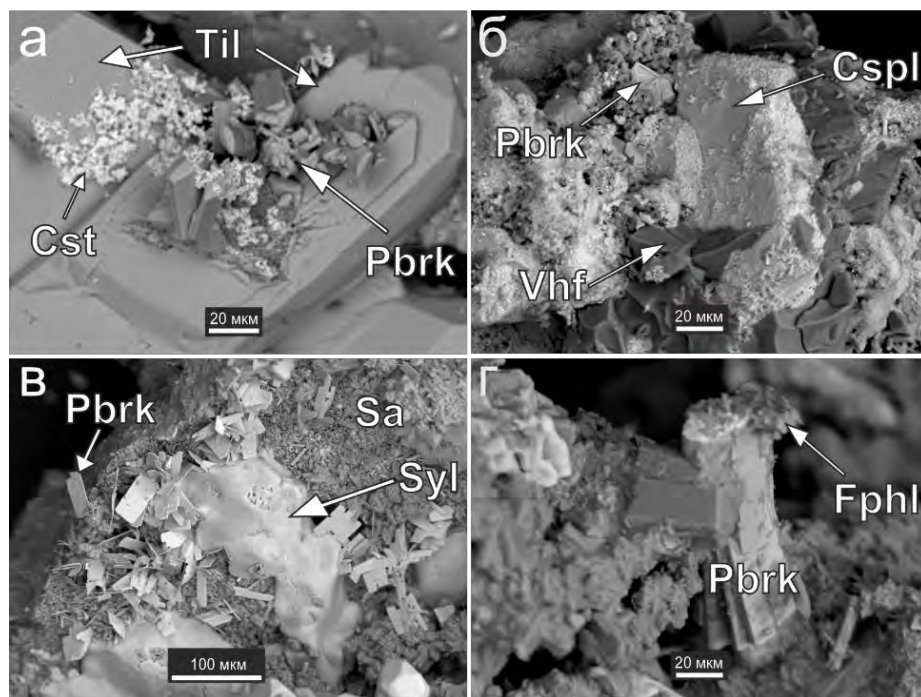


Рис. 3.5.3. Минеральные ассоциации псевдобрукита в fumarоле Арсенатная: а – агрегат уплотненно-призматических кристаллов псевдобрукита (Pbrk), покрытых касситеритом (Cst), на тилазите (Til); б – псевдобрукит в ассоциации с купроитинелью (Cspl) и вантгоффитом (Vhf); в – прямоугольные пластинчатые кристаллы псевдобрукита на сильвиновой (Syl) и санидиновой (Sa) корках; г – расщеплённый кристалл псевдобрукита с фторфлогопитом (Fphl). РЭМ-изображения в отражённых электронах.

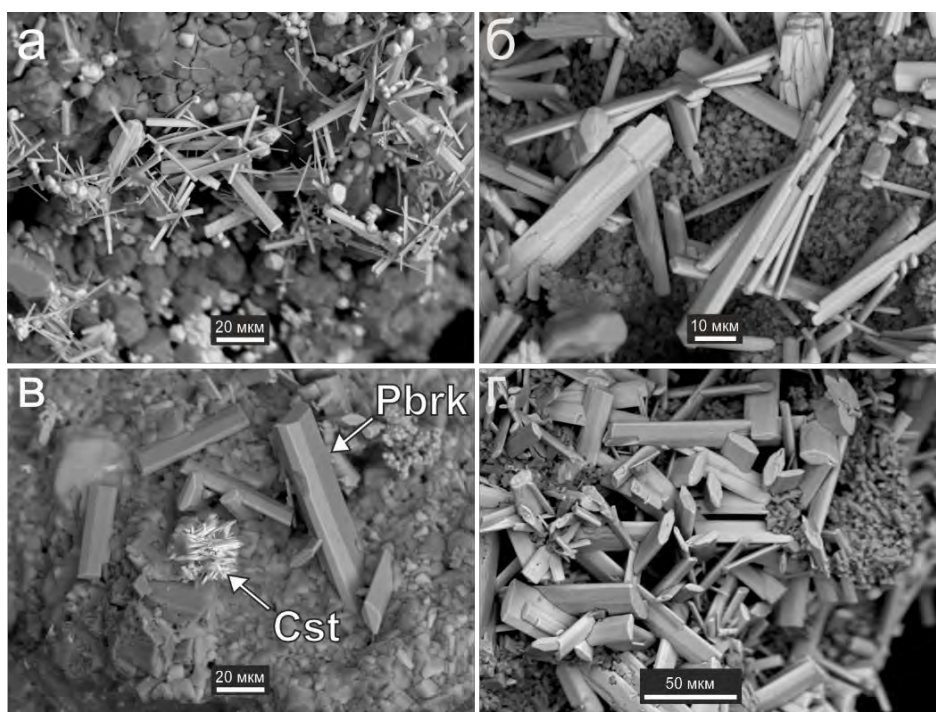


Рис. 3.5.4. Морфология кристаллов псевдобрукита из fumarоли Арсенатная: а – длиннопризматические до игольчатых кристаллы; б – расщеплённые длиннопризматические кристаллы; в – уплотненно-призматические кристаллы (Pbrk) с касситеритом (Cst); г – сростки уплотненных длиннопризматических кристаллов. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

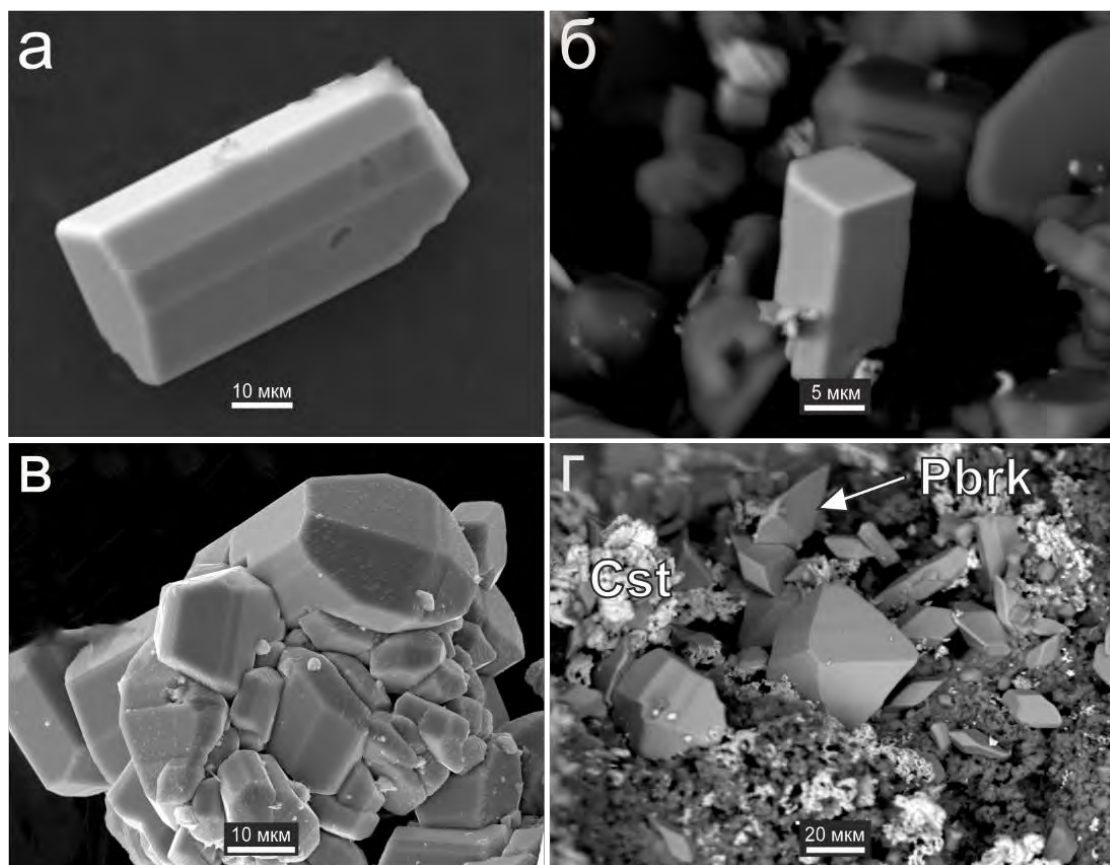


Рис. 3.5.5. Морфология кристаллов псевдобрукита из фумаролы Арсенатная: а – сложноогранённый призматический кристалл; б – кристалл, образованный только гранями трех пинакоидов; в – агрегат короткопризматических до изометричных кристаллов псевдобрукита; г – кристаллы бипирамидального габитуса (Pbrk) в ассоциации с касситеритом (Cst); а, в – РЭМ-изображения во вторичных электронах; б, г – в отражённых электронах.

Для толбачинского псевдобрукита также характерны одиночные короткопризматические кристаллы, которые могут быть как сложноогранёнными, так и иметь небольшое количество граней (рис. 3.5.5, а–б). Так, наблюдался брусковидный кристалл, образованный только гранями трех пинакоидов (рис. 3.5.5, б). Встречаются агрегаты короткопризматических до изометричных кристаллов (рис. 3.5.5, в). Изредка попадаются изометричные кристаллы с хорошо развитой ромбической бипирамидой и слабо развитым пинакоидом (рис. 3.5.5, г); такой габитус кристаллов нетипичен для минералов группы псевдобрукита.

В фумароле Ядовитая псевдобрукит представлен игольчатыми кристаллами длиной до 0.08 мм в тесной ассоциации с гематитом, лангбейнитом $K_2Mg_2(SO_4)_3$, пальмиеритом $K_2Pb(SO_4)_2$ и паравульфитом $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$.

Химический состав и рентгенографические данные

Вариации химического состава минералов группы псевдобрукита из толбачинских фумарол показаны в табл. 3.5.1–3, а табл. 3.5.4 содержит представительные анализы исследованного автором псевдобрукита из других геологических объектов. Эмпирические формулы псевдобрукитов рассчитаны на сумму атомов металлов (ΣM), равную 3 атомам, и 5 атомов О; содержания (в атомах на формулу: ниже – а.ф.) разновалентных железа и марганца вычислены по балансу зарядов. В соответствии с данными об окислительно-восстановительном режиме минералообразования в этих фумаролах (Pekov et al., 2018a; Shchiralkina et al., 2020), исходно для данных металлов были приняты формы Fe^{3+} и Mn^{2+} . Сначала проводился расчёт формульных коэффициентов на сумму всех металлов, равную 3 а.ф., затем, если это требовалось, сумма их положительных зарядов приводилась к +10, что отвечает 5 а.ф. О, путём пересчёта соотношений разновалентных форм Fe и Mn: в случае, когда наблюдался избыток положительного заряда, соответствующая часть Fe^{3+} переводилась в Fe^{2+} , а при недостатке положительного заряда соответствующее количество Mn^{2+} пересчитывалось в Mn^{3+} .

Расчёт анализов псевдобрукитов из литературных источников проводился схожим образом, только на втором шаге (при приведении суммы к 5 а.ф. О) для некоторых анализов при избытке заряда пересчёт происходил так: $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ (для данных из работы Lufkin et al., 1976) и $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ (для анализов псевдобрукитов из лунных и мантийных земных пород, где авторы оригинальных работ отмечали присутствие Ti_2O_3). Кроме того, в литературных анализах весь V_2O_5 (анализы из работ Parodi et al., 1989; Stähle, Koch, 2003) был пересчитан в V_2O_3 , поскольку автор считает нахождение V^{5+} в псевдобруките кристаллохимически невероятным.

Образцы из толбачинских фумарол в основном представлены псевдобрукитом, который содержит значительные примеси компонентов MgTi_2O_5 , $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ и Al_2TiO_5 .

Тиалитовый компонент Al_2TiO_5 присутствует во всех исследованных образцах фумарольного псевдобрукита, причем иногда количество Al значительно: более 7 мас. % Al_2O_3 (табл. 3.5.2, ан. 3). Содержание в толбачинском псевдобруките армоколитового компонента бывает еще бóльшим, вплоть до появления составов, попадающих в поле армоколита (см. Обсуждение результатов). Так, найден образец с $M^{4+} = 1.536$ а.ф. (табл. 3.5.2, ан. 8), который отвечает уже не псевдобрукиту, а богатой Fe^{3+} и Ti разновидности армоколита с брутто-формулой $(\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}^{2+}_{0.038}\text{Fe}^{3+}_{0.874}\text{Al}_{0.054}\text{Ti}_{1.517}\text{Sn}_{0.013}\text{Zr}_{0.006})_{\Sigma 3}\text{O}_5$. Распределение в ней компонентов между позициями согласно принятой схеме расчета дает такую формулу: $(\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}^{3+}_{0.464}\text{Fe}^{2+}_{0.038})_{\Sigma 1}(\text{Ti}_{1.517}\text{Fe}^{3+}_{0.410}\text{Al}_{0.054}\text{Sn}_{0.013}\text{Zr}_{0.006})_{\Sigma 2}\text{O}_5$. Также в толбачинском псевдобруките фиксируется ферропсевдобрукитовый компонент $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$, изредка в

значительном количестве: в отдельных образцах расчетное содержание FeO превышает 7 мас. % (табл. 3.5.2, ан. 6). В меньших количествах (от 1 до 5 мас. % в пересчете на оксиды) установлены примеси Mn^{3+} , Sn, Cu, Zr. В концентрациях менее 1 мас. % (на оксид) встречаются Mn^{2+} , Sc, V, Cr.

По большей части исследованные кристаллы однородны по составу, лишь в редких случаях встречаются зональные кристаллы псевдобрукита размером до 0.02 мм (рис. 3.5.6). В них выделяются ядро и кайма, обогащённые высокозарядными элементами-примесями (до 1.7 мас. % SnO_2 и 1.0 мас. % ZrO_2 : табл. 3.5.3, ан. 7, 9), тогда как промежуточные зоны характеризуются высоким содержанием Mg (до 6 мас. % MgO: табл. 3.5.3, ан. 8, 10) при относительно низких концентрациях Zr и Sn.

Методом монокристалльной рентгенографии изучены два кристалла псевдобрукита из fumarола Арсенатная (обр. Т-8). Параметры их ромбической элементарной ячейки таковы: $a = 9.96(5)$, $b = 9.67(6)$, $c = 3.78(4)$ Å, $V = 364(5)$ Å³ и $a = 9.99(6)$, $b = 9.73(4)$, $c = 3.753(16)$ Å, $V = 365(3)$ Å³. Типичный химический состав этого образца дан в табл. 3.5.3 (ан. 6).

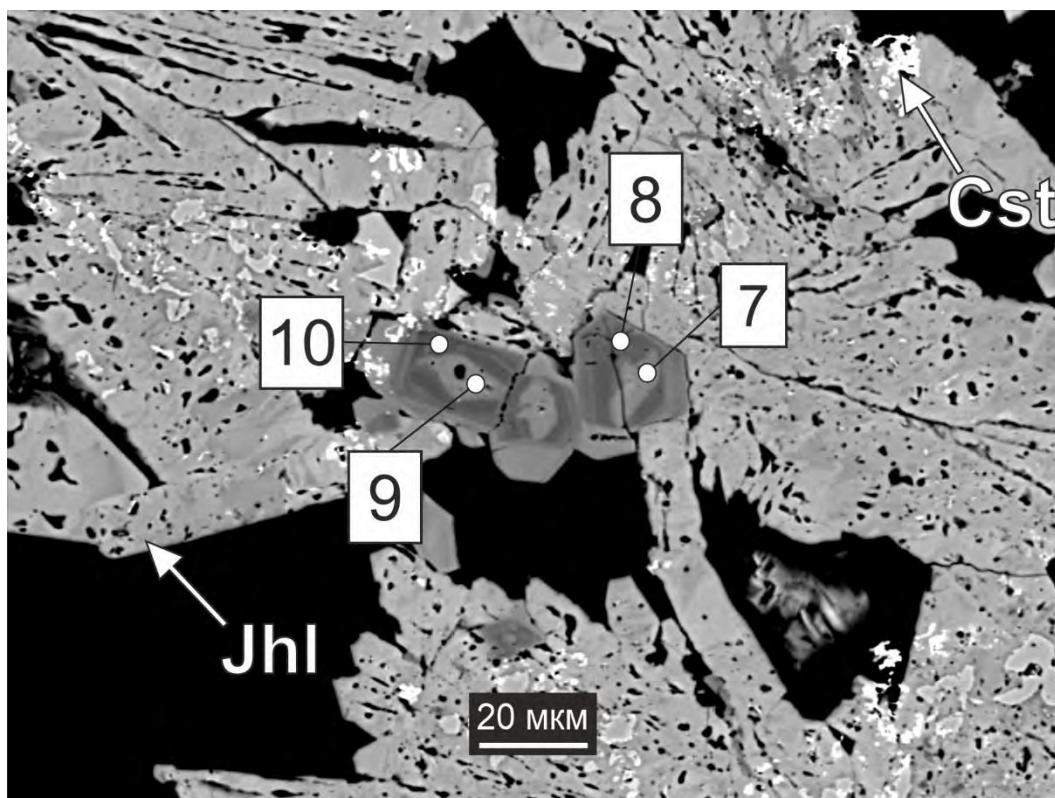


Рис. 3.5.6. Зональные кристаллы псевдобрукита на йохиллерите (Jhl) с касситеритом (Cst) из fumarола Арсенатная. Точки №№ 7–10 соответствуют номерам анализов в табл. 3 (кристаллы 1 и 2). РЭМ-изображение в отражённых электронах.

Таблица 3.5.1. Вариации содержаний компонентов, установленные для минералов ряда псевдобрукит-армолколит из фумаролы Арсенатная, Толбачик.

Компонент		
Мас. %, а.ф.*	Мас. %	а.ф.
MgO, Mg	0.00**–9.05	0.000–0.498
MnO, Mn***	0.00–0.50	0.000–0.016
FeO, Fe ²⁺ ***	0.00–7.21	0.000–0.230
CuO, Cu	0.00–1.77	0.000–0.053
Al ₂ O ₃ , Al	0.08–7.14	0.004–0.326
Sc ₂ O ₃ , Sc	0.00–0.28	0.000–0.009
V ₂ O ₃ , V	0.00–0.27	0.000–0.009
Cr ₂ O ₃ , Cr	0.00–0.31	0.000–0.009
Mn ₂ O ₃ , Mn ³⁺ ***	0.00–2.51	0.000–0.073
Fe ₂ O ₃ , Fe ³⁺ ***	31.48–64.74	0.874–1.998
TiO ₂ , Ti	31.83–54.69	0.981–1.517
ZrO ₂ , Zr	0.00–1.04	0.000–0.020
SnO ₂ , Sn	0.00–1.79	0.000–0.0280

*Число атомов на формулу; **фактически – значения ниже предела обнаружения; ***способ расчета соотношений разновалентных Fe и Mn см. в тексте.

Таблица 3.5.2. Химический состав псевдобрукита (1–7) и армоколита (8) из активных фумарол Толбачика: анализы с максимальными содержаниями (выделены жирным шрифтом) главных и примесных компонентов для образцов из фумаролы Арсенатная и анализ типичного псевдобрукита из фумаролы Ядовитая (9).

№ анализа/ образца	Фум. Арсенатная								Фум. Ядовитая
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	T4707 05	118-1 02	T6366 05	T6366 01	6360 03	T6366 02	T6366 07	Гр-241 02	P2021-4 05
Массовые %									
MgO	-	-	0.33	0.81	3.80	2.67	3.25	9.05	-
FeO	-	-	0.19	3.18	-	7.21	6.58	1.23	-
CuO	-	1.77	0.73	-	-	-	-	-	0.70
Al ₂ O ₃	0.08	3.63	7.14	2.93	0.77	3.16	4.36	1.25	5.35
Sc ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.15	0.28	-	-
V ₂ O ₃	-	0.27	-	-	-	-	-	-	0.18
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.31	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	2.51	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	64.74	56.95	54.22	52.90	52.29	37.91	34.93	31.48	58.26
TiO ₂	31.83	35.01	35.00	37.65	40.80	47.98	48.55	54.69	33.12
ZrO ₂	-	-	-	1.04	0.31	0.30	0.35	0.32	-
SnO ₂	1.02	-	1.79	1.42	-	-	-	0.90	-
Сумма	97.67	97.63	99.40	99.93	100.48	99.38	98.61	98.92	97.61
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O									
Mg	-	-	0.019	0.048	0.216	0.152	0.184	0.498	-
Fe ²⁺	-	-	0.006	0.104	-	0.230	0.209	0.038	-
Cu ²⁺	-	0.053	0.021	-	-	-	-	-	0.021
Al	0.004	0.171	0.326	0.135	0.035	0.142	0.196	0.054	0.250
Sc	-	-	-	-	-	0.005	0.009	-	-
V ³⁺	-	0.009	-	-	-	-	-	-	0.006
Cr	-	-	-	-	-	-	0.009	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	0.073	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.998	1.714	1.581	1.561	1.501	1.089	0.999	0.874	1.737
Ti	0.981	1.052	1.019	1.110	1.170	1.376	1.387	1.517	0.986
Zr	-	-	-	0.020	0.006	0.006	0.007	0.006	-
Sn	0.017	-	0.028	0.022	-	-	-	0.013	-

Примечание. Здесь и далее значения ниже предела обнаружения отмечены “-”.

Таблица 3.5.3. Химический состав псевдобрукита из фумарол Толбачика: наиболее типичные, представительные анализы (1–6) и анализы зональных кристаллов (7–10*).

№ анализа/ образца	Представительные анализы						Кристалл 1		Кристалл 2	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	T4711H_02	O2021-49-2_01	O2021-29_01	TP210_01	T14_04	T8_04	T6366_01	T6366_02	T6366_04	T6366_03
Массовые %										
MgO	0.14	-	0.55	-	0.57	7.55	0.81	2.67	0.32	5.99
FeO	0.13	-	-	0.34	1.00	-	3.18	7.21	2.16	4.72
CuO	-	0.86	-	1.03	-	0.53	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	1.91	2.83	3.09	3.19	1.68	0.75	2.93	3.16	2.00	2.53
Sc ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-
V ₂ O ₃	0.23	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.71	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	62.33	60.82	60.30	60.17	58.87	41.83	52.90	37.91	57.19	34.50
TiO ₂	33.30	33.75	33.32	35.30	34.85	47.46	37.65	47.98	34.91	52.79
ZrO ₂	-	-	-	0.14	0.46	0.75	1.04	0.30	0.68	0.66
SnO ₂	0.71	0.74	-	0.34	0.25	1.27	1.42	-	1.71	0.57
Сумма	98.75	99.00	97.26	100.71	97.68	100.85	99.93	99.38	98.97	101.76
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O										
Mg	0.008	-	0.033	-	0.034	0.416	0.048	0.152	0.019	0.326
Fe ²⁺	0.004	-	-	0.011	0.034	-	0.104	0.230	0.072	0.144
Cu ²⁺	-	0.026	-	0.030	-	0.015	-	-	-	-
Al	0.090	0.133	0.146	0.147	0.080	0.033	0.135	0.142	0.095	0.109
Sc	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-
V ³⁺	0.007	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	0.020	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.877	1.821	1.818	1.764	1.784	1.164	1.561	1.089	1.723	0.949
Ti	1.001	1.009	1.003	1.034	1.055	1.319	1.110	1.376	1.051	1.451
Zr	-	-	-	0.003	0.009	0.014	0.020	0.006	0.013	0.012
Sn	0.011	0.012	-	0.005	0.004	0.019	0.022	-	0.027	0.008

*Анализы 7 и 9 отражают состав ядер зональных кристаллов, а анализы 8 и 10 характеризуют состав промежуточных зон таких кристаллов (см. рис. 3.5.6 и текст).

Таблица 3.5.4. Химический состав псевдобрукита: представительные анализы образцов из вулканических (кроме Толбачика) и техногенных объектов (данные автора).

№ анализа/ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	89239_02	87953_01	61647_02	P2021-03_01	89546_04	P2021-05_01	36061_03	89557_01	6288_01	P2021-06_04	P2021-1_02
№ символа*	6	8	7	12	5	10	9	3	4	11	13
№ ММФ**	1-89239	1-87953	1-61647		1-89546		1-36061	1-89557	1-6288		
Массовые %											
MgO	-	-	-	0.36	2.03	5.35	6.01	1.24	4.34	5.82	1.09
MnO	0.27	0.33	0.36	-	0.44	-	-	0.46	0.46	0.35	0.26
FeO	-	-	-	0.02	3.19	-	-	9.44	3.00	3.79	9.94
Al ₂ O ₃	0.91	1.74	1.12	6.69	-	1.13	0.75		0.89	0.79	2.29
Sc ₂ O ₃	0.15	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	0.22
V ₂ O ₃	-	-	0.17	-	-	-	0.52	-	1.80	-	0.57
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06
Mn ₂ O ₃	5.67	6.15	5.66	-	-	0.60	0.48	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	59.19	58.70	58.25	57.32	53.64	46.91	45.65	42.34	41.11	37.61	35.60
TiO ₂	31.38	30.72	30.90	35.05	42.80	43.71	46.62	48.16	47.17	51.08	46.21
ZrO ₂	-	-	-	0.56	0.32	0.68	0.81	-	-	1.07	0.57
Nb ₂ O ₅	1.68	2.59	1.98	-	-	-	-	-	-	-	0.35
Сумма	99.25	100.23	98.54	100.00	102.42	98.38	100.84	101.64	98.77	100.51	97.16
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O											
Mg	-	-	-	0.021	0.115	0.306	0.334	0.071	0.248	0.324	0.065
Mn ²⁺	0.009	0.011	0.012	-	0.014	-	-	0.015	0.015	0.011	0.009
Fe ²⁺	-	-	-	0.001	0.102	-	-	0.303	0.096	0.119	0.330
Al	0.043	0.082	0.053	0.303	-	0.051	0.033	-	0.040	0.035	0.107
Sc	0.005	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	0.008
V ³⁺	-	-	0.006	-	-	-	0.016	-	0.055	-	0.018
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.002
Mn ³⁺	0.173	0.186	0.174	-	-	0.018	0.014	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.791	1.756	1.774	1.655	1.538	1.353	1.282	1.223	1.186	1.058	1.064
Ti ⁴⁺	0.948	0.918	0.940	1.011	1.225	1.259	1.307	1.389	1.359	1.434	1.380
Zr ⁴⁺	-	-	-	0.010	0.006	0.013	0.015	-	-	0.019	0.011
Nb ⁵⁺	0.031	0.047	0.036	-	-	-	-	-	-	-	0.006

*Номер символа в условных обозначениях к рис. 3.5.6: 6–8 – Томас Рэйндж (Юта, США), 12 – Копейск (Ю. Урал), 5 – Лемоло Лейк (Орегон, США), 10 – Южный Израиль, 9 – Арани-Хеги (Венгрия), 3 – Саммит Рок (Орегон, США), 4 – ст. Лермонтовка (Сахалин), 11 – Урои (Румыния), 13 – Эммельберг (Айфель, Германия). **Номер образца в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

3.5.2 Обсуждение результатов

Псевдобрукит – самый распространённый собственный минерал Ti в толбачинских фумаролах. Надо отметить, что по общей массе он значительно уступает эксгалиционному гематиту, в котором зачастую велико содержание титана (до 10.1 мас. % TiO₂: данные автора), так что на вопрос о том, в каком из этих двух минералов здесь сосредоточено большее количество Ti, ответить трудно.

Состав примесей у толбачинского псевдобрукита весьма богат и разнообразен: в полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная широко развит псевдобрукит с примесными Mg, Fe²⁺, Al, Mn³⁺, Sn, Cu, Zr, Mn²⁺, Sc, V и Cr. В фумароле Ядовитая этот минерал более редок и находится в ассоциации с гематитом и щелочными сульфатами, на которые нарастают его игольчатые кристаллы, содержащие в виде примесей в основном Cu, V и Al (табл. 3.5.2, ан. 9).

Ниже будет рассмотрен химический состав как главных, так и примесных компонентов в минералах группы псевдобрукита из разных геологических обстановок (включая фумарольные объекты), после чего будут обсуждены особенности химического состава толбачинского псевдобрукита.

Вариации состава главных компонентов в минералах группы псевдобрукита (по литературным данным)

Серии твёрдых растворов между синтетическими Fe³⁺-Fe²⁺-Mg-Ti-, Mg-Al-Ti- и Fe²⁺-Ti³⁺-Ti⁴⁺-оксидами со структурой псевдобрукита хорошо изучены, и подробная сводка приведена в работе (Bowles, 1988). У природных псевдобрукитов в системе Fe²⁺-Fe³⁺-Mg-Ti наблюдается непрерывный ряд между Fe³⁺₂TiO₅ и Fe_{0.5}Mg_{0.5}Ti₂O₅, тогда как анализированных образцов, близких к крайним Mg- или Fe²⁺-членам системы, не публиковалось (Bowles, 1988; Nayob, Essene, 1995).

Изоморфизм в группе псевдобрукита исследован автором на материале 203 опубликованных и оригинальных анализов, рассматриваемых как корректные согласно критериям, приведённым в гл. 2. Эти анализы подразделены на 44 группы; 88 полученных анализов распределены по 12 группам, каждая из которых соответствует одному геологическому объекту. Остальные 32 группы отражают состав псевдобрукитов из литературных источников, и каждая группа соответствует одному или серии опубликованных составов псевдобрукитов из одного геологического объекта [исключения: на две группы разделены составы псевдобрукита из работы (Stähle, Koch, 2003), авторы которой выделяют псевдобрукит из тингуаитов и сиенитов, а также составы армолколита (Cawthorn, Biggar, 1993) из пикритов и базальтов; также разделены на две группы анализы

псевдобрукитов из лампроитов Смоки Бьютт (США), представленные в работах (Velde, 1975) и (Sharygin et al., 1998)]. Помимо земных и лунных псевдобрукитов, в эту подборку включены техногенные фазы из горелых угольных терриконов г. Копейска на Южном Урале (Чесноков и др., 1998; данные автора) и из стёкол, образовавшихся в результате ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне в Казахстане (Vlasova et al., 2022). Все природные и техногенные псевдобрукиты в зависимости от генезиса подразделены автором на четыре типа: (1) *глубинные*, из следующих типов пород: лампроиты, тингуаиты, пикриты, сиениты, эписиениты, габбро-норит-долериты, коровые и мантийные ксенолиты, кимберлиты, контактово-метаморфические наждаки; (2) *приповерхностные*, которые обнаружены в полостях в потоках базальтов, риолитов, андезитов, трахиандезитов, в отложениях современных вулканических фумарол и палеофумарол, а также техногенные фазы со структурой псевдобрукита из горелых угольных отвалов; 3) *лунные*, установленные в лунных породах (включая лунные метеориты); 4) *импактные*, из стёкол, образовавшихся в результате ударного метаморфизма, в т.ч. техногенных, возникших при ядерных взрывах. "Привязка" анализов к геолого-генетическим типам и конкретным объектам дана в легенде к рис. 3.5.7.

Составы всех образцов нанесены на треугольные диаграммы в координатах $\text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5\text{--Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$ (рис. 3.5.8); на центральной комбинированной диаграмме также показаны используемые автором формальные границы полей минеральных видов. Так, поле псевдобрукита ограничено отрезком, разделяющим диаграмму в соотношениях $2\text{Fe}^{3+} : 1\text{Fe}^{2+}$ и $2\text{Fe}^{3+} : 1\text{Mg}^{2+}$; граница ферропсевдобрукит-армолколит определена по простому соотношению $\text{Fe}^{2+}_{50}\text{Mg}_{50}$. Двойные диаграммы (рис. 3.5.7, 1–4) иллюстрируют соотношения видообразующих компонентов (в а.ф.) в псевдобрукитах из разных объектов. На треугольных диаграммах видно, что члены группы, образовавшиеся в приповерхностных условиях, в большинстве случаев попадают в поле, отвечающее минеральному виду псевдобрукиту с формулой конечного члена $\text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5$ и характеризуются максимальным содержанием Fe_2O_3 – до 66.4 мас. % = 1.99 а.ф. Fe^{3+} (Lufkin et al., 1976), что связано с высокоокислительной обстановкой минералообразования. Лунные образцы, наоборот, располагаются вдоль линии составов $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$, концентрируясь в области приблизительно $\text{Fe}^{2+}_{75}\text{Mg}_{25}\text{--Fe}^{2+}_{25}\text{Mg}_{75}$, и характеризуются максимальным содержанием Ti – до 72.5 мас. % $\text{TiO}_2 = 1.96$ а.ф. Ti (Zhang et al., 2020); для данной группы характерно отсутствие Fe^{3+} по причине резко восстановительных условий формирования лунных минералов. Все члены импактной группы лежат в поле ферропсевдобрукита – в них отмечено максимальное содержание FeO – до 23.7 = 0.77 а.ф. Fe (El Goresy, Chao, 1976) или 23.9 мас. % = 0.76 а.ф. Fe (Vlasova et al., 2022) при низкой

концентрации MgO (1.3 мас. % = 0.08 а.ф. Mg и 1.9 мас. % = 0.11 а.ф. Mg соответственно). Образцы из группы глубинных объектов достаточно равномерно распределяются между полями псевдобрукита, ферропсевдрукита и армолколита, что обусловлено большим разнообразием пород и, соответственно, широким диапазоном физико-химических условий (в первую очередь, в части окислительно-восстановительного режима) формирования минералов.

Состав примесных компонентов

Состав примесей в псевдобрукитах довольно разнообразен. Так, примеси Cu, Mn, Sc, Cr, V, REE (Ce и Y), Sn, Zr, Hf, Nb, Ta в концентрации не менее 0.1 мас. % соответствующего оксида отмечены в псевдобрукитах из разных геолого-генетических групп. Также в количествах более 0.5 мас. % оксида отмечались примеси K, Na, Ca и Si, однако автор не рассматривает здесь примеси этих петрогенных компонентов (кроме Ca при обсуждении «Cr-Zr-Ca-армолколита»), поскольку их вхождение в структуру псевдобрукита кристаллохимически маловероятно, и скорее всего присутствие этих компонентов в анализах членов данной группы связано с механическими примесями других минералов.

Медь в псевдобруките была впервые зафиксирована в образцах из базальтовых лавовых потоков на Фарерских островах (Атлантический океан: Jensen, 1982); более детальные исследования (Jensen, 1985) показали, что этот псевдобрукит образовался в результате реакции разложения ильменита. Он содержит от 1 до 3 мас. % CuO (0.03 и 0.09 а.ф. Cu соответственно). Также в нем обнаружены включения (размером от 1 до 10 мкм) гематита, содержащего более 5 мас. % CuO. Рентгенографического исследования этих образцов псевдобрукита не проводилось, и не совсем ясно, является ли медь изоморфной примесью в нем, или же при анализе псевдобрукита были захвачены включения медьсодержащего гематита. Других случаев присутствия в псевдобрукитах меди в сколь-либо значимом количестве не отмечено. Не удалось найти в литературе и сведений о синтетическом соединении CuTi_2O_5 со структурой псевдобрукита, что может быть связано с его термодинамической нестабильностью в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{TiO}_2$, где при высоких температурах (845–1045 °C) в атмосфере воздуха или O_2 стабильны лишь CuO и TiO_2 (Skapski, 1963).

Другой примесный халькофильный элемент – олово – был ранее установлен в значительном количестве только в образцах псевдобрукита из пустот в риолитах Блэк Рэйндж: содержание SnO_2 в нем достигает 1.5 мас. % = 0.02 а.ф. Sn (Lufkin, 1976). Также в этих образцах псевдобрукита отмечено до 2.5 мас. % MnO_2 , что при нашем пересчете этого анализа соответствует 1.9 мас. % $\text{MnO}_2 = 0.05 \text{ Mn}^{4+}$ и 0.5 мас. % $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 0.02 \text{ а.ф. Mn}^{3+}$.

Автором зафиксировано 0.4 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.01$ а.ф. Sn в псевдобруките из палеофумарольных отложений в риолитах хр. Томас Рэйндж (Юта, США).

Марганец не является редкой примесью в псевдобрукитах. Чаще всего этот элемент присутствует в двухвалентной форме: максимальное содержание MnO зафиксировано в ферропсевдобруките из импактных стёкол кратера Рис (Бавария, Германия) – до 2.6 мас. % $\text{MnO} = 0.09$ а.ф. Mn^{2+} (ElGoresy, Chao, 1976). В псевдобруките из сиенитов щелочного массива Катценбукель (Германия) тоже отмечено высокое содержание MnO – до 1.3 мас. % $= 0.04$ а.ф. Mn^{2+} (Stähle, Koch, 2003). Автором установлено высокое содержание Mn^{3+} в образцах псевдобрукита из пустот в риолитах хр. Томас Рэйндж (табл. 3.5.4, ан. 1–3) – от 2.6 до 6.2 мас. % Mn_2O_3 (0.08 и 0.19 а.ф. Mn^{3+} соответственно). Присутствие трехвалентного марганца в этом псевдобруките хорошо согласуется с минеральным парагенезисом: здесь же обычен биксбиит-(Mn).

Примесь титанового компонента Al_2TiO_5 в том или ином количестве присутствует в большинстве образцов псевдобрукита, ферропсевдобрукита и армолколита как из лунных, так и из земных образцов. Максимальное содержание Al_2O_3 – до 7.9 мас. % $= 0.34$ а.ф. Al – зафиксировано в псевдобруките из имеющих контактово-метаморфическое происхождение специфических наждаков Ситиан Слоуиг (Аргайлшир, Шотландия), который находится в ассоциации с корундом, шпинелью, магнетитом, кордиеритом, муллитом, санидином (Smith, 1965). Такое высокое содержание Al в псевдобруките, несомненно, является следствием его нахождения в составе богатых глинозёмом пород. Значительная концентрация алюминия (6.7–6.8 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.30$ а.ф. Al) установлена автором в техногенном псевдобруките из горелого угольного террикона шахты № 45 в г. Копейске (табл. 3.5.2, ан. 4).

Примесь ванадия в псевдобрукитах встречается нечасто, но иногда бывает значительной: до 4 мас. % V_2O_3 (интересно, что у псевдобрукита есть ванадиевый формульный аналог с другой структурой – моноклинный бердесинскиит $\text{V}^{3+}_2\text{TiO}_5$: Bernhardt et al., 1983). Максимальное содержание V зафиксировано в псевдобруките из санидинитового ксенолита в трахитовом потоке в пределах молодого вулканического комплекса Вико (Лацио, Италия), однако авторы этой находки (Parodi et al., 1989) почему-то посчитали ванадий в этом минерале пятивалентным и привели цифры до 4.4 мас. % V_2O_5 (при пересчёте анализов этому значению соответствует 3.6 мас. % $\text{V}_2\text{O}_3 = 0.11$ а.ф. V^{3+}). В этом же псевдобруките указан Hf в количестве до 0.5 мас. % $\text{HfO}_2 = 0.01$ а.ф. Hf, однако стоит отметить, что цирконий при этом отсутствует. Близкое содержание ванадия (до 3.2 мас. % $\text{V}_2\text{O}_3 = 0.10$ а.ф. V^{3+}) установлено в ферропсевдобруките из силлиманитсодержащих парагенезисовых ксенолитов из вулканического шлакового конуса в провинции Эль Торо,

Центральная Мексика (Hayob, Essene, 1995). Содержание V_2O_3 на уровне 1-2 мас. % (до 0.05 а.ф. V^{3+}) наблюдается в армолколите из габбро-норит-долеритов Крыма (Спиридонов и др., 2019).

Редкоземельные элементы, в первую очередь, Се и Y характерны для лунных псевдобрукитов. Так, максимальное содержание Y отмечено в ферропсевдобруките из реголитовой брекчии (Haggerty, 1973) – до 0.5 мас. % $Y_2O_3 = 0.01$ а.ф. Y, а концентрация Se_2O_3 достигает 0.1 мас. % = 0.001 а.ф. Se^{3+} в лунных анортозитах (Brett et al., 1973); однако максимальное содержание Se_2O_3 (0.2 мас. % = 0.002 а.ф. Se^{3+}) установлено в армолколите из изменённых гарцбургитовых ксенолитов архипелага Кергелен в Индийском океане (Gregoire et al., 2000).

Специфический аносовитовый компонент $Ti^{3+}_2TiO_5$ в качестве примеси характерен в большинстве случаев для ферропсевдобрукита-армолколита из лунных пород (Anderson et al., 1970; Haggerty, 1973; Stanin, Taylor, 1980; Zhang et al., 2020), а на Земле фиксируется в псевдобруките из ксенолитов нижней коры (Hayob, Essene, 1995). При том методе пересчёта, которым пользовался автор настоящей работы, максимальное содержание Ti_2O_3 оказывается в лунном армолколите (Anderson et al., 1970) – до 8.7 мас. % = 0.26 а.ф. Ti^{3+} . Содержание аносовитового компонента в нижнекоровых ксенолитах невелико – до 0.7 мас. % $Ti_2O_3 = 0.02$ а.ф. Ti^{3+} (Hayob, Essene, 1995).

Изредка в псевдобруките встречается примесь скандия. Первая находка Sc-содержащего псевдобрукита сделана К. Фронделом (1970) в пневматолитовых ассоциациях (по мнению автора, это отложения палеофумарол) в риолитах хр. Томас Рэйндж: в нём отмечено 0.73 мас. % Sc_2O_3 , однако полный химический анализ этого псевдобрукита не был опубликован. Годом позже вышла в свет работа И. Ито, в которой охарактеризована синтезированная ее автором полная серия твёрдых растворов $Fe^{3+}_2TiO_5-Sc_2TiO_5$ со структурой псевдобрукита (Ito, 1971). В исследованных образцах из риолитов хр. Томас Рэйндж (табл. 3.5.4, ан.1, 3) автором установлено до 0.2 мас. % $Sc_2O_3 = 0.01$ а.ф. Sc; аналогичное содержание Sc зафиксировано для псевдобрукита из палеофумарол вулканов Айфеля в Германии (табл. 3.5.4, ан. 11).

Нетривиальным является вопрос об изоморфной ёмкости псевдобрукитов в отношении Cr, Zr и Ca. Согласно литературным данным, по отдельности Cr и Zr зафиксированы в псевдобруките в следующих количествах: до 3.0 мас. % Cr_2O_3 и до 4.0 мас. % ZrO_2 , а вхождение в структуру армолколита такого крупного катиона как Ca ограничивается 1 мас. % CaO (Zhang et al., 2020). Согласно другим данным (Friel et al., 1977), кальций вообще не может входить в структуру армолколита или псевдобрукита. В литературе неоднократно упоминался т.н. «Cr-Zr-Ca-армолколит» (например, Steele, Smith,

1972; Contini et al., 1993; Gregoire et al., 2000; полную сводку см. у Zhang et al., 2020), содержащий каждый из обсуждаемых элементов в количестве более 1 мас. %. А. Чжан с соавторами недавно показали, что такой «армолколит» на самом деле является ловерингитом, минералом с упрощенной формулой $(Ca,Ce,La)(Zr,Fe)(Mg,Fe)_2(Ti,Fe,Cr,Al)_{18}O_{38}$ из группы кричтонита (Zhang et al., 2020).

Максимальное содержание хрома установлено в армолколите из пикритов магматической провинции Кару, Южная Африка (до 3.2 мас. $Cr_2O_3 = 0.09$ а.ф. Cr: Cawthorn, Biggar, 1993) и ксенолитов архипелага Кергелен (до 3.0 мас. $% Cr_2O_3 = 0.08$ а.ф. Cr: Gregoire et al., 2000). Высокое содержание Cr (1–3 мас. $% Cr_2O_3 =$ до 0.07 а.ф. Cr) характерно для членов ряда ферропсевдобрукит-армолколит из многих лунных пород (Anderson et al., 1970; Brett et al., 1973; Haggerty et al., 1973; Stanin, Tailor, 1980; Zhang et al., 2020) и некоторых лампроитов (Velde, 1975; Brigatti et al., 1993; Sharygin et al., 1998) и кимберлитов (Haggerty, 1983). Максимальное содержание циркония отмечено в ферропсевдобруките из лунной реголитовой брекчии (Haggerty, 1973) – до 3.9 мас. $% ZrO_2 = 0.07$ а.ф. Zr. Меньшее, но всё равно достаточно высокое содержание этого элемента (1.7 мас. $% ZrO_2 = 0.03$ а.ф. Zr) зафиксировано в псевдобруките из лампроитов Испании (Brigatti et al., 1993), а 1.1 мас. $% ZrO_2 = 0.02$ а.ф. Zr установлено автором в псевдобруките из трахиандезитов Урои в Румынии (табл. 3.5.4, ан.10), то есть из места первой находки (type locality) этого минерала.

Также в минералах группы псевдобрукита отмечены примеси Nb и, существенно реже, Ta. Так, в сиенитах Катценбукеля (Stähle, Koch, 2003) обнаружен Nb-содержащий псевдобрукит – до 8.6 мас. $% Nb_2O_5 = 0.15$ а.ф. Nb^{5+} , где ниобий входит по гетеровалентной схеме $Nb^{5+} + (Mg, Fe, Mn)^{2+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{3+}$. Достаточно высокое содержание ниобия (до 2.6 мас. $% Nb_2O_5 = 0.05$ а.ф. Nb: табл. 4, ан.2) установлено автором в псевдобруките из риолитов Томас Рэйндж. До 0.7 мас. $% Nb_2O_5 = 0.01$ а.ф. Nb отмечено в ферропсевдобруките из лунных пород (Haggerty, 1973). Содержание тантала в псевдобруките невелико – до 0.1 мас. $% Ta_2O_5 = 0.001$ а.ф. Ta. Эта примесь отмечена в минерале из эписиенитов гранитного плутона Найн Майл, Висконсин, США (Buchholz et al., 2016), а также в образцах армолколита из изменённых гарцбургитовых ксенолитов архипелага Кергелен (Gregoire et al., 2000) и кимберлитов трубки Ягерсфонтейн в ЮАР (Haggerty, 1983).

Таким образом, в минералах группы псевдобрукита реализуются, с разными пределами замещений, как простые изовалентные схемы изоморфизма $M_2^{2+} \rightarrow M_1^{2+}$, $M_2^{3+} \rightarrow M_1^{3+}$ и $M^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$, так и гетеровалентные схемы: $M^{4+} + M^{2+} \rightarrow 2M_1^{3+}$, $(Nb, Ta)^{5+} + M^{2+} \rightarrow M^{4+} + M^{3+}$, где $M^{2+} = Fe, Mg, Mn, Cu$; $M^{3+} = Fe, Al, Mn, V, Cr, Ti, Sc, REE$; $M^{4+} = Ti, Sn, Zr, Hf$.

Химический состав псевдобрукита из отложений толбачинских фумарол

Псевдобрукит из фумаролы Арсенатная богат разнообразными примесными компонентами, как и другие оксидные фазы здесь, например, минералы группы рутила (гл. 3.3; Сандалов и др., 2020) и шпинелиды (гл. 3.4; Rekov et al., 2018b; Сандалов и др., 2022). Главными изоморфными примесями в псевдобруките из этой фумаролы являются Mg, Fe²⁺, Al; в меньшей степени это Mn³⁺, Cu, Sn, Zr, а изредка фиксируются Mn²⁺, Cr, Sc, V. Высокое содержание Al в постмагматическом псевдобруките ранее не отмечалось в литературе. Наиболее интересной индивидуальной особенностью толбачинского псевдобрукита является повышенное содержание халькофильных элементов – Cu и Sn, которые иногда вместе входят в него, что ранее для членов группы псевдобрукита не было зафиксировано.

В псевдобрукит из отложений фумаролы Арсенатная в значительных количествах входит армоколитовый компонент MgTi₂O₅ (до 9.1 мас. % MgO = 0.50 а.ф. Mg), вплоть до появления состава, отвечающего уже армоколиту с формулой (Mg_{0.498}Fe²⁺_{0.038}Fe³⁺_{0.874}Al_{0.054}Ti_{1.517}Sn_{0.013}Zr_{0.006})_{Σ3}O₅ (табл. 3.5.2, ан. 8). Содержание ферропсевдобрукитового компонента в целом намного меньше: расчеты дают до 7.2 мас. % FeO = 0.23 а.ф. Fe (табл. 3.5.2, ан. 6). Эмпирическая формула такого псевдобрукита (Fe²⁺_{0.230}Mg_{0.152}Fe³⁺_{1.089}Al_{0.142}Ti_{1.376}Zr_{0.006})_{Σ3}O₅. Магний и двухвалентное железо входят в псевдобрукит по гетеровалентной схеме: Ti⁴⁺ + (Mg, Fe)²⁺ → 2Fe³⁺, которая часто и широко реализуется в земных псевдобрукитах в целом (рис. 3.5.7, 4).

Содержание тиалитового компонента в эксгалационном толбачинском псевдобруките бывает высоким – до 7.1 мас. % Al₂O₃ = 0.33 а.ф. Al (табл. 3.5.2, ан. 3). Примечательно, что чуть больше Al (7.9 мас. % Al₂O₃ = 0.34 а.ф. Al) зафиксировано только в псевдобруките из очень богатых глинозёмом пород – наждаков необычного контактово-метаморфического происхождения (Smith, 1965). Вхождение алюминия, как и других трёхвалентных элементов, происходит по простой изовалентной схеме (Al, Mn, Cr, Sc, V)³⁺ → Fe³⁺. Поскольку тиалитовый компонент в большем или меньшем количестве (табл. 3.5.1) зафиксирован во всех исследованных автором образцах, данную схему замещений можно считать самой типичной для фумарольного псевдобрукита.

Индивидуальной особенностью состава псевдобрукита из фумарол Толбачика является нередко встречающаяся примесь халькофильных элементов – Cu и Sn (до 1.8 мас. % каждого из них, в пересчете на оксиды: табл. 3.5.1; табл. 3.5.2, ан. 2, 3), причём они иногда вместе входят в этот минерал (табл. 3.5.2, ан. 2, 4, 6). Статистика анализов показывает, что в этом случае они замещают трехвалентное железо по гетеровалентной схеме Sn⁴⁺ + Cu²⁺ → 2Fe³⁺. Кроме того, олово может замещать титан по простой изовалентной схеме: Sn⁴⁺ → Ti⁴⁺. Эмпирическая формула образца с максимальным зафиксированным содержанием

меди такова: $(\text{Cu}_{0.053}\text{Fe}^{2+}_{0.209}\text{Fe}^{3+}_{1.714}\text{Al}_{0.171}\text{V}_{0.009}\text{Ti}_{1.052})\Sigma_3\text{O}_5$, а образца с максимальным содержанием олова – $(\text{Mg}_{0.019}\text{Cu}_{0.021}\text{Fe}^{2+}_{0.006}\text{Fe}^{3+}_{1.581}\text{Al}_{0.326}\text{Ti}_{1.019}\text{Sn}_{0.028})\Sigma_3\text{O}_5$.

В псевдобрукитах из других объектов примеси олова и меди встречаются крайне редко (рис. 3.5.7, 5, 6) и зафиксированы только в образцах из полостей в вулканитах (Lufkin, 1976; Jensen, 1985; данные автора). Так, максимальное известное содержание CuO в псевдобруките достигает 2.9 мас. % = 0.09 а.ф. Cu (базальты Фарерских островов: Jensen, 1985), что несколько больше значения для толбачинского минерала; примесь олова достигает 1.5 мас. % SnO₂ = 0.02 а.ф. (риолиты Блэк Рэйндж, Нью-Мексико, США: Lufkin, 1976), что меньше установленного значения в псевдобруките из Арсенатной.

Иногда оловосодержащие толбачинские кристаллы псевдобрукита концентрически зональны. Ядро и кайма у них обогащены Sn и Zr, а промежуточные зоны характеризуются низкими содержаниями этих компонентов и высокой концентрацией Mg (табл. 3.5.3, ан. 7–10; рис. 3.5.6). Интересно, что подобная зональность наблюдается только у кристаллов гематита из фумарол Толбачика (гл. 3.2; Сандалов и др., 2019). Вероятно, она отражает изменение во времени концентраций редких элементов (Sn, Zr) в вулканическом газе.

Скандий является ещё одним примесным компонентом, установленным только в фумарольном псевдобруките, причем из разных объектов (Frondel, 1970; данные автора: табл. 3.5.4, ан. 3, 11). В толбачинском псевдобруките содержание Sc₂O₃ достигает 0.3 мас. % = 0.01 а.ф.; формула такого псевдобрукита:



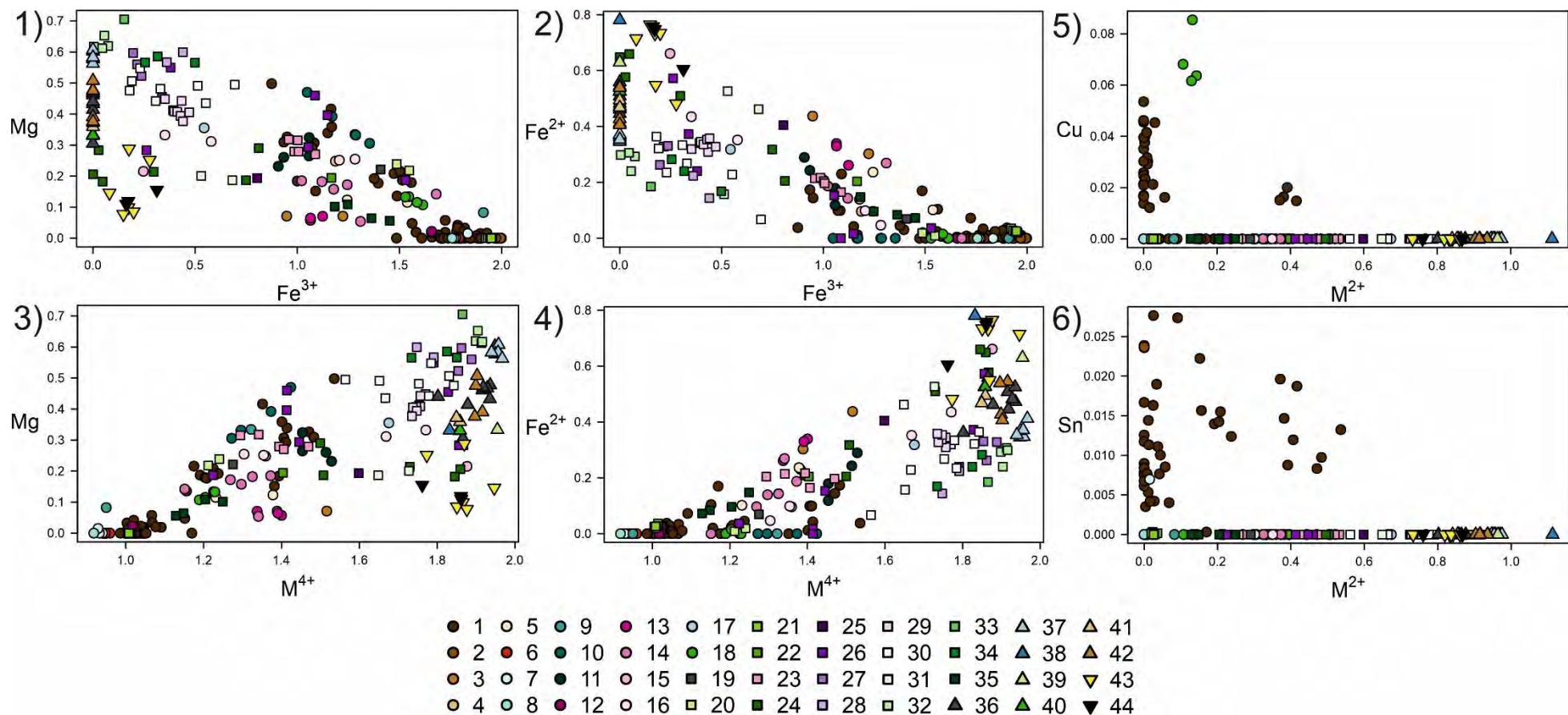


Рис. 3.5.7. Соотношения главных компонентов и примесных халькофильных элементов – Cu и Sn (в атомах на формулу) в минералах группы псевдобрукита из объектов разных геолого-генетических типов; $M^{4+} = Ti+Zr+Sn$, $M^{2+} = Fe+Mg$.

Условные обозначения к рис. 3.5.7. Круги (приповерхностные образования): 1 – fumaroles Арсенатная и Ядовитая, Толбачик (данные автора), 2 – риолиты (Блэк Рэйндж, Нью-Мексико, США: Lufkin, 1976), 3 – андезиты (Саммит Рок, Орегон, США: данные автора), 4 – вулканы (ст. Лермонтовка, Сахалин; данные автора), 5 – андезиты (Лемоло Лэйк, Орегон, США: данные автора), 6 – палеофумарольные отложения в риолитах (Мэннерс Сайт, Томас Рэйндж, США: данные автора); 7 – то же (Томас Рэйндж, США); 8 – риолиты (Кьюбик Клэйм, Томас Рэйндж, США: данные автора), 9 –

трахиандезиты (Арани-Хеги, Венгрия: данные автора), 10 – базальтовый шлак (Южный Израиль: данные автора), 11 – трахиандезиты (Урои, Румыния: данные автора), 12 – горелый террикон шахты № 45 (г. Копейск, Южный Урал: данные автора), 13 – палеофумаролы (Эммельберг, Айфель, Германия: данные автора), 14 – трахитовый поток (вулканический комплекс Вико, Лацио, Италия: Parodi et al., 1989), 15 – горелые угольные терриконы (г. Копейск: Чесноков и др., 1998), 16 – толеитовые базальты (магматическая провинция Кару, Южная Африка: Sawthorn, Biggar, 1993), 17 – базальты (магматическая провинция Кару: Knorring, Cox, 1961), 18 – базальты (Фарерские острова, Атлантический океан: Jensen, 1985). *Квадраты (относительно глубинные породы)*: 19 – лампроиты (Минас Нуэстра Сеньора дель Кармен, Ла Селья, Хумилья, Мурсия, Испания: данные автора), 20 – лампроиты (Хумилья, Мурсия: данные автора), 21 – эписиениты (плутон Найн Майл, Висконсин, США: Buchholz et al., 2016), 22 – тингуаиты (щелочной комплекс Катценбукель, Южная Германия: Stähle, Koch, 2003), 23 – сиениты (там же: Stähle, Koch, 2003), 24 – силлиманитсодержащий ксенолит из нижней коры (Центральная Мексика: Nayob, Essene, 1995), 25 – лампроиты (Лос Ниетос, Альхорра, Испания: Кажева и др., 2021), 26 – лампроиты (Хумилья, Мурсия: Brigatti et al., 1993), 27 – лампроиты (Смоки Бьютт, Монтана, США: Sharygin et al., 1998), 28 – лампроиты (Смоки Бьютт, Монтана, США: Velde, 1975), 29 – габбро-норит-долериты (Балаклава, Крым: Спиридонов и др., 2019); 30 – пикриты (магматическая провинция Кару: Sawthorn, Biggar, 1993); 31 – лампроиты (Канкарикс, Испания: Contitini et al., 1993), 32 – изменённые гарцбургитовые ксенолиты (архипелаг Кергелен, Индийский океан: Gregoire et al., 2000), 33 – кимберлиты (трубка Ягерсфонтейн, Южная Африка: Haggerty, 1983), 34 – включения в хромшпинелиде из ультраосновного ортокумулята (Южный Хоггар, Алжир: Lorand, Cottin, 1987), 35 – контактово-метаморфические наждаки (Ситиан Слоуиг, Аргайлшир, Шотландия: Smith, 1965). *Треугольники (лунные породы)*: 36 – микробрекчия (Anderson et al., 1970), 37 – лунный метеорит Northwest Africa 8182 (Zhang et al., 2020), 38 – лунный метеорит Dhofar 280 (Nazarov et al., 2012), 39 – лунные анортозиты и троктолиты (Луна-20: Brett et al., 1973), 40 – лунные породы (Cameron, 1970), 41 – лунные высокотитанистые базальты (Stanin, Taylor, 1980), 42 – реголитовая брекчия (Haggerty, 1973). *Перевернутые треугольники (импактные образования)*: 43 – импактные стёкла (кратер Рис, Бавария, Германия: ElGoresy, Chao, 1976), 44 – техногенные импактные стёкла (Семипалатинский ядерный полигон, Казахстан: Vlasova et al., 2022).

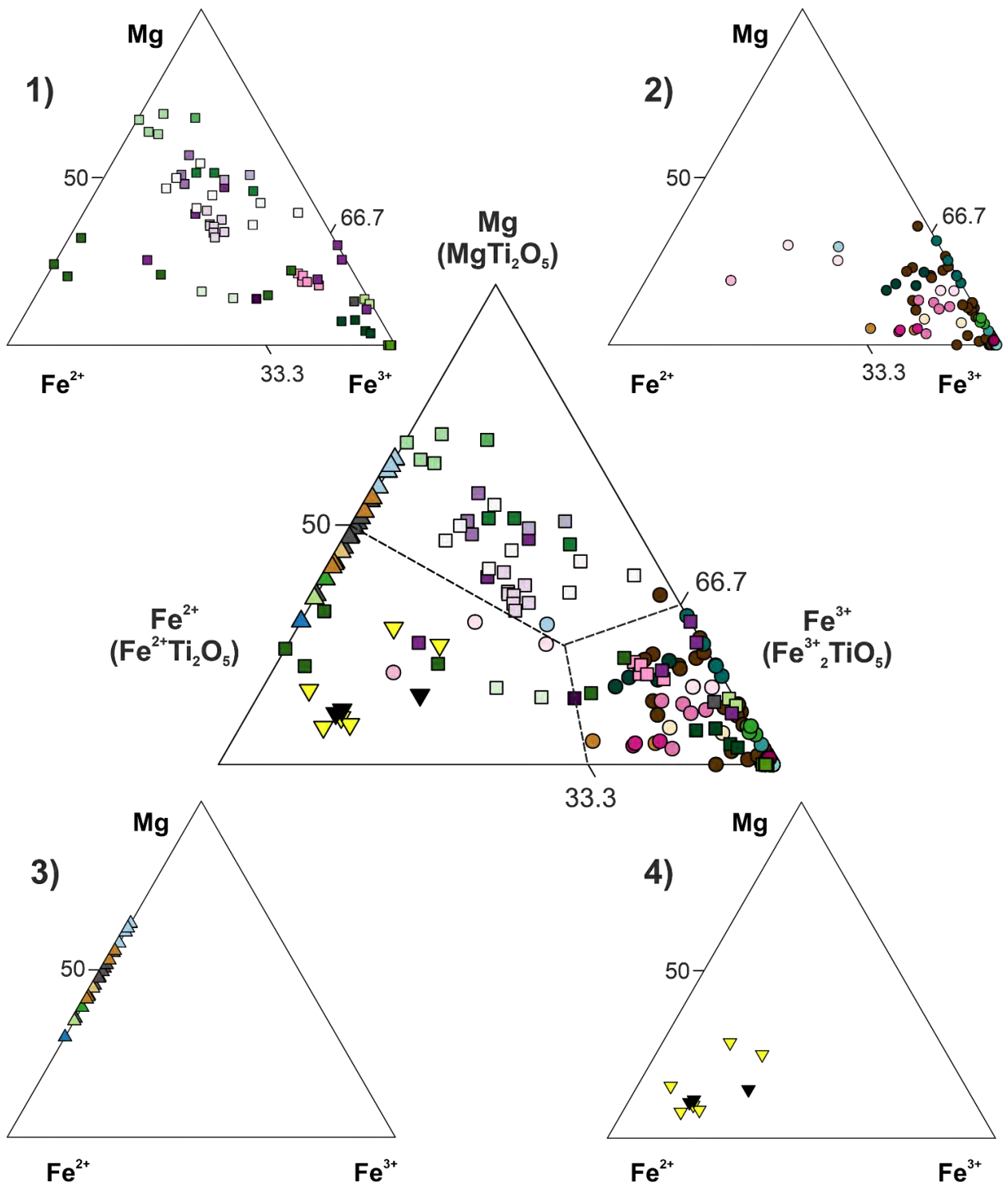


Рис. 3.5.8. Химический состав главных компонентов в минералах группы псевдобрукита из объектов разных геолого-генетических типов: 1 – относительно глубинные породы (интрузивные, субвулканические и метаморфические породы разных типов), 2 – приповерхностные образования (вулканические породы, отложения фумарол, техногенные образования), 3 – лунные породы; 4 – импактные образования. В центре дана комбинированная диаграмма, где пунктирными линиями обозначены используемые в настоящей статье формальные границы полей минеральных видов: псевдобрукита, "ферропсевдобрукита" и армоколита. Условные обозначения: см. рис. 3.5.7.

3.6 Цинкит

3.6.1 Минералогическая характеристика цинкита из фумаролы Арсенатная

Цинкит редок в толбачинских фумаролах. Он отмечался без описания в фумаролах Арсенатная (Rekov et al., 2015) и Ядовитая (Siidra et al., 2018), а затем был охарактеризован нами на материале из Арсенатной, откуда происходят наиболее представительные его образцы (Сандалов и др., 2021а). Здесь цинкит образует белые или бесцветные сростки кристаллов и корки на фумарольных сульфатах или галогенидах (рис. 3.6.1).

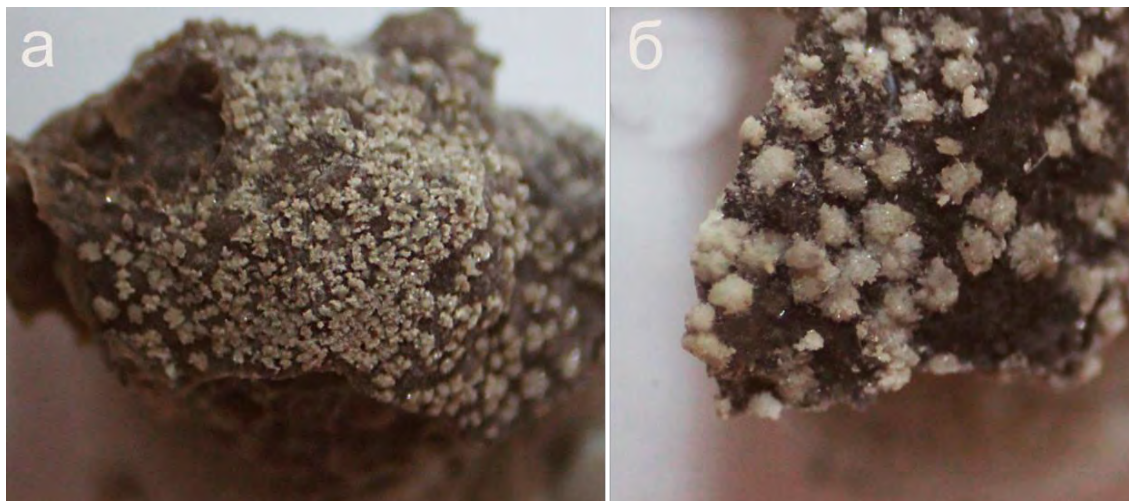


Рис. 3.6.1. Белые прерывистые корки (а) и присыпки из отдельных сростков кристаллов (б) цинкита из отложений фумаролы Арсенатная. Ширина кадра для фото а – 0.5 мм, б – 0.3 мм.

В этой фумароле цинкит ассоциирует с афтиталитом (рис. 3.6.2, в), сильвином, флинтеитом K_2ZnCl_4 , чубаровитом $KZn_2(BO_3)Cl_2$, нередко нарастает на корки галита (рис. 3.6.2, а), является более поздним минералом по отношению к ангидриту (рис. 3.6.2, б), а также встречается вместе с более ранними по отношению к нему гематитом и фторфлогопитом.

Морфология толбачинского цинкита весьма разнообразна (рис. 3.6.3). Зачастую он представлен длиннопризматическими с пирамидальной головкой или игольчатыми кристаллами (рис. 3.6.3, в) с максимальным размером до 0.2 мм, образующими сростки или радиально-лучистые агрегаты (рис. 3.6.3, а). Встречаются скопления кристаллов цинкита, образованных гексагональными призмой и пирамидой (рис. 3.6.3, б). Характерны для этого минерала также таблитчатые кристаллы размером до 0.06 мм с хорошо развитыми гранями гексагональной призмы и двух моноэдров (рис. 3.6.2, а); иногда на таких кристаллах наблюдаются вискеры более позднего цинкита (рис. 3.6.3, з). Реже у фумарольного цинкита

отмечается автоэпитаксия (рис. 3, д): встречаются скипетровидные агрегаты, состоящие из изометричных (короткопризматических) либо таблитчатых кристаллов, нарастающие на длиннопризматический цинкит. Иногда на таких кристаллах наблюдаются следы растворения (рис. 3.6.3, е). Многие кристаллы цинкита прекрасно огранены.

Эксталяционный цинкит из Арсенатной представляет собой практически чистый оксид цинка, отвечая идеальной формуле ZnO: примесей других элементов на уровне чувствительности электронно-зондового анализа не было обнаружено.

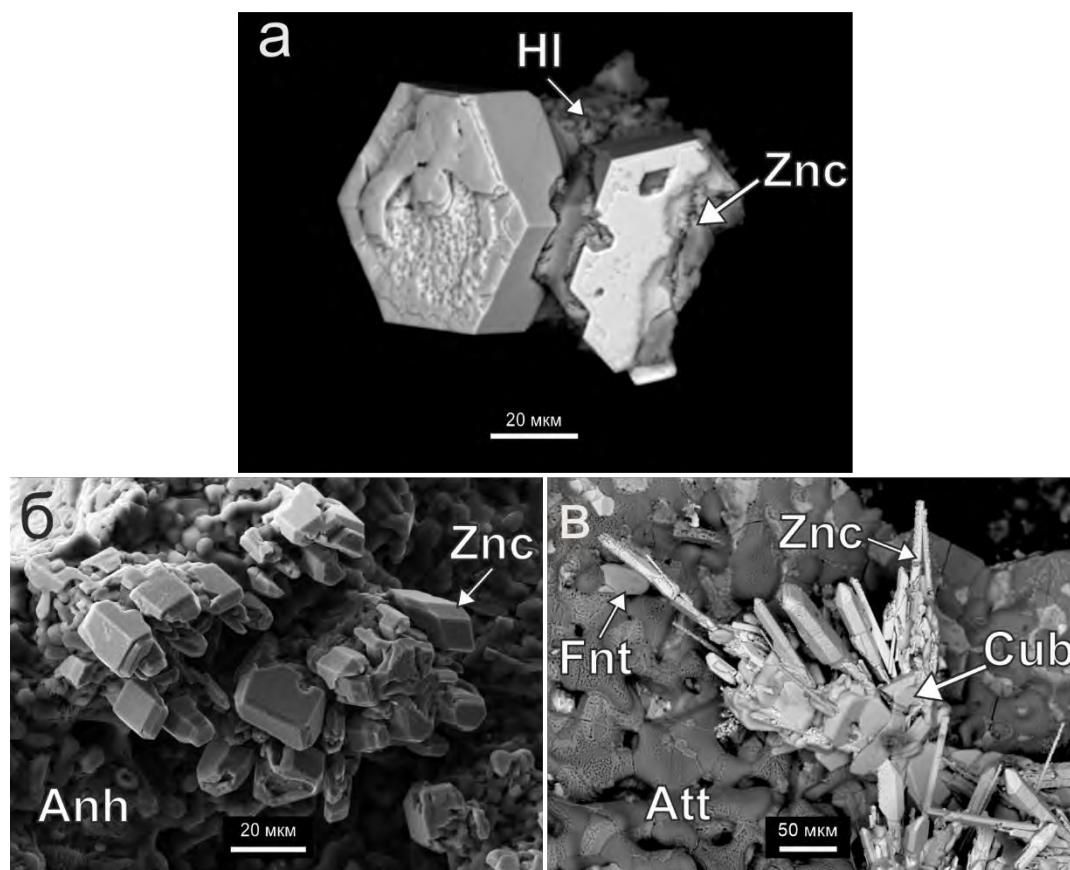


Рис. 3.6.2. Минеральные ассоциации цинкита (Znc) из фумаролы Арсенатная: а – таблитчатые кристаллы цинкита нарастают на галит (Hl); б – автоэпитаксическое нарастание короткопризматического цинкита на более ранние генерации этого минерала, выросшие на ангидритовую корку (Anh); в – игольчатые кристаллы цинкита в ассоциации с чубаровитом (Cub) и более ранними флинтеитом (Fnt) и афтиталитом (Att). А, в – РЭМ-изображения в отражённых электронах, б – во вторичных.

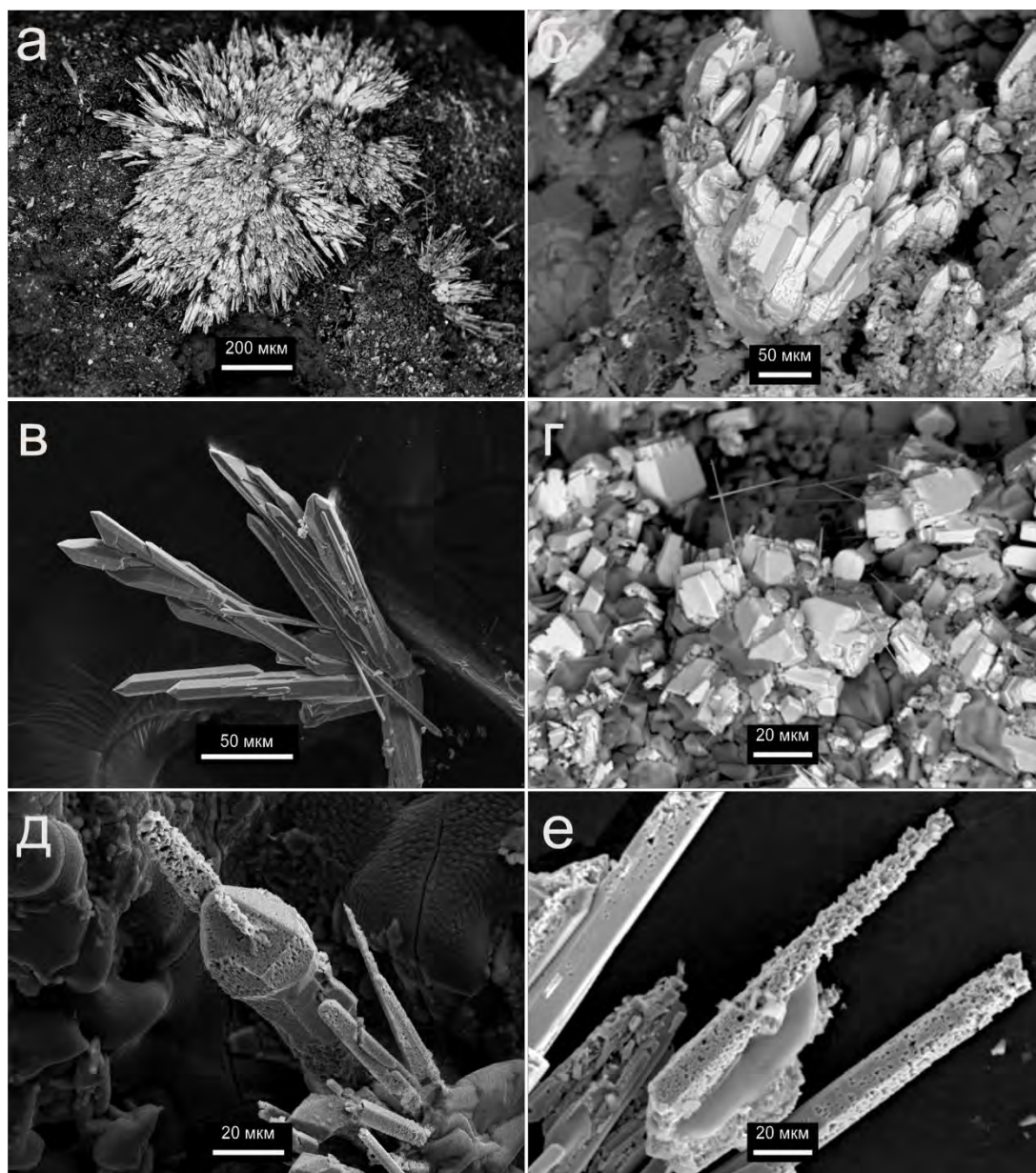


Рис. 3.6.3. Морфология цинкита из fumarолы Арсенатная: а – радиально-лучистый агрегат на арфведсонитовой корке; б – скопление призматических с пирамидальными головками кристаллов; в – сросток длиннопризматических до игольчатых кристаллов; г – короткопризматические кристаллы цинкита с вискерами; д – скипетровидный автоэпитаксиальный сросток кристаллов; е – корродированные длиннопризматические кристаллы. А, б, г – РЭМ-изображения в отражённых электронах; в, д, е – во вторичных.

3.6.2 Обсуждение результатов

Цинкит – довольно редкий в природе минерал. Известно не так много геологических обстановок, в которых он обнаружен.

Наиболее крупное и известное проявление цинкита в мире – это цинковые месторождения Франклин и Стерлинг Хилл (Нью-Джерси, США), где впервые этот минерал и был описан. В этих месторождениях цинкит встречается в качестве первичного и вторичного рудного минерала в ассоциации с виллемитом и франклинитом (FrondeI, 1972; Минералы, 1965).

Выделения цинкита размером до 0.1 мкм найдены в виде включений в железистом хлорите и апофилите из пропилитов и грейзенов крупнейшего в России золото-серебряного месторождения Дукат в Магаданской области (Филимонова, Трубкин, 2008). Известны находки кадмийсодержащего цинкита в мраморах Центральной Иордании, образовавшихся в результате пирометаморфизма за счет битуминозных известковых отложений с высокими содержаниями Cd, Zn, U и Ni (Khoury et al., 2016). По оценкам, данным в работе (Sokol et al., 2020), породы данной формации образовались при температурах 800–850 °С.

В вулканических системах цинкит охарактеризован в составе пепловых частичек фреатического извержения 1980 г вулкана Сент-Хеленс (Вашингтон, США). Такой цинкит представлен агрегатами неправильной формы размером до 0.4 мкм и образовался, предположительно, в результате взаимодействия между водяным паром, воздухом и находившимся в составе вулканического газа $ZnCl_2$ (Thomas et al., 1982). До наших работ цинкит был отмечен в вулканических системах Толбачика в двух формах – в виде микрочастиц в составе аэрозолей, формировавшихся при ТТИ 2012–2013 гг (Zelenski et al., 2020) и в качестве эксгаляционного минерала fumarольных инкрустаций. Он зафиксирован в полиминеральной зоне fumarолы Арсенатная с чубаровитом $KZn_2(BO_3)Cl_2$ (Pekov et al., 2015) и кононовитом $NaMg(SO_4)F$ и в fumarоле Ядовитая в ассоциации с белоусовитом $KZn(SO_4)Cl$ (Siidra et al., 2018). Однако минералогического описания находок в данных работах приведено не было.

Техногенный аналог цинкита является обычной фазой в металлургическом процессе при выплавке цинка из Zn-Pb руд при температурах более 1000 °С: его находки сделаны во многих отвалах пирометаллургических шлаков (Puziewicz et al., 2007; Bril et al., 2008; Nowinska, 2020). Такой техногенный цинкит нередко представлен двумя генерациями - в виде включений в силикатах и в качестве самостоятельной гипергенной фазы. Осаждение ZnO из газовой фазы на боковых газоотводах доменной печи Кузнецкого металлургического комбината происходило в металлургическом процессе при понижении температуры от 800 до 300–350 °С; в данном случае техногенный аналог цинкита

представлен коллоидной разновидностью (Синяков, 1957). По физическим параметрам (сочетание высокой температуры с атмосферным давлением) эти техногенные системы близки к фумарольным.

В составе природного цинкита редко фиксируются примеси. Они представлены Mn, Mg, Fe, Pb и Cd. Так, небольшие примеси Mn (до 0.3 мас. % Mn_3O_4 и 0.5 мас. % MnO) и Fe (до 0.4 мас. % Fe_2O_3 и 1.1 мас. % FeO) встречаются в цинките красного и красно-оранжевого цвета из месторождений Франклин и Стерлинг Хилл (Минералы, 1965). Примесь магния (до 2 мас. % MgO) отмечена в техногенном цинките из Польши (Puziewicz et al., 2007); в такого же рода шлаках из Олькуша (Польша) описан цинкит с содержанием PbO до 5.3 мас. % (Минералы, 1965). Необычен по составу кадмийсодержащий цинкит из пирометаморфических мраморов Иордании: содержание CdO в этом цинките достигает 2.6 мас. % (Khoury et al., 2016).

В отложениях фумаролы Арсенатная цинкит впервые зафиксирован для вулканических фумарольных систем. Толбачинский цинкит не содержит примесей, определяемых методом электронно-зондового микроанализа, и характеризуется богатым морфологическим разнообразием, что, вероятно, является следствием быстрой кристаллизации из фумарольного газа в неравновесных условиях. Он ассоциирует с редчайшими цинковыми минералами, содержащими хлор и калий – флинтеитом K_2ZnCl_4 , чубаровитом $KZn_2(BO_3)Cl_2$, белоусовитом $KZn(SO_4)Cl$, а также с галитом и сильвинитом. Это может свидетельствовать, пусть и косвенно, о том, что цинк в данной высокотемпературной системе переносится газом в хлоридной форме, возможно, в виде хлоридных комплексов с щелочными металлами.

3.7 Минералы кремнезёма

3.7.1 Кристобалит, тридимит и опал в отложениях толбачинских фумарол

В данной главе кратко охарактеризованы минералы кремнезёма, установленные в отложениях толбачинских фумарол. Они представлены здесь двумя полнокристаллическими модификациями SiO_2 – кристобалитом и тридимитом (Сандалов и др., 2021), а также опалом $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Sandalov et al., 2019). Кварц ни в каком виде в изученных объектах не встречен. В отличие от других фумарольных толбачинских оксидов, в кристобалите и тридимите отсутствуют в сколь-либо значимом количестве примесные элементы, т.е. изучение их химического состава не представляет интереса. В то же время, фумарольные кристобалит и тридимит обладают морфологическими и структурными особенностями, которые определённо заслуживают внимания, в т.ч. с точки зрения реконструкции условий формирования.

Яснокристаллические кристобалит и тридимит довольно редки и установлены нами лишь в полиминеральной зоне фумаролы Арсенатная (рис. 3.7.1, а, б), тогда как опал широко распространён во всех исследованных фумарольных системах Толбачика – он образует различные по цвету (наиболее заметные – белые, жёлтые и оранжевые: рис. 3.7.1, в) агрегаты, замещающие базальтовый шлак, и входит в состав т.н. приповерхностных газовых метасоматитов (Набоко, Главатских, 1983; Булах, 2023).

Кристобалит и тридимит из фумаролы Арсенатная

Оба этих минерала установлены в полиминеральной зоне Арсенатной (Pekov et al., 2018a) в разных минеральных ассоциациях и в разнообразных формах выделения. Кристобалит и тридимит в отложениях толбачинских фумарол представлены практически чистым SiO_2 , не содержащим примесных элементов в количествах, определяемых электронно-зондовым методом (гл. 2). Стоит отметить, что в фумаролах Толбачика довольно широко развит также метасоматический массивный кристобалит, образующийся в результате замещения минералов базальта при различных процессах газового метасоматоза (Булах, 2023), однако в рамках данной работы эта морфогенетическая разновидность кристобалита описана не будет.

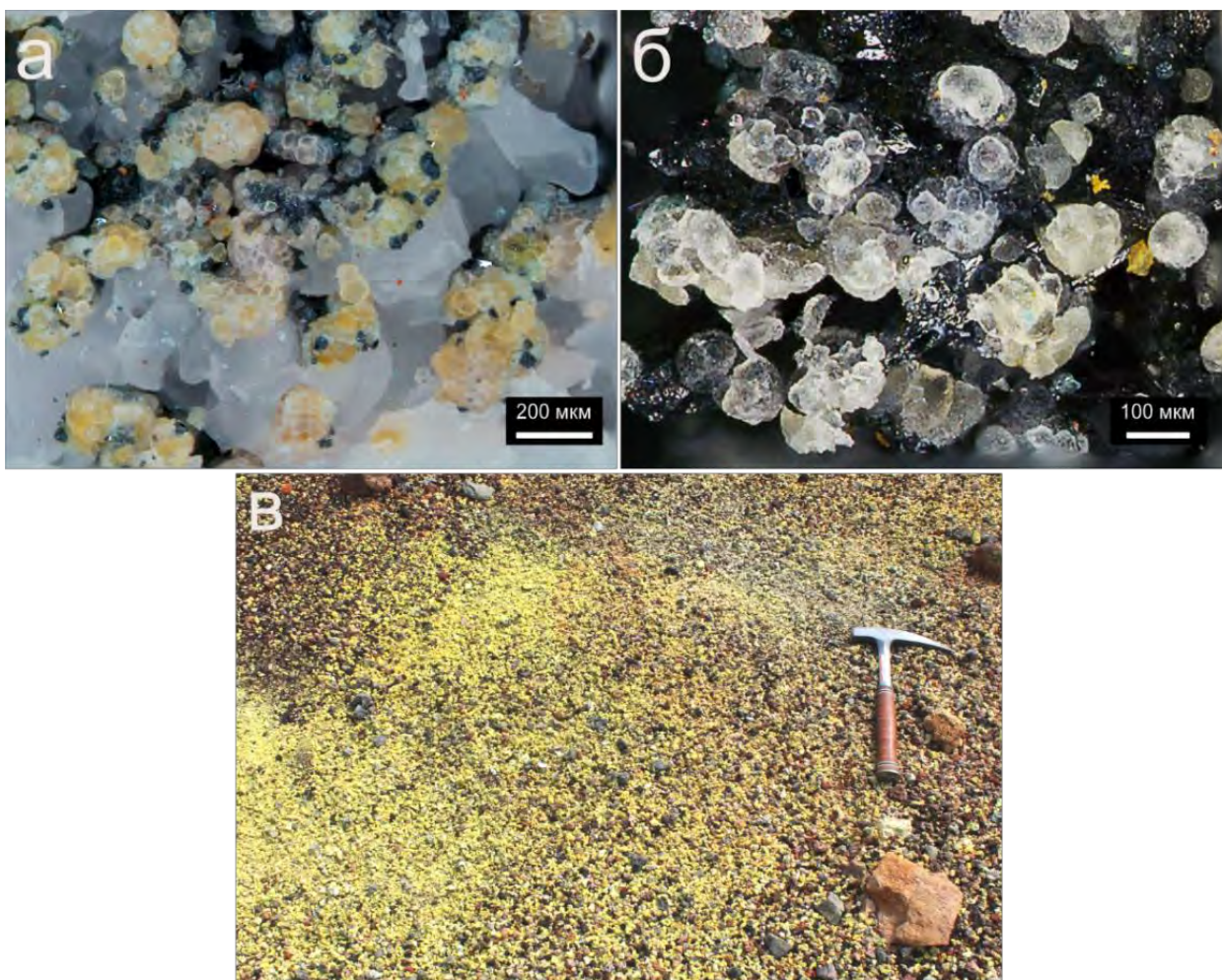


Рис. 3.7.1. Минералы кремнезёма в отложениях толбачинских фумарол: а, б – жёлтые и бесцветные сферолиты тетрагонального кристобалита из фумаролы Арсенатная (белый минерал – сильвин, чёрный – гематит); в – опаловая россыпь в восточной части кратера Первого конуса СП БТИ: желтым до оранжевого опалом полностью замещены базальтовые лапилли в месте выхода фумарольных газов на поверхность.

Кристобалит в Арсенатной чаше всего находится в тесных срастаниях с санидином и сильвином (рис. 3.7.2). Как правило, он также ассоциирует с касситеритом, гематитом, псевдобрукитом, фторфлогопитом, литидионитом $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ и арсенатами – йохиллеритом $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, тилазитом $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ и бадаловитом $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$. Выделения кристобалита обладают различной морфологией и окраской. Так, обычны прозрачные бесцветные, белые либо желтые сферолиты размером около 0.05 мм (рис. 3.7.1, а, б). Чаше всего одиночные сферолиты кристобалита нарастают на йохиллерит (рис. 3.7.2, а, б). Реже встречаются почкообразные кавернозные агрегаты этого минерала до 0.1 мм на сильвиновой корке (рис. 3.7.2, в). Иногда наблюдается обратная последовательность: сильвин нарастает на кристобалит. Наиболее распространены корки

кристобалита толщиной до 70 мкм, обрастающие санидин и литидионит (рис. 3.7.2, е) и нарастающие на тилазит (рис. 3.7.2, ж).

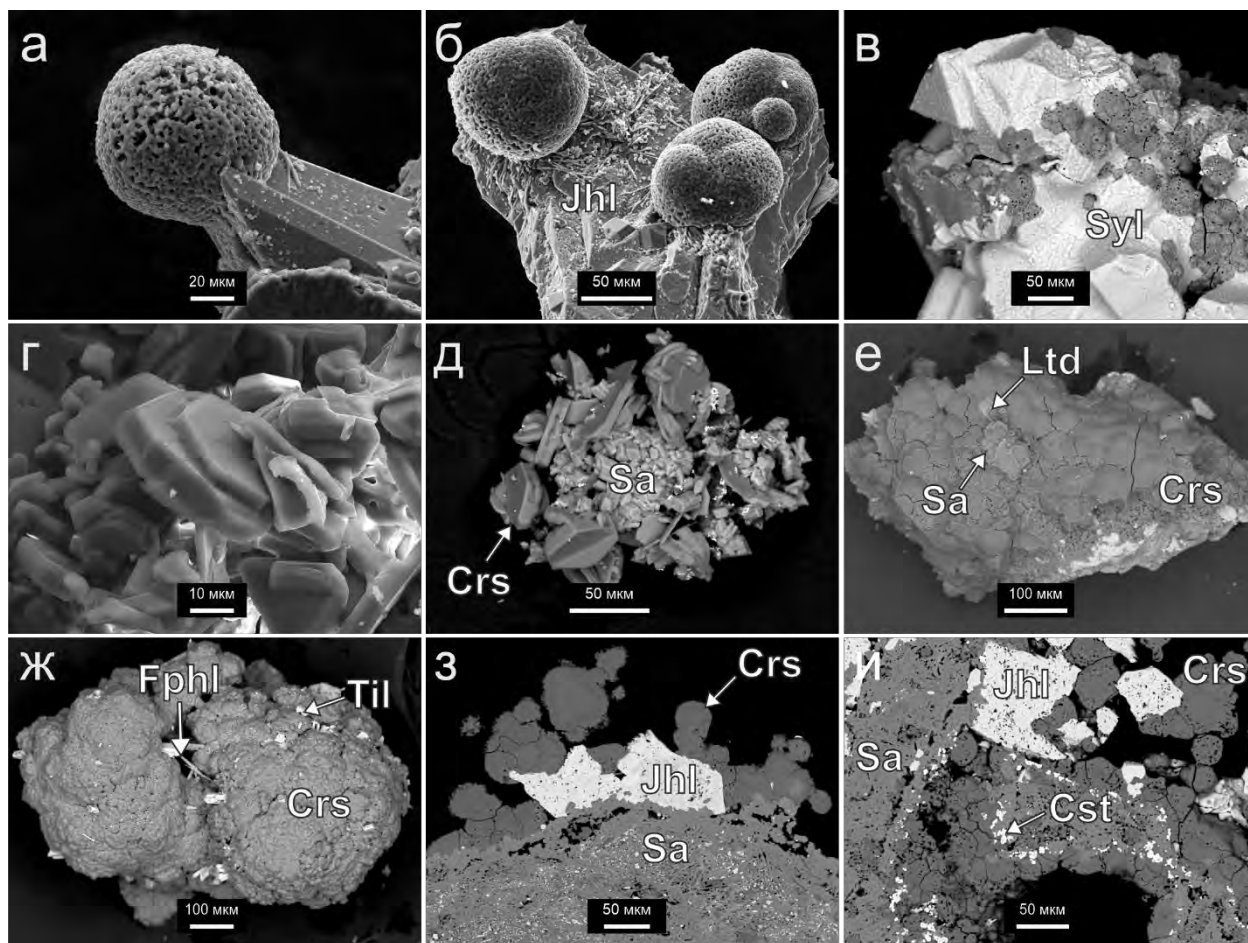


Рис. 3.7.2. Тетрагональный кристобалит (Crs) из отложений fumarолы Арсенатная: а и б – сферолиты на йохиллерите (Jhl); в – кавернозные почки на сильвине (Syl); г – таблитчатые кристаллы; д – таблитчатые кристаллы, в т.ч. сдвойникованные, на санидине (Sa); е – массивная корка с хорошо проявленной структурой типа «рыбья чешуя», образующейся при полиморфном переходе β -кристобалита в α -кристобалит (Ltd – литидионит); ж – массивная корка в ассоциации со фторфлогопитом (Fphl) и тилазитом (Til); з, и – корки кристобалита, нарастающие на йохиллерит, санидин и касситерит (Cst). В, д–и – РЭМ-изображения в отражённых электронах; а, б, г – в отражённых; з, и – полированные срезы.

Встречается кристобалит и в виде агрегатов таблитчатых кристаллов (размер кристаллов до 40 мкм), которые покрывают базальтовый щлак (рис. 3.7.2, г). Эти кристаллы имеют псевдогексагональный облик и нередко сдвойникованы. По отношению к санидину и арсенатам кристобалит – более поздний минерал (рис. 3.7.2, д). Характерная особенность

кристобалитовых корок в Арсенатной – специфический тип трещиноватости, так называемая структура типа рыбьей чешуи (Horwell et al., 2013; рис. 3.7.2, *e, з, и*).

Во всех исследованных образцах кристобалит относится к тетрагональной модификации – α -кристобалиту, тогда как кубическая модификация (β -кристобалит) не обнаружена. Это доказывается в первую очередь результатами порошковой рентгеновской дифрактометрии (табл. 3.7.1). В таблице 3.7.1 приведены параметры элементарных ячеек α -кристобалита для трех образцов из Арсенатной. Полученные автором результаты близки к литературным данным для α -кристобалита (Reacor, 1973). На КР-спектрах (рис. 3.7.3, 2–5) видны типичные (Horwell et al., 2013) полосы кристобалита с максимумами при 110, 227, 412 и 779 см^{-1} . На ИК-спектрах также виден характерный для кристобалита (Chukanov, 2014) максимум поглощения при 621 см^{-1} (рис. 3.7.3, 2). Отмеченные выше трещиноватые структуры фумарольных кристобалитовых корок ("рыбья чешуя") напрямую связаны с полиморфным переходом: известно, что они образуются, когда высокотемпературная β -модификация кристобалита трансформируется в низкотемпературную α -форму при $t \sim 170 \div 210$ °C (Damby et al., 2014).

Таблица 3.7.1. Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки тетрагонального кристобалита: 1 – данные из работы (Reacor, 1973); 2–4 – образцы из фумаролы Арсенатная.

<i>hkl</i>	1		2		3		4	
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)
101	4.057	100	4.042	100	4.051	100	4.045	100
111	3.147	8	3.140	11	3.142	7	3.138	7
102	2.859	10	2.844	8	2.850	7	2.846	9
200	2.493	14	2.484	13	2.488	12	2.487	12
112	2.480	5	-	-	-	-	-	-
211	2.124	3	2.118	2	2.121	2	2.119	2
202	2.028	3	2.023	2	2.023	2	2.023	2
113	1.941	5	1.933	3	1.936	3	1.933	3
212	1.879	5	1.873	3	1.875	3	1.874	3
203	1.701	3	1.695	2	1.696	1	1.695	2
301	1.617	4	1.613	3	1.614	3	1.613	3
311	1.538	3	1.535	2	1.536	1	1.535	2
302	1.500	3	1.496	2	1.498	1	1.497	2
312	1.437	3	1.433	2	1.434	1	1.433	2
214	1.374	3	1.367	1	1.370	1	1.367	1
Параметры тетрагональной элементарной ячейки	$a = 4.986$ Å $c = 6.978$ Å $V = 173.47$ Å ³		$a = 4.975$ (7) Å $c = 6.944$ (13) Å $V = 171.89$ (3) Å ³		$a = 4.980$ (2) Å $c = 6.953$ (6) Å $V = 172.40$ (1) Å ³		$a = 4.976$ (2) Å $c = 6.945$ (6) Å $V = 171.90$ (1) Å ³	

Тридимит в фумароле Арсенатная представлен двумя модификациями: моноклинной (МС) и ромбической (РО-10), причём первая здесь более распространена (обозначения модификаций тридимита здесь и ниже приведены в соответствии с обзорной работой по полиморфным модификациям кремнезёма: Heaney et al., 2018). Для тридимита (МС) автором получены следующие параметры моноклинной элементарной ячейки (табл. 3.7.2): $a = 18.553(5)$, $b = 5.006(1)$, $c = 25.952(10)$ Å, $\beta = 117.68(2)^\circ$, $V = 2134.3(11)$ Å³. КР-спектр тридимита (МС) из этой фумаролы представлен на рис. 3.7.3.1; в нем присутствуют полосы с максимумами при 351, 301, 434 и 207 см⁻¹. Этот спектр схож с КР-спектром тридимита (МС), обнаруженного в импактном кратере Чезпик Бэй (Вирджиния, США: Jackson et al., 2011). Данными порошковой рентгенографии подтверждено присутствие тридимита (РО-10) в фумароле Арсенатная (табл. 3.7.3). Он характеризуется следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 9.941(2)$, $b = 17.165(4)$, $c = 82.362(18)$ Å, $V = 14053.4(29)$ Å³. Тридимит (РО-10) образует таблитчатые кристаллы до 40 мкм, которые собраны в агрегаты размером до 90 мкм, нарастающие на санидин (рис. 3.7.3, д). Тридимит (МС) проявляет большее морфологическое разнообразие. Он образует массивные корки, на которые нарастают санидин, берцелиит $(Ca_2Na)Mg_2(AsO_4)_3$ и касситерит (рис. 3.7.5, в); встречается такой тридимит и в виде сложных срастаний пластинчатых кристаллов (рис. 3.7.5, б, з), а иногда образует игольчатые кристаллы до 0.1 мм в длину и их скопления в полостях базальтового шлака. Эти скопления игольчатых кристаллов тридимита наблюдаются совместно с массивными агрегатами пластинчатого тридимита неправильной формы (рис. 3.7.5, а). Тридимит (МС) обычно находится в ассоциации с санидином, сильвином, литидионитом, берцелиитом и касситеритом.

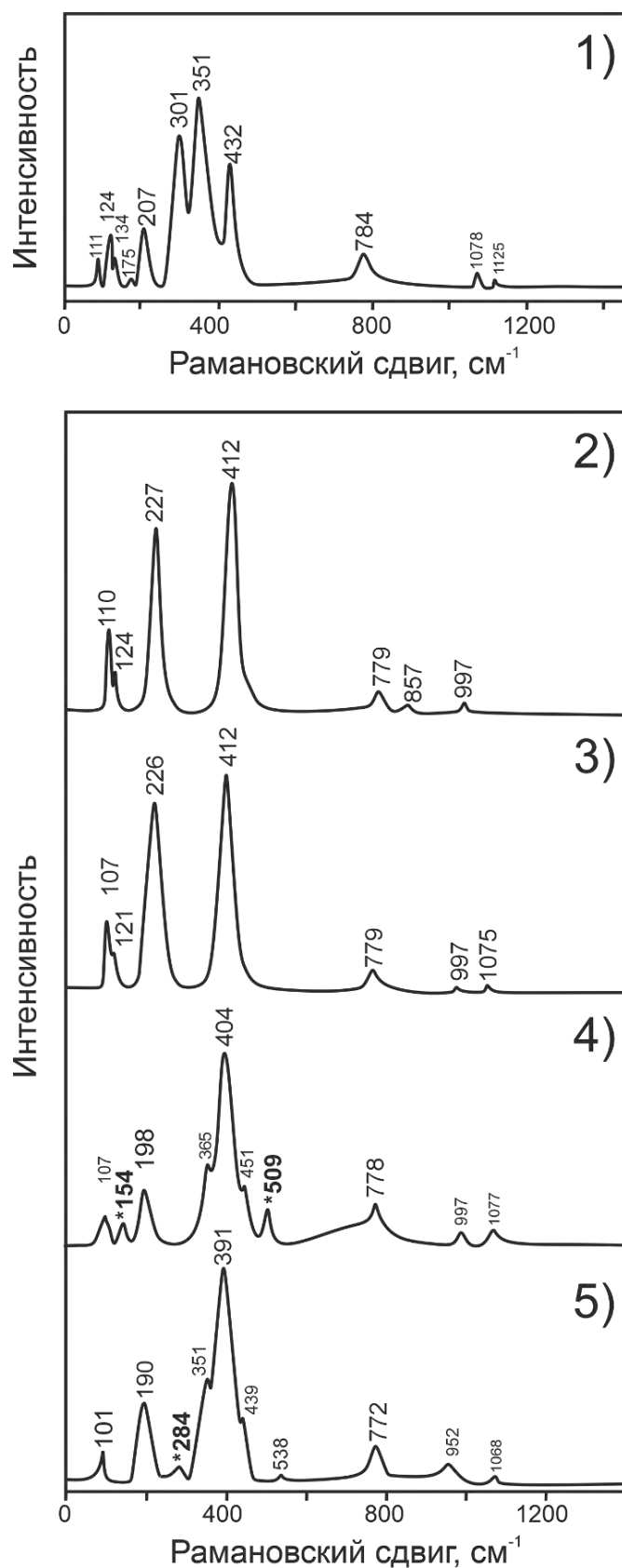


Рис. 3.7.3. КР-спектры моноклинного тридимита (1) и тетрагонального кристобалита (2–5) из фумаролы Арсенатная. Звездочкой «*» обозначены полосы мышьяк содержащего санидина, согласно данным из работы (Schipalkina et al., 2020a).

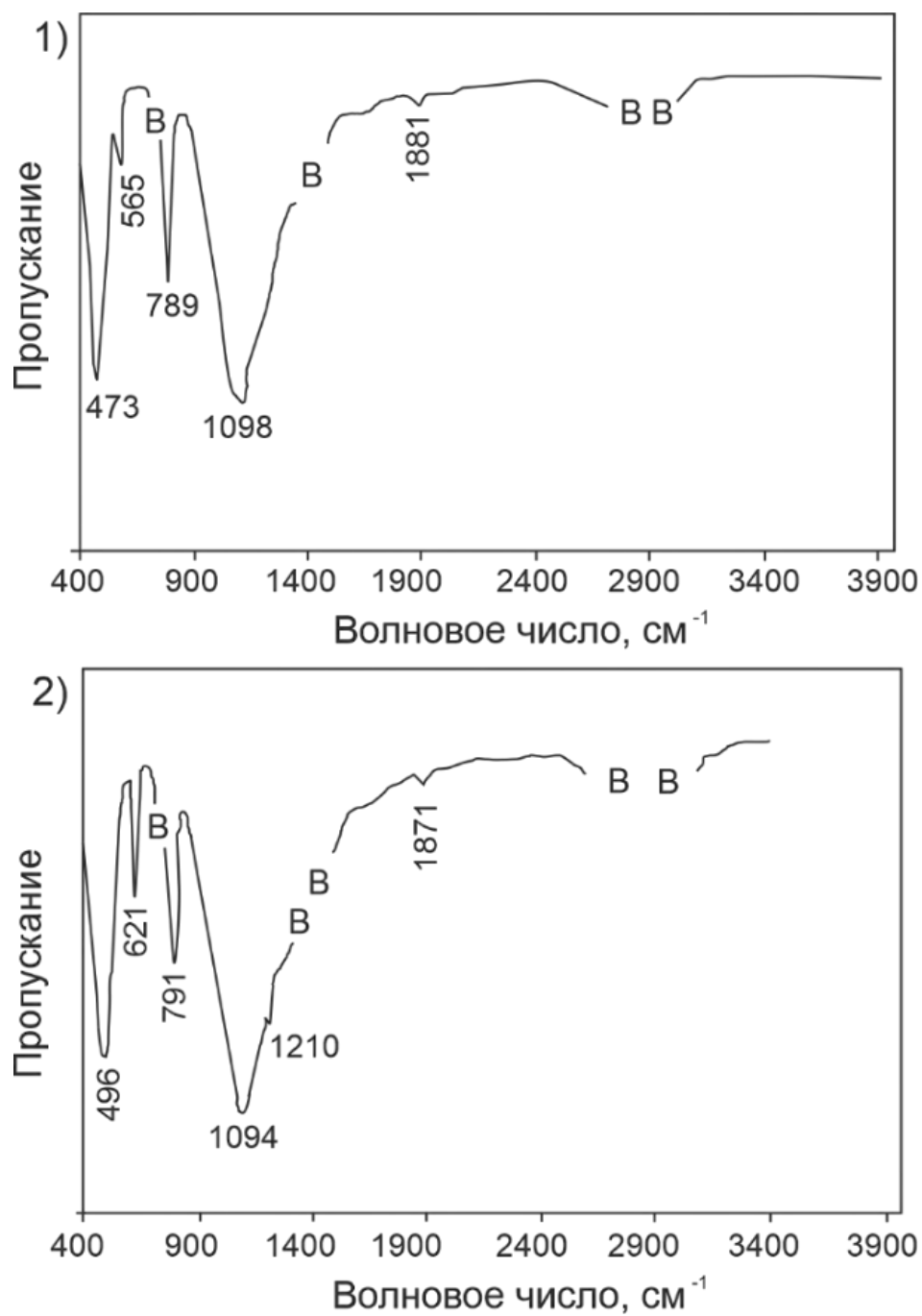


Рис. 3.7.4. ИК-спектры тридимита и кристобалита из фумаролы Арсенатная: 1 – моноклинный тридимит, 2 – тетрагональный кристобалит. Символом «В» обозначены области удаленных с рисунка полос вазелинового масла, которое использовалось при подготовке проб.

Таблица 3.7.2. Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки моноклинного тридимита: 1 – данные из работы (Hirose, 2005); 2 – образец из фумаролы Арсенатная (данные автора).

<i>hkl</i>	1		2	
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)
-311	4.338	100	4.324	100
400	4.106	82	4.102	52
-604	3.822	15	3.825	47
-513	3.460	3	3.457	1
204	3.398	5	3.390	2
-606	2.974	5	2.976	12
404	2.784	6	2.781	2
20	2.508	22	2.500	16
-608	2.311	7	2.311	6
-11.1.3	2.127	2	2.130	1
-12.0.2	2.091	2	2.091	4
-12.0.10	1.695	2	1.697	3
-15.1.5	1.635	2	1.630	2
-3.1.11	1.535	2	1.535	2
Параметры моноклинной элементарной ячейки	<i>a</i> = 18.547 Å		<i>a</i> = 18.553(5) Å	
	<i>b</i> = 5.015 Å		<i>b</i> = 5.006(1) Å	
	<i>c</i> = 25.938 Å		<i>c</i> = 25.952(10) Å	
	β = 117.68°		β = 117.68(2)	
	<i>V</i> = 2136.34 Å ³		<i>V</i> = 2134.3(11) Å ³	

Таблица 3.7.3. Результаты расчета порошковых рентгенограмм и параметры элементарной ячейки ромбического тридимита: 1 – данные из работы (Konert, Appleman, 1978); 2 – образец из фумаролы Арсенатная (данные автора).

<i>hkl</i>	1		2	
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)
220	4.304	100	4.301	88
226	4.093	64	4.084	100
1.-3.13	3.901	1	3.916	6
2.2.10	3.810	56	3.808	25
240	3.252	24	3.250	19
0.-4.20	2.966	15	2.971	4
2.2.22	2.814	1	2.816	7
-3.1.19	2.596	1	2.611	21
400	2.484	11	2.484	17
Параметры ромбической элементарной ячейки	<i>a</i> = 9.932 Å		<i>a</i> = 9.941 (2) Å	
	<i>b</i> = 17.216 Å		<i>b</i> = 17.165 (4) Å	
	<i>c</i> = 81.864 Å		<i>c</i> = 82.362 (18) Å	
	<i>V</i> = 13997.87 Å ³		<i>V</i> = 14053.4 (29) Å ³	

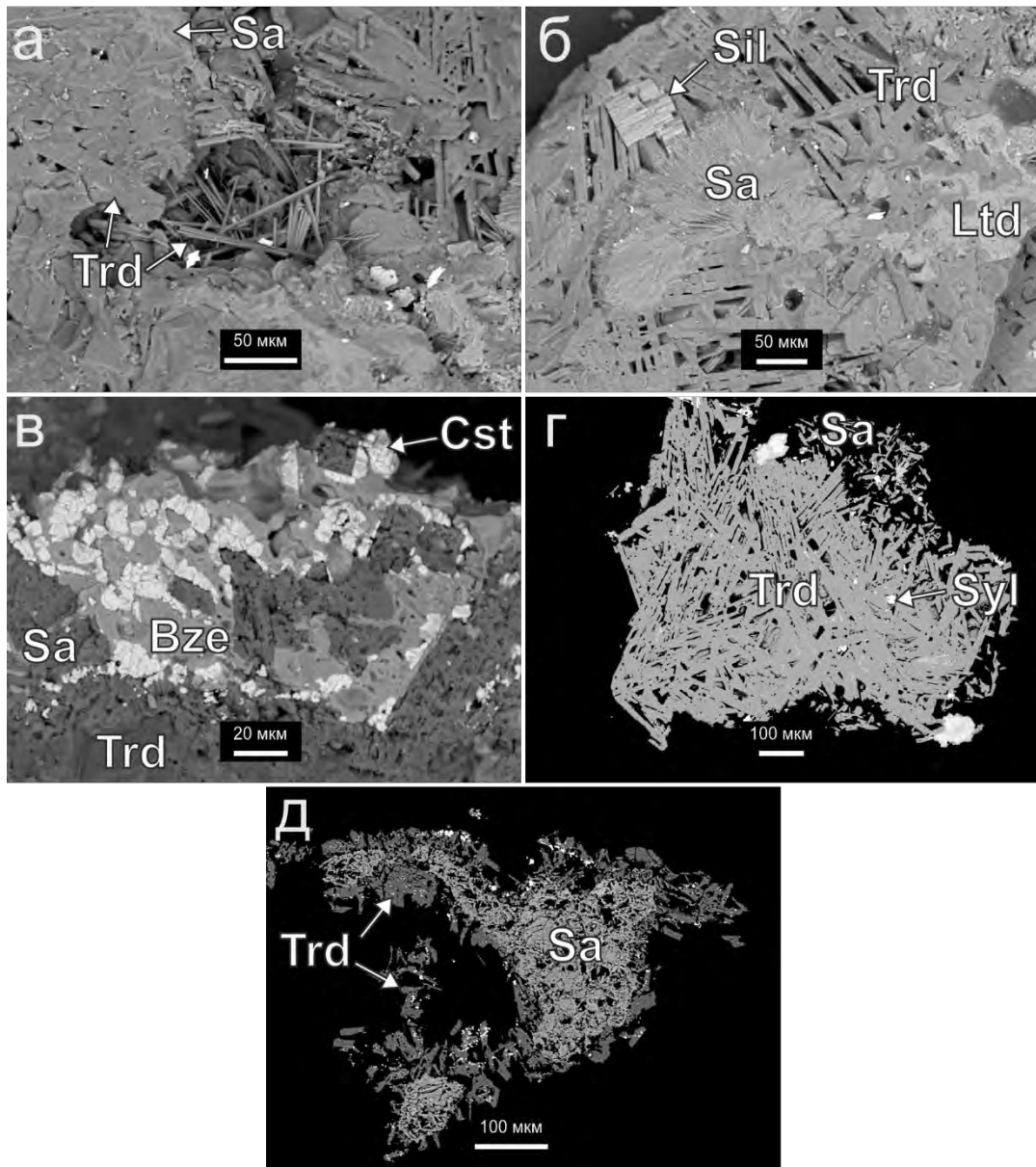


Рис. 3.7.5. Моноклинный и ромбический тридимит из фумаролы Арсенатная. На фотографиях а–г показан моноклинный тридимит (Td): а – игольчатые кристаллы в полостях и пластинчатые кристаллы с санидином (Sa); б – пластинчатые кристаллы, на которые нарастают санидин, литидионит (Ltd) и неустановленная силикатная фаза (Sil); в – массивный тридимит, на который нарастают санидин, берцелиит (Bze) и касситерит (Cst); г – сростки пластинчатых кристаллов тридимита с санидином и сальвином (Sl); д – каемка из кристаллов ромбического тридимита вокруг ажурных агрегатов санидина. РЭМ-изображения в отраженных электронах, г и д – полированные срезы.

Опал в отложениях толбачинских фумарол

Опал, почти или полностью рентгеноаморфная водная форма кремнезёма, в приповерхностных частях фумарол Толбачика образует весьма обширные пористые корки мощностью до 3 см. Например, довольно часто встречаются жёлтые или белые опаловые корки в верхних частях фумаролы Арсенатная. Эти корки являются результатом приповерхностных газовой-метасоматических преобразований базальтового шлака, при которых главные составляющие шлака – стекло, микролиты плагиоклаза, оливина, клинопироксенов – взаимодействуют с фумарольными газами и метеорной водой (см. гл. 5). Опал часто ассоциирует с водными сульфатами – например, с гипсом в фумаролах Первого конуса СП БТТИ. Нередко встречаются частично (с поверхности) или даже целиком опализированные вулканические бомбы и лапилли. Также опал распространён и в отложениях палеофумарол г. 1004, где он в т.ч. покрывает гипергенные минералы "рудных" элементов: хризоколлу, атакамит, англезит и др.

Как показывают недавние исследования (Булах, 2023; данные автора), продукты замещения опалом базальтового шлака неоднородны по своему минеральному составу. Чётко выделяются три стадии опализации шлака, которые отмечены литерами *б*, *в*, *г* на рис. 3.7.6. Степень опализации шлака растёт от *г* к *б*, причем наиболее слабо изменённая порода располагается, как и следует ожидать, глубже всего по разрезу (рис. 3.7.6, *а*). Если взять опализированный образец шлака, то участок, который непосредственно выходит на поверхность, отвечает зоне *б* (рис. 3.7.6, *а*, *б*). На стадии практически полной опализации (рис. 3.7.6, *б*) в измененной породе остаются лишь редкие реликтовые зёрна диопсида (до 15 мкм), а вся остальная масса представлена опалом. Такие образцы наиболее рыхлые, обладают беловато-жёлтой, серно-желтой либо оранжевой окраской. В менее глубоко опализированных участках (стадии *в*, *г*) зафиксированы более крупные – до 40 мкм – реликты диопсида, а также псевдоморфозы опала минеральным компонентам базальта (см. ниже), которые можно разделить на два типа.

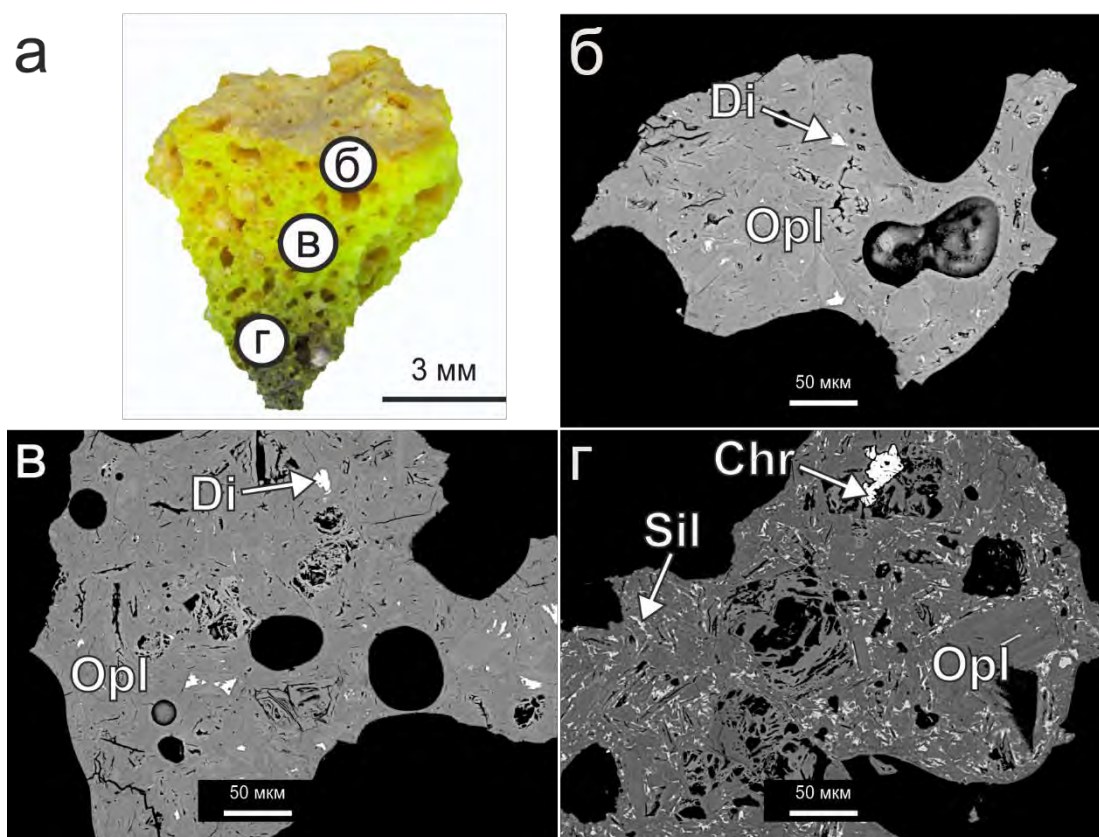


Рис 3.7.6. Фрагмент базальтового шлака, подвергшегося опализации (образец Оп3), из активной фумаролы Первого конуса СП БТТИ (Opl – опал, Di – диопсид, Chr – хромит, Sil – силикатная фаза). Фотографии б–г – РЭМ-фото в отражённых электронах продуктов разных стадий опализации (участки, откуда взяты изученные пробы, показаны на рис. а).

На рис. 3.7.6, г представлен первый тип псевдоморфоз: замещены кристаллы изометричной формы, размером 150 мкм. Эти кристаллы, замещённые опалом, находятся совместно с реликтовыми диопсидом, хромитом и силикатной фазой. Средний химический состав этой фазы по трём анализам таков (мас.%): 1.8 Na₂O, 1.5 K₂O, 5.0 MgO, 8.4 CaO, 0.3 MnO, 14.9 Al₂O₃, 14.2 Fe₂O₃, 53.8 SiO₂, 1.5 TiO₂, 0.4 P₂O₅, сумма 101.7. Состав этой фазы, рассчитанный на 24 атома кислорода, даёт эмпирическую формулу $(Ca_{1.25}Na_{0.48}K_{0.27})\Sigma_{2.00}(Al_{1.99}Fe^{3+}_{1.48}Mg_{1.03}Ti_{0.15}Mn^{2+}_{0.03})\Sigma_{4.70}(Si_{7.50}Al_{0.46}P_{0.04})\Sigma_{8.00}O_{22}O_2$, которая формально отвечает гипотетическому калий-натрий-кальциевому оксо-амфиболу. Такой «амфибол» составляет приблизительно 7% от объёма всего слабоизменённого шлака, встречается в виде ксеноморфных зёрен размером до 10 мкм. Такие образцы опала обладают тёмно-коричневой или зеленовато-коричневой окраской. Здесь опал образует псевдоморфозы, предположительно, по кристаллам форстерита, который встречается в виде микролитов в основной стекловатой массе неизменённого базальтового шлака наряду

с плагиоклазом, диопсидом (Shchipalkina et al., 2020). Второй тип псевдоморфоз представлен на рис. 3.7.6, в. Опал замещает короткопризматические кристаллы размером до 80 мкм, вероятно, бывшие кристаллы плагиоклаза (рис. 3.7.7, а). Также опал избирательно замещает определенные сектора роста в кристаллах фумарольного диопсида (рис. 3.7.7, б). Состав реликтов диопсида в них, усреднённый по трём анализам, таков (мас. %): 17.3 MgO, 19.8 CaO, 0.2 MnO, 2.3 Al₂O₃, 6.9 Fe₂O₃, 54.2 SiO₂, 0.5 TiO₂, сумма 99.6. По составу этот диопсид схож с пироксеном из неизменённого базальтового шлака (Shchipalkina et al., 2020).

Для опала из фумарол Первого и Второго конусов СП БТТИ был определен полуколичественный химический состав. Практически во всех образцах обнаружены примеси (макс., мас. %): Fe₂O₃ – 3.2, TiO₂ – 1.8, MgO – 1.0, Al₂O₃ – 1.4, Cl₂ – 4.8. При этом вариации SiO₂ составляют 74.3–85.7 мас. %. Содержание воды в двух образцах опалов из Арсенатной, измеренное по данным ТГА (гл. 2), составило 15.0 мас. % и 15.1 мас. % H₂O.

Данные, полученные в ходе рентгенодифракционных и спектроскопических исследований, указывают на наличие структурных элементов тридимита и кристобалита в фумарольном опале из толбачинских фумарол. На КР-спектрах опала из Арсенатной (рис. 3.7.8, 1) главные полосы находятся в диапазоне 200–500 см⁻¹, а также присутствуют две широкие полосы с максимумами при 797 и 964 см⁻¹. Максимумы с частотами 330 и 487 см⁻¹, отвечают кристобалит-тридимитовому, или так называемому КТ-опалу, описанному в статье (Curtis et al., 2019).

На ИК-спектрах опала (3.7.8, 2) видны полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей О-Н. Таковы полосы с максимумами при 3382 и 1686 см⁻¹: первые отвечают валентным колебаниям О-Н в молекулах воды, а вторые – деформационным (Ostrooimov, 2007). Три сильных пика при 1098, 789 и 473 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям Si-O и характерны для соединений с тетраэдрически координированным кремнием (Caucia et al., 2016; Chukanov, 2014). В ИК-спектре опала наблюдается плечо с максимумом поглощения 544 см⁻¹, что отвечает, скорее всего, моноклинному тридимиту, у которого в данном диапазоне есть отчётливый пик при 565 см⁻¹ (рис. 3.7.4, 1; Chukanov, 2014). Также в ИК-спектре этого опала наблюдается узкая полоса с максимумом поглощения при 939 см⁻¹, которая, вероятно, соответствует микровросткам реликтового диопсида.

Таким образом, фумарольный опал относится к КТ-типу. По предложенной в работе (Curtis et al., 2019) классификации, опал из Арсенатной определяется как простой КТ-опал, поскольку на его порошкограмме наблюдается лишь один широкий пик на промежутке 5–3.5 Å и едва различимые пики в области 6–5 Å (рис. 3.7.8, 3). В КР-спектре в диапазоне

частот 700–1000 см^{-1} наблюдаются широкие полосы средней интенсивности с максимумами при 797 и 964 см^{-1} (рис. 3.7.8, *Д*).

В одном образце из полиминеральной зоны Арсенатной было обнаружено стекло, отобранное из полости при температуре 400 °С. Вероятно, с течением времени оно гидратировалось и частично превратилось в опал. Усреднённый химический состав этого «стекла» по двум анализам таков (мас. %): 74.1 SiO_2 , 12.7 Al_2O_3 , 10.2 K_2O , сумма 97.0, количество воды не определялось. Предполагаемая химическая формула, формально рассчитанная на сумму $\text{Si}+\text{Al}+\text{K} = 1$ и $\text{O}+\text{OH} = 2$, может быть записана следующим образом: $(\text{Si}_{0.726}\text{Al}_{0.146}\text{K}_{0.127})_{\Sigma 1}(\text{O}_{1.471}\text{OH}_{0.529})_{2.000} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Присутствие молекул воды хорошо видно на ИК-спектре данного опала (3.7.8, *Ж*), содержащем полосы поглощения с максимумами при 3435, 3300 и 1622 см^{-1} . Кроме того, фиксируется полоса кристобалита с максимумом при 619 см^{-1} , и это означает, что образец 4730 относится к К-опалу.

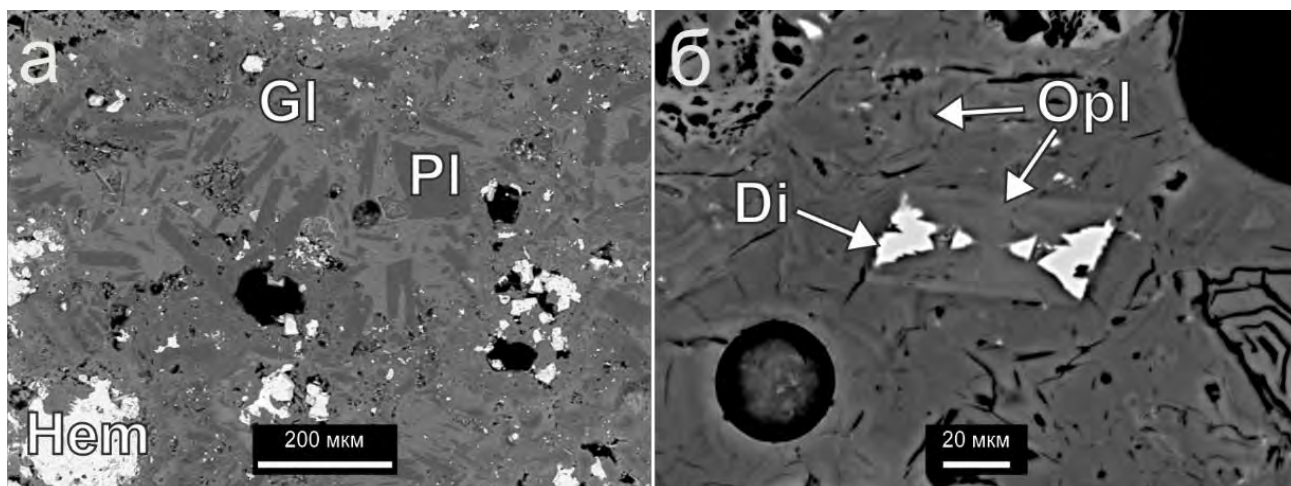


Рис. 3.7.7. Фрагмент неизменённого базальтового шлака (а), состоящего из стекла (Gl) и плагиоклаза (Pl), из фумаролы Арсенатная и кристалл фумарольного диопсида (Di), только определенные сектора роста у которого замещены опалом. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

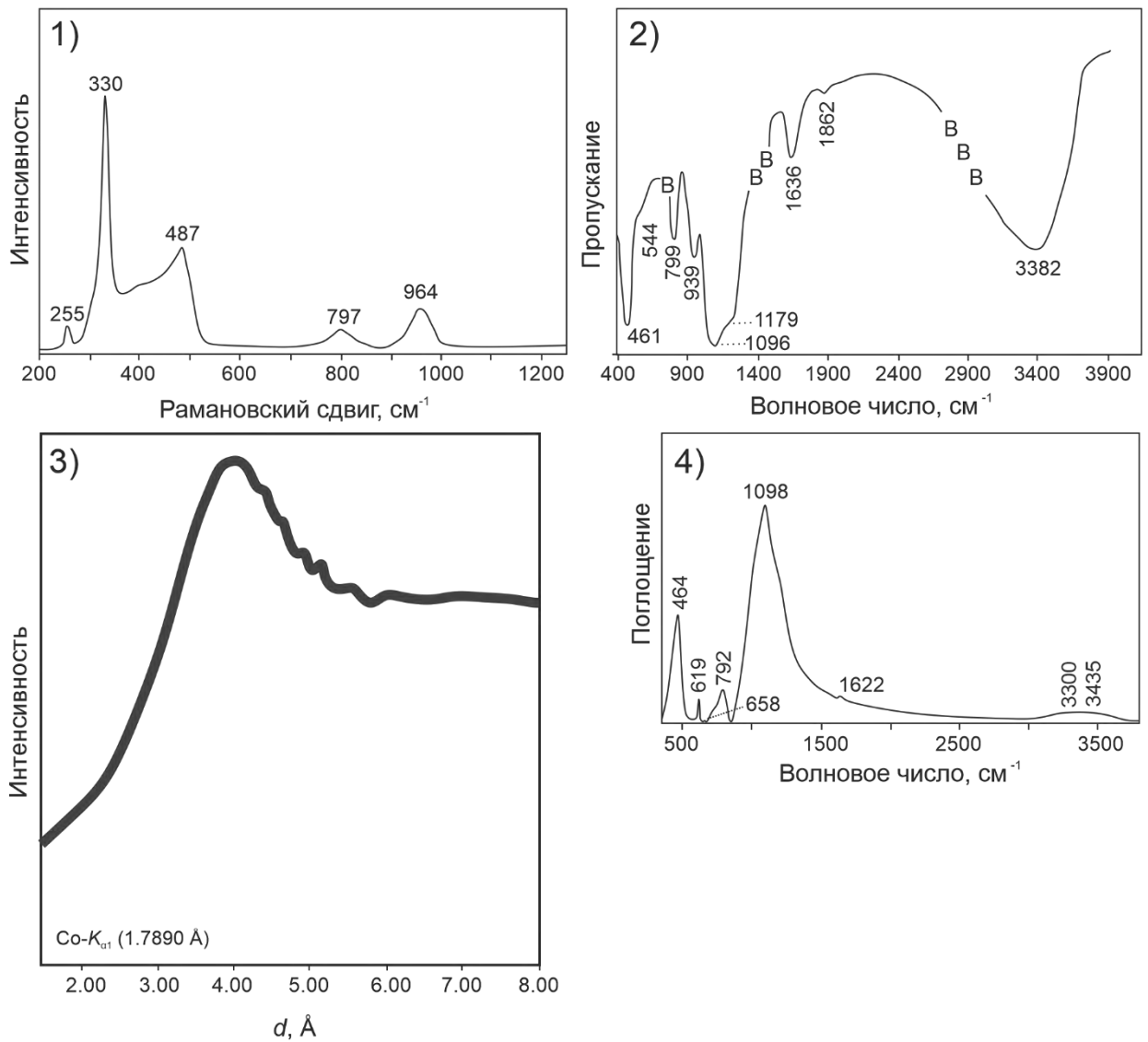


Рис. 3.7.8. КР- (1) и ИК-спектр (2) опала (образец Оп1), слагающего приповерхностные корки фумаролы Арсенатная, а также его порошкограмма (3). На рис. 4 дан ИК-спектр К-опала из фумаролы Арсенатная, образовавшегося в результате гидратации стекла (см. текст).

3.7.2 Обсуждение результатов

Исследование минералов кремнезёма, выполненное при помощи комплекса методов (ИК- и КР-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа), показали, что в отложениях толбачинских фумарол окислительного типа эти минералы представлены кристобалитом (тетрагональной модификацией), тридимитом (моноклинным и ромбическим) и опалом (КТ- и, реже, К-разновидностью). Полнокристаллические тридимит и кристобалит – относительно высокотемпературные эксталяционные минералы, установленные нами только в отложениях полиминеральной зоны фумаролы Арсенатная, а опал – низкотемпературный и при этом намного более распространённый минерал, продукт приповерхностных (КТ-опал) или результат гидратации стекла (К-опал; подробнее об условиях формирования опала сказано в гл. 5).

Кристобалит из Арсенатной относится к тетрагональной α -модификации. Он встречается в виде сферолитов, пластинчатых кристаллов, а также корок, у которых иногда наблюдается структура типа рыбьей чешуи, возникшая в результате $\beta \rightarrow \alpha$ полиморфного перехода. Этот переход сопровождается уменьшением объёма приблизительно на 5%, что и обуславливает растрескивание. Для синтетического кристобалита такая трансформация ($\beta \rightarrow \alpha$) наблюдается при температуре 170–270 °С (FrondeI, 1962), а для природного из поствулканических образований в литературе приводится интервал 170–210 °С (Damby et al., 2014). Авторы процитированной работы подробно описали особенности полиморфного перехода $\beta \rightarrow \alpha$ в кристобалите из вулканического пепла. Ими проведен сравнительный анализ порошковых рентгенограмм двух модификаций кристобалита и установлены пределы вариаций межплоскостных расстояний для наиболее интенсивных рефлексов: для α -кристобалита это рефлекс (101) с $d_{101} = 3.982 \div 4.081 \text{ \AA}$, а для β -формы – (111) с $d_{111} = 4.082 \div 4.137 \text{ \AA}$.

Кроме того, Д. Дэмби с соавторами заключили, что в вулканической системе вероятнее обнаружить α -модификацию фумарольного кристобалита, нежели β -форму, так как для стабилизации последней при низких температурах необходимо значительное содержание примесных компонентов, например, не менее 6.3 мас. % Al_2O_3 (Damby et al., 2014). У кристобалита из Арсенатной на порошковых рентгенограммах отмечены следующие межплоскостные расстояния для главного рефлекса ($d_{101}, I = 100\%$): 4.042, 4.051 и 4.045 \AA , которые, как показано выше, отвечают α -кристобалиту. Результаты ИК- и КР-спектроскопического изучения образцов нашего толбачинского α -кристобалита также хорошо согласуются с литературными данными для этого минерала (Peacor, 1973; Chukanov, 2014).

Для тридимита по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии здесь установлены две модификации – ромбическая (или, возможно, псевдоромбическая, PO-10 – pseudo-orthorhombic, или L₂-T_D) и моноклинная (МС или L₁-T_O). Эти полиморфы низкотемпературного тридимита, по данным (Graetsch, 2009), наиболее распространены в природе, причем ромбический (или псевдоромбический) тридимит (PO) встречается чаще (Smelik, Reeber, 1990). Наиболее интенсивные рефлексы порошковых рентгенограмм для тридимита (PO-10) – $d_{226} = 4.09$ и $d_{220} = 4.30$ Å; кроме того, в рентгенограмме присутствует отражение с $d_{240} = 3.25$ Å ($I \sim 20\%$). У моноклинного тридимита наиболее интенсивны рефлексы $d_{004} = 4.10 \div 4.11$ и $d_{-311} = 4.32 \div 4.34$ Å, а иногда проявляется рефлекс $d_{312} = 3.22$ Å с $I = 3\%$ (Graetsch, Flörke, 1991). У тридимита (МС) из фумаролы Арсенатная значения d для главных рефлексов (табл. 3.7.2) – 4.32 и 4.10 Å, тогда как у тридимита (PO-10) значения межплоскостных расстояний для главных рефлексов (табл. 3.7.3) равны 4.30, 4.08 и 3.25 Å, что не противоречит рентгенодифракционным данным, полученным для этих модификаций другими исследователями (Konert, Appleman, 1978; Hirose, 2005).

Тридимит и кристобалит в Арсенатной присутствуют в тех же минеральных ассоциациях, где встречаются сильвин, санидин, йохиллерит, фторфлогопит, тилазит, касситерит, псевдобрукит, берцелиит. Совместное нахождение эти двух минералов кремнезема с касситеритом и силикатами указывает на высокотемпературные условия их образования (см. гл. 5).

3.8 Другие оксиды

Данный раздел посвящён тенориту, церианиту-(Ce) и неустановленной высокомарганцевой оксидной фазе с условным названием Ох1. Тенорит уже был достаточно подробно описан в фумарольных системах Толбачика (Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2012, 2016; Серафимова и др., 1994; Sharygin, 2018; Вергасова и др., 2022), и принципиально новых данных для него в ходе настоящей работы получить не удалось. Церианит-(Ce) и фаза Ох1, обнаруженные автором, представлены единичными находками, причем количество и качество материала не позволяет получить данных, достаточных для их представительного описания.

Тенорит

Тенорит – широко распространённый минерал в толбачинских фумаролах. Он обнаружен как в активных фумаролах Второго Конуса СП БТТИ, так и в отложениях палеофумарол Западного, Юго-Западного и Южного полей г. 1004. Встречается он и в эксгаляциях фумарол ТТИ 2012-2013 гг.

В фумароле Арсенатная тенорит концентрируется в основном в двух зонах – зоне медных сульфатов (Rekov et al., 2018a) и залегающей глубже нее полиминеральной зоне. В зоне медных сульфатов тенорит тесно ассоциирует с сульфатами и оксосульфатами меди (эвхлорином, халькокианитом, вульфитом, долерофанитом и др.), гематитом, лангбейнитом, англезитом и представлен скоплениями тёмно-серых вытянутых (до игольчатых) кристаллов размером до нескольких сантиметров. В полиминеральной зоне он находится в ассоциации с другими оксидами (гематитом, минералами группы рутила, шпинелидами, псевдобрукитом), медными арсенатами (йохиллеритом, брадачекитом, ламмеритом и др.), сильвином, флюоборитом, фторфлогопитом, лангбейнитом, кальциолангбейнитом, метатенардитом и др. Тенорит наблюдается в виде одиночных уплощённых кристаллов и их сростков; обычны двойники прорастания и срастания (субиндивиды в них ориентированы под углом около 60°, рис.3.8.1, а–б). Также тенорита немало в фумароле Ядовитая, где этот минерал ассоциирует с гематитом, минералами ряда рутил–трипугиит, арсенатами ряда брадачекит–цинкобрадачекит, ламмеритом, ламмеритом-β, афтиталитом и др.

Наиболее обилен тенорит в фумароле Главная Теноритовая (рис. 3.8.2), где он представлен как мелкокристаллическими корками серого до темно-серого цвета, покрывающими базальтовый шлак, так и крупными (размером до 5 см) стальными до чёрного вытянутыми кристаллами с сильным стеклянным до полуметаллического блеском и их сростками. Здесь нередки его образцы высокого музейно-коллекционного качества. В этой фумароле тенорит находится в ассоциации с ангидритом, гематитом,

крашенинниковитом $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$, лангбейнитом, медными сульфатами. Тенорит в Главной Теноритовой отличается богатым морфологически разнообразием при довольно крупных выделениях для фумарольного минерала: встречаются кристаллы от изометричной и уплощённой формы до волосовидных. Строение агрегатов тенорита бывает весьма сложным (рис. 3.8.2): наблюдаются разнообразные ажурные агрегаты, сложенные тонкопластинчатым теноритом, сростки лопастеобразных кристаллов с «рубашкой» из пластинчатого тенорита более поздней генерации, типичны двойники по (011) скелетных кристаллов, сростки копьевидных, игольчатых и волосовидных кристаллов («теноритовый пух»).

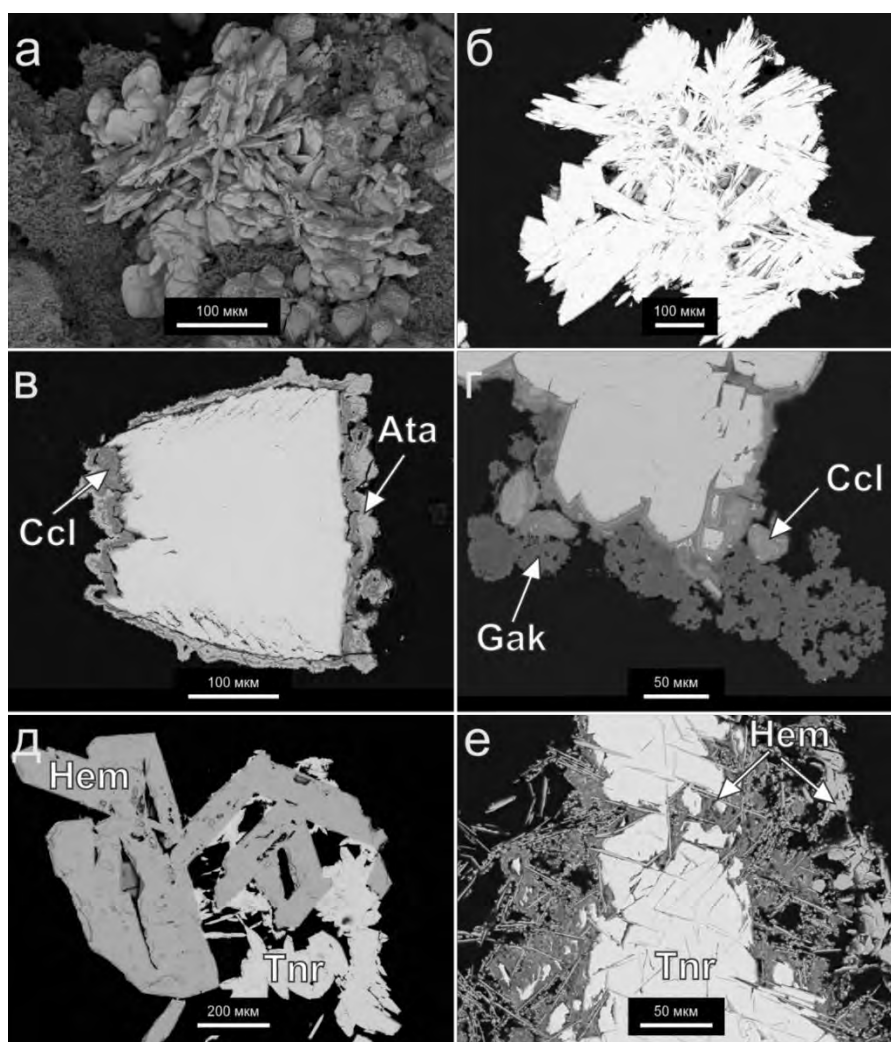


Рис. 3.8.1. Тенорит из отложений толбачинских фумарол (а, б – Арсенатная; остальные – ЮФП г. 1004): а – двойники прорастания на санидиновой подложке; б – типичный сросток пластинчатых кристаллов тенорита; в – тенорит, частично замещенный хризоколлой (Ccl) и атакамитом (Ata) в зоне гипергенеза; г – тенорит, замещенный хризоколлой и покрытый корочкой геарксутита (Gak); д – тенорит в сростании с таблитчатым гематитом; е – тенорит обрастает пластинчатый гематит. РЭМ-изображения в отражённых электронах.

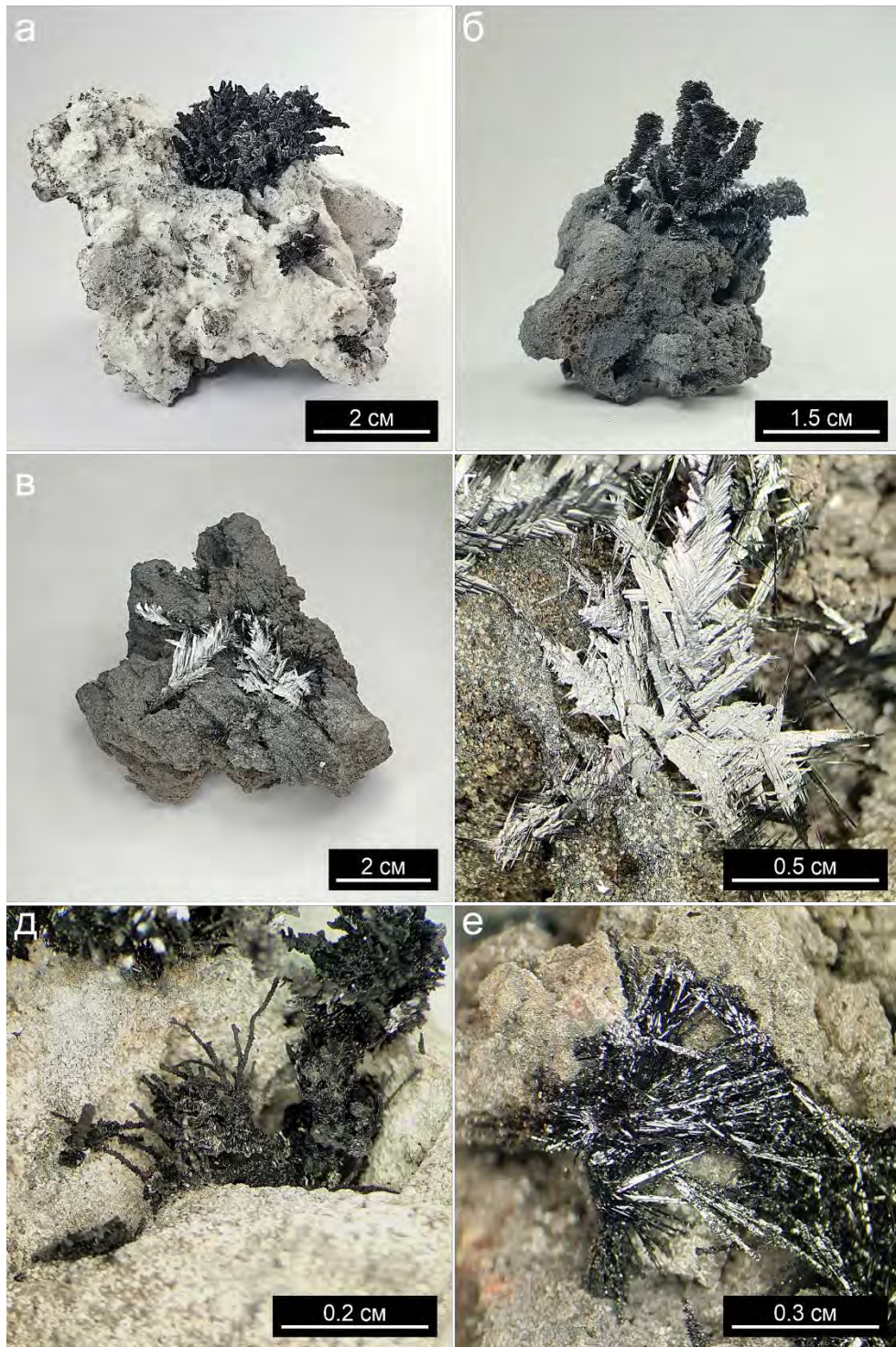


Рис. 3.8.2. Разные морфологические разновидности тенорита из отложений фумаролы Главная Теноритовая: а – ажурный агрегат сростков пластинчатых кристаллов на белом крашенниковите; б – лопастеобразные кристаллы с более поздней рубашкой из мелкочешуйчатых кристаллов на тонкокристаллической гематитовой корке; в – сдвойникованные по (011) скелетные перистые кристаллы на массивном гематите; г – то же, при ббльшем увеличении; д – нитевидные изогнутые блочные кристаллы; е – скопление копьевидных кристаллов.

Обильная теноритовая минерализация установлена в отложениях палеофумарольных полей г. 1004. Наши находки тенорита в целом аналогичны ранее описанным для этих палеофумарол (Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994). Здесь тенорит нередко представлен сплошной зернистой массой, цементирующей обломки базальтового шлака, бомб, лапиллей; сажистыми агрегатами и тонкокристаллическими выделениями. Кроме того, этот минерал образует одиночные пластинчатые и копьевидные кристаллы (размером до 3 см) в порах базальтового шлака. Характерны таблитчатые кристаллы тенорита до 0.5 мм, нередко частично (рис. 3.8.3) или полностью (рис. 3.8.4) замещённые более поздними гипергенными минералами меди (атакамитом, хризоколлой, линаритом: рис. 3.8.1, в–г) и/или покрытые опалом или геарксутитом. Тенорит часто ассоциирует с гематитом (рис. 3.8.1, д–е), флюоритом, фторфлогопитом, селлаитом и др.

По химическому составу толбачинский тенорит представляет собой практически чистый CuO , иногда с незначительной примесью железа до 0.5 мас. % FeO (Sharygin et al., 2018; данные автора).

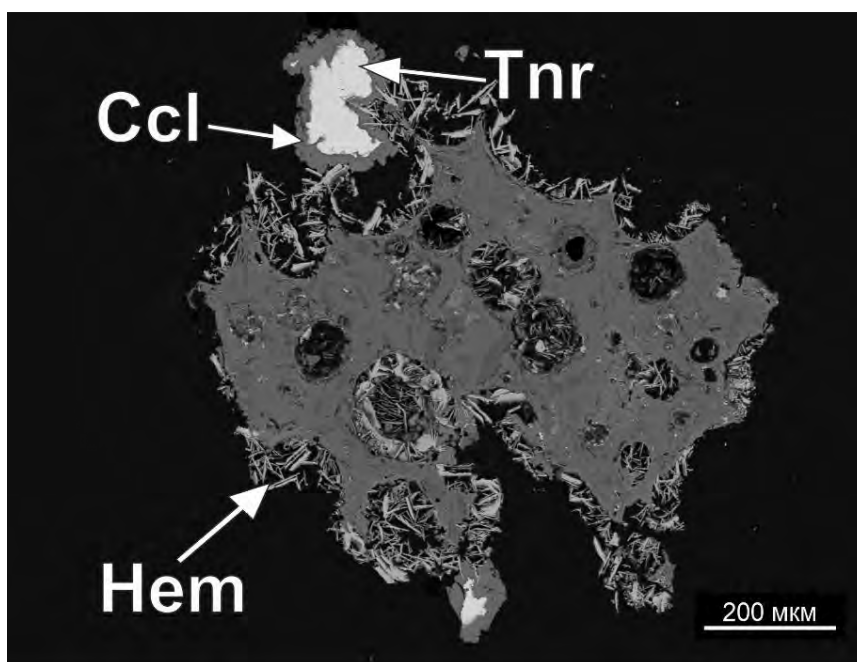


Рис. 3.8.3. Типичный образец тенорита из отложений палеофумаролы ЮФП г. 1004: тенорит (Tnr), частично замещённый хризоколлой (Ccl), с пластинчатыми кристаллами гематита, инкрустирующими стенки полостей в базальтовом шлаке. РЭМ-изображение в отражённых электронах.



Рис. 3.8.4. Псевдоморфоза атакамита по тенориту на гематитовой корке. ЮФП г. 1004. Ширина кадра 0.5 мм.

Церианит-(Ce) и фаза Oх1

Церианит-(Ce) встречен в виде нескольких зёрен неправильной формы размером до 0.03 мм в ассоциации с магнезиоферритом и гематитом в отложениях одной из палеофумарол ЮФП г. 1004 (рис. 3.8.5; также см. гл. 3.4, рис. 3.4.11, *a*). Химический состав этого минерала таков (мас. %): CaO – 0.3, Fe₂O₃ – 3.9, Y₂O₃ – 0.6, CeO₂ – 89.5, UO₂ – 0.3, сумма – 94.7. Низкое качество анализа, вероятно, связано с плохой полировкой кавернозного агрегата. Присутствие железа, вероятно, обусловлено захватом сопутствующего гематита при анализе.

В фумароле Арсенатная в полиминеральной зоне установлена оксидная фаза, получившая условное название Oх1 (рис. 3.8.6), в виде тонких (до 20 мкм толщиной) тёмно-серых с радужной побежалостью корок на гематите в ассоциации с касситеритом, теноритом, арсеновагнеритом Mg₂(AsO₄)F и флюоборитом. Химический состав данной фазы, усреднённый по трём анализам, таков (мас. %): MgO – 6.2, MnO – 20.6, NiO – 0.6, CuO – 17.8, ZnO – 18.3, Al₂O₃ – 0.4, Cr₂O₃ – 0.9, Fe₂O₃ – 33.8, сумма – 98.5. Корректно рассчитать эмпирическую формулу для данной фазы не представляется возможным: возможно, Oх1 представляет собой смесь нескольких оксидных минералов. Стоит

отметить, что такое высокое количество Mn ранее не было отмечено в других оксидных минералах Толбачика, если не считать установленных в отложениях Первого конуса СП БТТИ гипергенных собственных оксидов Mn (Турчкова и др., 2018).

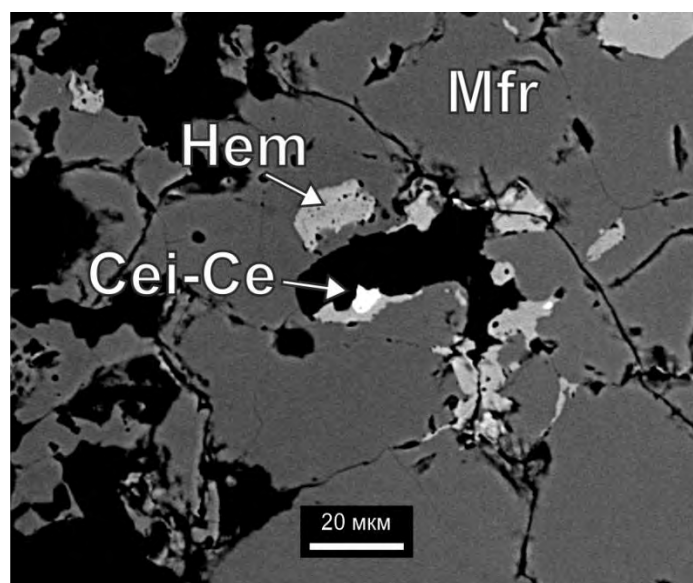


Рис. 3.8.5. Зерно церианита-(Ce) в ассоциации с гематитом и магнезиоферритом, ЮФП г. 1004. РЭМ-изображение в отражённых электронах.

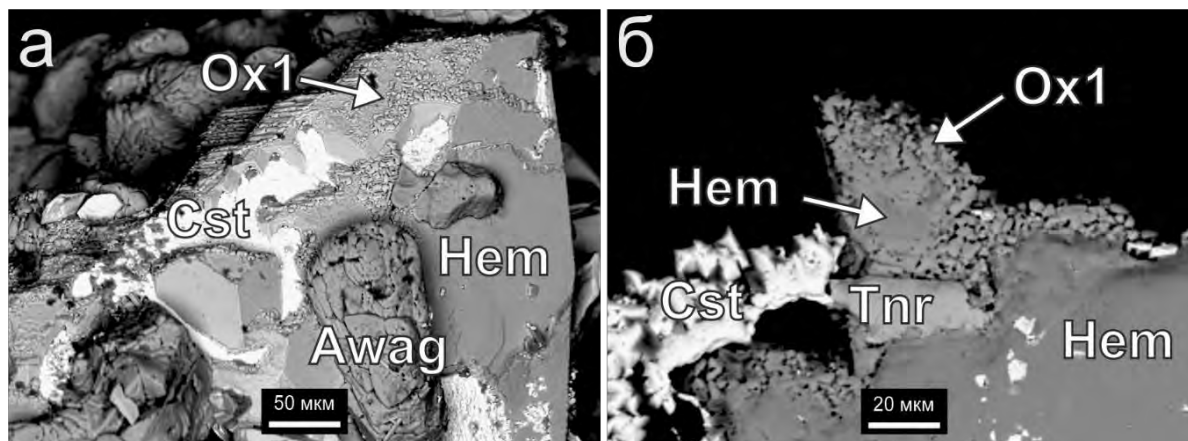


Рис. 3.8.6. Неидентифицированная Mn-содержащая оксидная фаза Ox1 в ассоциации с гематитом (Hem), касситеритом (Cst), теноритом (Tnr) и арсеновагнеритом (Awag). А и б – РЭМ-фото в отражённых электронах, б – полированный срез.

Обсуждение результатов

Тенорит - типичный минерал многих фумарол окислительного типа, в том числе на вулканах Камчатки (Серафимова, 1979). В отложениях толбачинских фумарол он довольно хорошо изучен. Для тенорита ранее был получен значительный объём данных по

минеральным ассоциациям, характеру выделений (Набоко, Главатских, 1983, 1992; Большое..., 1984; Вергасова, Филатов, 1993, 2012, 2016; Серафимова и др., 1994; Вергасова и др., 2022). Отдельное внимание уделено кристалломорфологическим особенностям тенорита из эксгалций фумарол СП БТТИ (Попова, Попов, 1995), а также условиям формирования фумарольного тенорита (см гл. 5). Детально описан этот минерал в качестве одного из компонентов специфического медного рудопроявления, связанного с палеофумаролами г. 1004 (Набоко, Главатских, 1983, 1992; Серафимова и др., 1994). Отмечены находки тенорита в высокотемпературных сублиматах на стенках лавовых труб ТТИ 2012-2013 гг (Sharygin et al., 2018; Kamenetsky et al., 2019) в ассоциации с медьсодержащими гематитом и магнезиоферритом, минералами ряда галит-сильвин, эссенеитом.

В настоящей работе представлены данные для тенорита из фумарол Арсенатная и Главная Теноритовая. Эти новые данные хорошо коррелируют с результатами, полученными предшественниками для тенорита из других толбачинских фумарол. В фумаролах Арсенатная и Главная Теноритовая этот минерал в основном приурочен к среднетемпературным зонам, при этом с глубиной размер теноритовых кристаллов увеличивается, так же как и их морфологическое разнообразие. Кристаллы тенорита из Главной Теноритовой являются, как показывает анализ опубликованных данных, самыми крупными в мире. Стоит отметить, что в Арсенатной находки тенорита приурочены к среднетемпературным зонам - медных сульфатов и полиминеральной зоне, а глубже, в наиболее горячей, ангидритовой этого минерала не наблюдается, как и других минералов с Си в качестве видообразующего компонента.

Церианит-(Ce) изредка встречается в вулканических комплексах в качестве как гипогенного, так и гипергенного минерала. Например, находки его зёрен размером до 200 мкм установлены в выветрелых карбонатитовых лавах вулкана Керимаси (Танзания) в ассоциации с кальцитом, апатитом, минералами ряда магнетит-магнезиоферрит и гидроксидом Ва-Fe-Mn (Zaitsev et al., 2011). Наша находка церианита-(Ce) в отложениях палеофумарол ЮФП г. 1004 является первой для собственно фумарольной формации.

Глава 4. Общие особенности химического состава и типохимизм фумарольных оксидов

В настоящей главе сделана попытка систематизировать и обобщить данные по распределению отдельных химических элементов, входящих в состав фумарольных оксидов Толбачика в качестве видообразующих и существенных примесных компонентов, и выявить те из них, для которых оксидная форма является важной или даже ведущей формой концентрации в отложениях фумарол окислительного типа, а также определить, какие из элементов являются типоморфными для толбачинских оксидов.

В фумарольных оксидах зафиксированы в качестве главных или существенных примесных компонентов элементы трёх геохимических групп (согласно общеизвестной классификации В.М. Гольдшмидта: Goldschmidt, 1937) – литофильные, сидерофильные и халькофильные, из которых элементы последней группы определяют яркую химическую специфику исследованных оксидов.

Нельзя не упомянуть, что отнесение химического элемента к той или иной из этих групп обладает некоторой степенью условности, и поведение элемента зависит, конечно, от физико-химических условий среды. В довольно экзотичных для природных объектов условиях минералообразования в фумаролах окислительного типа, например, типично халькофильные элементы Cu и Zn, которые в других системах имеют высокое сродство к сульфидной сере, встречаются только в кислородных соединениях или хлоридах. Также по данным, опубликованным в работе (Zelenski et al., 2014), в вулканических системах халькофильные и сидерофильные элементы являются в целом более летучими по сравнению с литофильными, которые относительно малоподвижны (за исключением щелочных металлов) и слабо переносятся в газовой фазе.

4.1 Литофильные и сидерофильные элементы в составе фумарольных оксидов

В оксидных минералах, рассмотренных в гл. 3, методом электронно-зондового микроанализа в разных количествах установлены литофильные и сидерофильные (Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, REE, U) металлы. Стоит отметить, что Sn, которое в разных геохимических классификациях относится к разным группам, рассматривается автором в группе халькофильных элементов (согласно классификации В.М. Гольдшмидта), в т.ч. и потому, что в вулканических системах ведёт себя подобно типичным элементам данной группы, таким как Cu или Zn (см. Zelenski et al., 2014). Максимальные содержания литофильных и сидерофильных металлов в толбачинских фумарольных оксидных минералах представлены в табл. 4.1. В таблицу не внесены данные для корунда, минералов

кремнезёма¹ и церианита-(Ce). В корунде максимальное зафиксированное содержание Al₂O₃ – 100.0 мас. %, Fe₂O₃ – 4.3; в тридимите и кристобалите SiO₂ – 100.0 мас. %, в опале вариации сод. SiO₂ – 74.3–85.7, а макс. концентрации других компонентов (мас. %): Fe₂O₃ – 3.2, TiO₂ – 1.8, MgO – 1.0, Al₂O₃ – 1.4; в церианите-(Ce) установлены (мас. %) Fe₂O₃ – 3.9, Y₂O₃ – 0.6, CeO₂ – 89.5, UO₂ – 0.3. Минералы REE крайне редко встречаются в отложениях фумарол: церианит-(Ce) и ванадат уэкфилдит-(Y) YVO₄ – единственные собственные минералы редкоземельных металлов, зафиксированные на сегодня в фумаролах Толбачика.

Таблица 4.1. Максимальные содержания литофильных и сидерофильных металлов в фумарольных оксидных минералах.

Компонент/минерал	Hem	Pbrk-Arm	Минералы группы рутила			Шпинелиды*		
			Rt	Cst	Tpy	Mg-Spl	Cu/Zn-Spl	Cr-Spl
MgO	4.3	9.1	0.1	-	-	26.7 (Spl)	8.5 (Frk)	12.2 (Mchr)
MnO	1.1	0.5	-	0.2	-	3.0 (Spl)	3.7 (Cspl)	-
FeO	6.9	7.2	-	-	-	3.9 (Spl)	4.2 (Ghn)	17.8 (Mchr)
CoO	-	-	-	-	-	1.2 (Mfr)	-	-
NiO	-	-	-	-	-	1.1 (Mfr)	0.7 (Cspl)	-
Al ₂ O ₃	2.9	7.1	1.9	0.7	0.9	67.1 (Spl)	56.2 (Ghn)	18.3 (Chr)
Sc ₂ O ₃	-	0.3	-	-	-	-	-	-
V ₂ O ₃	0.3	0.3	-	-	-	0.8 (Mfr)	0.2 (Cspl)	0.3 (Zchr)
Cr ₂ O ₃	3.8	0.3	-	-	0.3	0.8 (Mfr)	0.9 (Tag)	48.6 (Chr)
Mn ₂ O ₃	4.3	2.5	-	-	-	6.1 (Mfr)	2.5 (Cspl)	-
Fe ₂ O ₃	100.0	64.7	17.9	10.8	29.3	79.0 (Mfr)	67.5 (Cspl)	18.1 (Mchr)
TiO ₂	10.1	54.7	93.6	22.7	31.4	3.2 (Mfr)	5.5 (Frk)	1.8 (Mchr)
ZrO ₂	-	1.0	0.8	-	-	-	-	-

Примечание: содержания компонентов даны в оксидной форме; значения ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом отмечены прочерком. *Магнезиальные (Mg-spl), медные и цинковые (Cu/Zn-Spl), хромистые шпинелиды (Cr-Spl). В скобках указан шпинелид, в котором установлено максимальное содержание компонента: Spl – шпинель, Mfr – магнетиоферрит, Frk – франклинит, Cspl – купрошпинель, Ghn – ганит, Tag – термаэрогенит, Mchr – магнетиохромит, Chr – хромит, Zchr – цинкохромит. Другие оксиды: Hem – гематит, Pbrk-Arm – псевдобрукит-армолколит, Rt – рутил, Cst – касситерит, Tpy – трипугиит. Эти обозначения минералов использованы в табл. 4.2.

Магний

Магний является одним из главных петрогенных элементов в базальтах, и его минералы широко представлены в инкрустациях толбачинских фумарол. Магний выступает видообразующим элементом во многих фумарольных арсенатах, силикатах, сульфатах и боратах (Рекон et al., 2018a; Кошлякова, 2019; Shchipalkina et al., 2020a, b; Щипалкина, 2020; Булах и др., 2021; Булах, 2023). В меньшей степени Mg концентрируется в оксидах, максимальные содержания этого элемента отмечены в минералах группы

¹ Минералы кремнезёма в этом разделе не обсуждаются.

шпинели: здесь собственные минералы магния представлены магнезиальными шпинелидами (магнезиоферритом и шпинелью: табл. 4.1) и хромшпинелидом магнезиохромитом. В псевдобруките установлено высокое содержание магния, вплоть до появления составов, попадающих в поле армоколита, имеющего формулу конечного члена $MgTi_2O_5$. В качестве небольшой примеси магний встречается в гематите, а для минералов группы рутила эта примесь нехарактерна.

Mg (наряду с Al, Ti, Cr, Zr) является элементом с низкой летучестью (в малой степени переносится в газовой фазе, хотя недавние работы показали, что этот вывод нуждается в некотором пересмотре: Булах, 2023), и часто именно он используется в качестве эталонного элемента для оценки фактора концентрации элементов в фумарольном газе (EF, enrichment factor: Zoller et al., 1974, 1983; Lepel et al., 1978; Zelenski, 2014). В фумароле Арсенатная минералы магния широко распространены в нижних, более высокотемпературных зонах (ангидритовая зона), а сверху, к более низкотемпературным зонам общее содержание магния в эксгалационных инкрустациях уменьшается. Такая закономерность была ранее выявлена коллегами в результате анализа распределения фумарольных магнезиальных силикатов и арсенатов (см. ссылки в предыдущем абзаце), но она же наблюдается и для оксидов: самые богатые магнием оксидные шпинелиды (магнезиоферрит и шпинель) фиксируются в ангидритовой зоне, а в полиминеральной зоне в этих минералах широко проявлено замещение Mg на Cu и Zn.

Алюминий

В отложениях толбачинских фумарол относительно малоподвижный Al концентрируется в основном в силикатах (полевые шпаты, слюды и фельдшпатоиды: Shchipalkina 2020a, b). В разных количествах он встречается во всех фумарольных оксидах, где видообразующими компонентами выступают лито- и/или сидерофильные металлы. Наибольшее, после корунда и шпинели, содержание алюминия зафиксировано в медных и цинковых шпинелидах (табл. 4.1). Алюминий отмечен как примесь во всех образцах псевдобрукита из Арсенатной: максимальная концентрация этого элемента сопоставима с таковой у магния в этом минерале. Интересно, что минералы алюминия – санидин, фторфлогопит (Щипалкина, 2020) и все арсенаты с видообразующим Al (Кошлякова, 2019) широко представлены в полиминеральной зоне, и здесь же сконцентрированы оксиды с видообразующим алюминием (корунд, шпинель, ганит, термаэрогенит), а также псевдобрукит с самой большой примесью Al. С глубиной количество Al-содержащих минералов значительно уменьшается; например, среди силикатов вместо санидина и фторфлогопита начинают доминировать диопсид и форстерит (Shchipalkina et al., 2020a, b), в сублиматах исчезает шпинель и остаётся только магнезиоферрит. Приуроченность

минералов Al к среднетемпературной зоне, где они ассоциируют с щелочными сульфатами групп афтиталита и лангбейнита, может быть связана с переносом Al в форме $KAlF_3$ или $NaAlF_3$, что отмечалось для этого элемента в фумарольных условиях при $t < 800$ °C (Чураков и др., 2000).

Скандий

В фумарольных минералах Sc в значимом количестве (> 0.5 мас. % Sc_2O_3) нами не встречен, что, вероятно, связано в первую очередь с его тенденцией к рассеиванию в ранних минералах Fe, Mg, Mn и др. Примесь скандия (до 0.3 мас. % Sc_2O_3) установлена в псевдобруките из Арсенатной. Наблюдается она и в минералах группы псевдобрукита из других фумарольных объектов, в т. ч. в псевдобруките из пустот в риолитах хр. Томас Рэйндж (Юта, США), где впервые была описана скандийсодержащая разновидность этого минерала (до 0.7 мас. % Sc_2O_3 ; Frondel et al., 1970). Стоит отметить, что для псевдобрукита из объектов других генетических типов Sc нехарактерен.

Титан

Титан – элемент, характеризующийся низкой летучестью в вулканическом газе (Symonds, Reed, 1993; Чураков и др., 2000; Taran et al., 2001; Zelenski et al., 2014). Главными минералами-носителями титана в окислительных фумаролах Толбачика являются оксиды: псевдобрукит, гематит и минералы группы рутила. К сожалению, сложно сказать, какой именно оксид является основным концентратором этого элемента в толбачинских фумаролах – нам не хватает количественных данных по относительной распространенности минералов. Из фумарольных минералов других химических классов Ti концентрируется в пироксенах (как примесь), в редком титаните, а также в арсенатах – титаносодержащем ахирофаните, арсенатротитаните (Pekov et al., 2018a) и минералах ряда катиарсит-юргенсонит (Pekov et al., 2021), где этот элемент является видообразующим. В фумароле Арсенатная наиболее богатые Ti оксиды – минералы ряда псевдобрукит-армолколит и члены группы рутила – локализованы в полиминеральной зоне и находятся в тесной ассоциации с эксгальционными медными арсенатами, нередко нарастая на них, что может указывать на более активный, чем это принято представлять, перенос титана в фумарольном газе.

Ванадий

В фумаролах окислительного типа на Толбачике ванадий находится в минералах преимущественно в виде V^{5+} , входя в основном в состав различных ванадатов, а как примесь – в арсенаты и фосфаты. В фумароле Арсенатная богатая ванадатная минерализация (ванадаты с Ca, Mg, Na: шеферит, удинаит, плинусит и др.: Кошлякова, 2019; Кошлякова и др., 2020; Pekov et al., 2022), приурочена к ангидритовой зоне и выше по

разрезу не встречается, а в фумароле Ядовитая ситуация принципиально иная: встречены только ванадаты меди, и только в поздних ассоциациях (макбёрнейит, лионсит, псевдолионсит, борисенкоит и др.: Пеков и др., 2020б). Примесный ванадий в исследованных автором фумарольных оксидах установлен лишь в небольшом количестве и определенно в форме V^{3+} . Примесь этого элемента стабильно фиксируется в хромшпинелидах, где нахождение пентавалентного ванадия представляется кристаллохимически невероятным (как и в гематите и других изученных нами оксидах).

Известны находки эксгаляционного щербинаита V_2O_5 в отложениях фумарол Первого конуса СП БТТИ, причем в значительном количестве: они были сделаны в первые годы после завершения БТТИ (Набоко, Главатских, 1983; Вергасова и др., 2007). В ходе наших исследований этот минерал обнаружить не удалось. Л.П. Вергасова предполагает (персональное сообщение), что щербинаитовая минерализация на Первом конусе СП БТТИ могла исчезнуть (улетучиться) в результате одного из периодически происходящих там подъемов температуры.

Хром

Единственными собственными минералами хрома в фумарольных отложениях Толбачика являются хромшпинелиды. Существенная примесь Cr отмечена в гематите. Как V, так и Cr в фумарольных медьсодержащих разновидностях хромита, магнезиохромита и цинкохромита скорее всего унаследованы от первичных шпинелидов из ксенолитов ультраосновной породы, которая подверглась метасоматическому преобразованию фумарольными газами. Эти Cu-содержащие хромшпинелиды непосредственно замещают хромшпинелиды первичные (см. гл. 5).

Марганец

Собственные минералы марганца отмечены в отложениях фумарол Первого конуса СП БТТИ и представлены салтонсиитом $K_3NaMn^{2+}Cl_6$ и четырьмя оксидами: голландитом $Ba(Mn^{4+}, Mn^{3+}, Mn^{2+})_8O_{16}$, биксбиитом-(Mn) $Mn^{3+}_2O_3$, криptomеланом [разновидность с составом, близким к $K_2(Mn^{4+}, Mn^{3+}/Mn^{2+})_8O_{16}$] и вернадитом $(Mn^{4+}, Mn^{3+}, Mn^{2+})(O, OH)_2 \cdot nH_2O$; три из них, кроме голландита, вероятно, имеют гипергенное происхождение (Турчкова и др., 2018; Пеков и др., 2020а). В составе оксидов, установленных в высокотемпературных отложениях фумаролы Арсенатная, примесь Mn нередка, но как правило невелика. Наиболее характерна она для гематита и магнезиальных шпинелидов. Максимальное содержание этого элемента (до 21.0 мас. % в пересчете на MnO) установлено в неидентифицированной оксидной фазе, образующей тонкие корочки на гематите в полиминеральной зоне Арсенатной (гл. 3.8).

Цирконий

Цирконий в отложениях толбачинских фумарольных систем не образует собственных минералов. Небольшая примесь (до 1.0 мас. %) ZrO_2 встречена в псевдобруките и рутиле, где цирконий изоморфно замещает титан.

Железо

Железо является самым распространённым "рудным" элементом в отложениях высокотемпературных толбачинских фумарол. Здесь представлены практически только минералы трёхвалентного железа. Например, среди арсенатов в зоне МГА фумаролы Арсенатная довольно распространён бадаловит $Na_2Mg_2Fe^{3+}(AsO_4)_3$, выше по разрезу, в полиминеральной зоне, разнообразие арсенатов с видообразующим Fe^{3+} растёт: здесь встречаются хреновит $Na_3Fe^{3+}_2(AsO_4)_3$, арсмирандит $Na_{18}Cu_{12}Fe^{3+}_8(AsO_4)_8Cl_5$, юрмаринит $Na_7(Fe^{3+},Mg,Cu)_4(AsO_4)_6$ и др. (Pekov et al., 2018a; Кошлякова, 2019). Из силикатов с видообразующим железом в нижних зонах Арсенатной встречаются андрадит и эссенеит $CaFe^{3+}AlSiO_6$, а в менее глубинных – эгирин и эгирин-авгит; в полиминеральной зоне описан необычный калиевый полевой шпат с Fe^{3+} в качестве видообразующего компонента – феррисанидин $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$ (Shchipalkina et al., 2019). В ангидритовой зоне отмечены бораты с видообразующим Fe^{3+} – людвигит и юаньфулиит $MgFe^{3+}[BO_3]O$ (Булах и др., 2021). Очень редкие исключения – минералы с Fe^{2+} , относящиеся к группе шпинели: газовой-метасоматический хромит и реликты магнетита в мартите, установленные в незначительном количестве в некоторых фумаролах Второго конуса СП БТТИ и палеофумаролах ЮФП г. 1004. Судя по находкам мартита в отложениях толбачинских фумарол, трёхвалентное железо исходно было не единственной формой нахождения этого элемента в эксгальционных минералах: на ранней, менее окислительной стадии развития толбачинских фумарольных систем определённая часть железа находилась в виде Fe^{2+} в магнетите и, возможно, в других минералах, которые исчезли на более позднем, резко окислительном этапе.

Основная масса железа в рассматриваемых системах сосредоточена в оксидах, а именно в гематите. Наиболее обильная гематитовая минерализация характерна для нижних, наиболее высокотемпературных зон фумаролы Арсенатная, где этот минерал образует массивные корки в ассоциации с диопсидом и другими фумарольными силикатами. Здесь же гематит иногда тесно ассоциирует с магнизиально-железным шпинелидом магнизоферритом. В среднетемпературных зонах фумаролы гематит тоже распространён; реже здесь встречаются другие оксиды с железом в качестве видообразующего элемента: шпинелиды – магнизоферрит, купрошпинель и франклинит, а также псевдобрукит. При движении от нижних зон Арсенатной к средним в составе шпинелидов происходит в целом увеличение содержания Al и уменьшение – Fe (см. выше). Так, в полиминеральной зоне

наблюдается наибольшее разнообразие Al-доминантных шпинелидов (шпинель, ганит, термаэрогенит), которые зачастую образуют корки на гематите. Здесь появляется корунд в виде эпитактически выросших пластинок на изоструктурном гематите, а в псевдобруките железо иногда в существенной степени замещается на алюминий (примесь Al_2O_3 достигает 7 мас. %). Однако для минералов группы рутила в этой зоне картина совсем другая: в рутиле и касситерите примесный алюминий фиксируется в небольшом количестве (табл. 4.1), а концентрация трипугиитового компонента $(Fe_{0.5}Sb_{0.5})O_2$ довольно высока: в эти минералы входит зачастую более 10 мас. % Fe_2O_3 (см. гл. 3.3.).

Кобальт и никель

Эти сидерофильные элементы отмечены лишь в виде небольших примесей в магнезиальных и медных шпинелидах. Содержание CoO в них достигает 1.2 мас. %, а NiO – 1.0 мас. %.

4.2 Халькофильные элементы в составе фумарольных оксидов

Из халькофильных элементов в фумарольных оксидах Толбачика установлены как в примесных, так и в видообразующих количествах Cu , Zn , Sn , Sb , а в виде примеси в рутиле также зафиксирован Te . Максимальные содержания этих компонентов в оксидах из высокотемпературных фумарол Толбачика представлены в табл. 4.2.

Интересно, что в фумарольных системах Толбачика большая часть, как по числу видов, так и по массе, оксидов является соединениями сидеро- и литофильных элементов (если не считать оксидов собственно халькофильных элементов: распространённого тенорита, касситерита и редкого цинкита), однако роль халькофильных элементов в качестве примесей в них весьма существенная.

Медь

Медь в фумарольных системах Толбачика является главным из халькофильных металлов как по общей массе, так и по видовому, химическому и структурному разнообразию собственных минералов (Pečov et al., 2018c; Пеков и др., 2020a). В фумаролах Толбачика установлено более сотни минералов меди, среди которых преобладают представители классов сульфатов, арсенатов и ванадатов. Медные оксиды представлены лишь тремя минеральными видами, из которых наибольшее распространение в отложениях толбачинских фумарол имеет тенорит. Если тенорит хорошо известен в отложениях фумарол окислительного типа как на Толбачике, так и на других вулканах (Stoiber, Rose, 1974; Серафимова, 1979; Большое..., 1984; Balić-Žunić et al., 2016), то медные шпинелиды термаэрогенит $CuAl_2O_4$ и купрошпинель $CuFe_2O_4$ установлены нами впервые в природе (Pečov et al., 2018b). Для оксидных шпинелидов из других геологических формаций медь

нехарактерна даже в качестве примесного элемента, а в толбачинских фумаролах все установленные шпинелиды содержат ее в том или ином количестве (табл. 4.2; гл. 3.4; единственное исключение – безмедистый магнезиоферрит в нижних зонах Арсенатной). Примесь меди в медьсодержащих минералах группы шпинели нередко значительна (> 10 мас. % CuO; табл. 4.2). Фумарольные шпинелиды наиболее обогащаются медью в средней части разреза фумаролы Арсенатная. Состав двухвалентных катионов в шпинелидах (A^{2+}) меняется от более высокотемпературных зон к более «холодным» следующим образом: Mg → Zn → Cu. Существенная примесь Cu (до 5 мас. % CuO) встречены в толбачинском гематите, что является крайней редкостью для гематита из других формаций (см. ниже). Медь входит в гематит по следующим новым для этого минерала изоморфным схемам совместно с другими халькофильными элементами: $Sn^{4+} + Cu^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ и $Sb^{5+} + 2Cu^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+}$. В псевдобруките установлено до 2 мас. % CuO, что для этого минерала из других формаций совершенно нетипично. Близкое количество меди отмечено в рутиле и трипугиите, а в касситерите примесь этого элемента редка и не поднимается выше 0.5 мас. % CuO. Для этих минералов группы рутила медьсодержащие разновидности ранее не были известны.

Таблица. 4.2. Максимальные содержания халькофильных элементов в исследованных фумарольных оксидных минералах.

Компонент/ минерал	Hem	Pbrk-Arm	Минералы группы рутила			Шпинелиды		
			Rt	Cst	Tpy	Mg-Spl	Cu/Zn-Spl	Cr-Spl
CuO*	4.7	1.8	1.9	0.5	1.6	14.7 (Mfr)	28.6 (Cspl)	10.1 (Zchr)
ZnO*	0.5	-	0.4	-	-	12.3 (Spl)	35.7 (Ghn)	30.3 (Zchr)
SnO ₂	9.2	1.8	59.0	100.0	11.7	0.8 (Mfr)	2.0 (Cspl)	-
Sb ₂ O ₅	2.6	-	35.2	21.3	52.5	0.4 (Mfr)	-	-
TeO ₃	-	-	11.3	-	-	-	-	-

Примечание: содержания компонентов даны в оксидной форме; значение ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом отмечены прочерком. *В тенорите (CuO) и цинките (ZnO) содержания соответствующих компонентов равны 100.0 мас. %.

Цинк

Минералогия цинка в фумаролах Толбачика, хоть и достаточно богата, но по сравнению с медью беднее в разы (здесь насчитывается чуть более 20 собственных цинковых минералов), что скорее всего связано с рассеиванием этого элемента в виде изоморфной примеси по Mg, Cu, Al в оксоосолях и оксидах (Пеков и др., 2020а). Среди последних также известны четыре собственных минерала цинка (цинкит и три шпинелида:

ганит, франклинит и цинкохромит), которые в небольших количествах встречены в полиминеральной зоне Арсенатной.

Олово

Олово в толбачинских фумарольных системах окислительного типа концентрируется преимущественно в оксидах. Касситерит – главный здесь собственный минерал олова, однако, учитывая общую распространённость гематита и высокое содержание примесного Sn в нём, мы считаем именно гематит основным концентратом этого элемента в толбачинских фумаролах. В фумароле Арсенатная основные скопления касситерита и оловосодержащего гематита прослеживаются в верхних частях ангидритовой зоны и нижних частях полиминеральной. Также высоко содержание SnO₂ в изоструктурных с касситеритом минералах группы рутила, реже отмечается примесь Sn в шпинелидах – купрошпинели и магнезиоферрите. В минералах других химических классов олово в существенном количестве отмечено в титановых арсенатах – членах ряда юргенсонит-катиарсит (до 24 мас. % SnO₂) и арсенатротитаните (до 1.0 мас. % SnO₂), в силикатах [наибольшее содержание SnO₂ в диопсиде (до 7.0 мас. %) и сопоставимое в андрадите (до 6.0 мас. %): Shchipalkina et al., 2020a], также в боратах (юаньфулит и людвигит содержат до 3 мас. % SnO₂: Булах и др., 2021). Примесное олово замещает здесь как Ti⁴⁺ (рутил, Ti-арсенаты, титанит), так и Fe³⁺ (гематит, купрошпинель, андрадит, MgFe³⁺-бораты).

Сурьма

Для сурьмы, как и для олова, главной формой концентрации в толбачинских фумаролах является оксидная. Относящиеся к одной подгруппе Периодической системы элементов и имеющие одинаковую степень окисления +5 сурьма и мышьяк ведут себя здесь абсолютно по-разному. Так, в фумаролах Толбачика установлено большое разнообразие арсенатов (около 60 минеральных видов, по нашим данным), тогда как трипугиит является единственным зафиксированным собственным минералом сурьмы в отложениях толбачинских фумарол. Высоко содержание Sb₂O₅ и в других минералах группы рутила, в меньшем количестве сурьма как примесь фиксируется в гематите и изредка встречается в магнезиоферрите. Среди минералов других химических классов сколь-либо значительная примесь Sb зафиксирована здесь лишь в юргенсоните (до 4.9 мас. % Sb₂O₅: Pekov et al., 2021) и людвигите (до 1.8 мас. % Sb₂O₅: Булах и др., 2021).

Отметим, что мышьяк в оксидных минералах из фумарол Толбачика в концентрациях, определяемых электронно-зондовым методом, достоверно не зафиксирован.

Теллур

Этот элемент обладает чрезвычайно высокой летучестью в вулканических системах, в т.ч. толбачинской (Zelenski et al., 2014), и редко образует здесь собственные минералы. В толбачинских фумаролах зафиксированы лишь два собственных минерала теллура – набокоит $\text{KCu}_7\text{Te}^{4+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ и макальпинейт $\text{Cu}_3\text{Te}^{6+}\text{O}_6$; также здесь установлена теллурсодержащая разновидность структурного аналога набокоита – атласовит $\text{KCu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ (Popova et al., 1987; Pekov et al., 2019). Необычной оказалась наша находка теллурсодержащего рутила – это единственный на Толбачике оксидный минерал, в котором установлена значительная примесь Те. Теллур в нем определенно находится в шестивалентной форме и замещает титан по впервые выявленной гетеровалентной изоморфной схеме – совместно с трёхвалентным железом (см. гл. 3.3).

4.3 Типохимизм фумарольных оксидов

Халькофильные элементы занимают особое место в составе фумарольных оксидов из высокотемпературных фумарольных систем окислительного типа. По мнению автора, высокие содержания Cu, Sn и Sb в составе оксидов, где главными, обычно видообразующими компонентами выступают литофильные и сидерофильные элементы – Fe, Mg, Al, Ti, Cr, являются ярким индивидуальным признаком, типоморфным для этих минералов именно фумарольного (эксталяционного) происхождения. Это является результатом специфики процессов высокотемпературного фумарольного минералообразования, при котором реализуется редкое для природных объектов сочетание четырёх факторов – температур свыше 400–500 °С, атмосферного давления, очень высокой фугитивности кислорода и газового транспорта вещества; немаловажен, конечно, и богатый источник халькофильных элементов – в данном случае, вероятно, это собственно вулканический очаг (см. гл. 5).

Так, для толбачинского гематита характерны существенные (целые мас. %) примеси халькофильных элементов – олова, сурьмы и меди. Ранее оловосодержащий гематит был установлен в отложениях палеофумарол других вулканов – в полостях миароловых риолитов Блэк Рэйндж, Нью-Мексико, США (Lufkin, 1976), и порфириновых андезитов Анатолии, Турция (Yazgan, 2015), а единственная находка медьсодержащего гематита приурочена к базальтам Фарерских островов, в которых гематит, вероятно, образовался эксталяционным путём (Jensen, 1985).

В фумарольном псевдобруките также зафиксированы устойчивые и достаточно значительные содержания Cu и Sn, которые позволяют нам выделить медистую и оловянную разновидности этого минерала и говорить о том, что эти примеси типоморфны для псевдобрукита из фумарол окислительного типа с «рудной» специализацией. Так же

как и у гематита, медь- и оловосодержащие разновидности псевдобрукита крайне редки в природе и наблюдаются лишь в фумарольных отложениях (см. гл. 3.5). Стоит отметить, что типоморфной для фумарольных минералов группы псевдобрукита может быть и примесь Sc.

В фумарольных минералах группы рутила примесь меди относительно невелика, достаточно редка, и её можно назвать типоморфной лишь с некоторой натяжкой. То же относится и к примеси теллура в рутиле. Однако с оловом ситуация обстоит иначе: рутил со столь высоким содержанием олова ранее в других геологических объектах не отмечался, а здесь он обычен, и такую разновидность этого минерала мы считаем типоморфной для фумарольной формации. Сурьмосодержащая разновидность касситерита в литературе до наших работ не была известна и, как и высокооловянный рутил, является специфичной для высокотемпературных фумарол Толбачика. Вхождение в значительном количестве трипугитового компонента – определено типоморфная особенность фумарольного касситерита.

Уверенно можно сказать, что Cu является ярким индикаторным элементом для оксидов группы шпинели именно из фумарольной формации. Медь в ощутимом количестве установлена в подавляющем большинстве исследованных нами образцов этих оксидов. Медьсодержащие и собственно медные природные оксидные шпинелиды надежно зафиксированы лишь в вулканических эксгальационных системах Толбачика (наши данные; Sharygin et al., 2018). Другие достоверные находки медных оксидных шпинелидов (купрошпинели) сделаны лишь в техногенных объектах – горелых угольных терриконах и отвалах медеплавильных заводов (Nickel, 1973; Lanteigne et al., 2012; Tropper et al., 2017), где физико-химические условия минералообразования схожи с таковыми в фумаролах окислительного типа.

В фумарольных сульфатах, арсенатах и ванадатах медь зачастую находится в виде главного катиона, и именно во многом "ответственна" за богатое разнообразие относящихся к этим этим химическим классам минералов-эндемиков фумарольной формации, которые встречаются крайне редко или не встречаются вовсе в других геологических обстановках. В то же время, в толбачинских силикатах и оксидах этот элемент выступает преимущественно в качестве примесного компонента, а сами эти силикаты и оксиды представлены здесь в основном распространёнными и в других геологических формациях минералами. В фумарольных силикатах медь в видообразующем количестве установлена лишь литидионите $\text{KNaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (Shchipalkina et al., 2020a) и недавно открытом нами пироксене рябчиковите $\text{CuMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Shchipalkina et al., 2023). Среди эксгальационных оксидов к собственным минералам меди относятся широко

распространенный в фумаролах Толбачика тенорит и редкие шпинелиды: купрошпинель и термаэрогенит.

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

Оксидная минерализация, исследованная в рамках данной работы на материале из толбачинских фумарольных систем, оказалось неожиданно богатой и разнообразной. Минералы класса оксидов представлены преимущественно соединениями литофильных и сидерофильных элементов, но при этом с существенно халькофильным составом примесных компонентов, в меньшей степени – собственными минералами халькофильных элементов (тенорит, цинкит, касситерит). Всего в фумарольных отложениях Толбачика известно 29 оксидов (включая гипергенные оксиды: см. гл. 3.1; 28 оксидов отмечено в ходе наших исследований), что составляет три четверти от общего числа оксидных минералов, обнаруженных в фумаролах вулканов всего мира (чуть более 40: см. гл. 1). Нами впервые для фумарольной формации установлено 11 минеральных видов: армоколлит, ганит, купрошпинель, магнезиохромит, термаэрогенит, трипугиит, франклинит, хромит, церианит-(Ce), цинкит, цинкохромит.

Такое разнообразие толбачинских оксидов и специфичный "рудный" состав как примесных, так и, отчасти, главных компонентов в них представляется следствием сочетания нескольких параметров, при которых происходит фумарольное минералообразование: 1) высокой температуры, 2) низкого, близкого к атмосферному, давления, 3) очень высокого значения фугитивности кислорода, 4) насыщенности халькофильными элементами вулканического газа. Если первые два параметра характерны для фумарольных систем практически любого вулкана (Stoiber, Rose, 1974; Balić-Žunić et al., 2016; Пеков и др., 2020a), то третий – редкость для высокотемпературных фумарол, а последний – и вовсе уникальная черта Толбачика (в некоторой мере обогащены халькофильными элементами эксгаляции окислительных фумарол Везувия в Италии, Изалько в Сальвадоре, некоторых вулканов Индонезии, но столь богато и разнообразно минерализованные газы зафиксированы лишь на Толбачике: Меняйлов и др., 1980; Набоко, Главатских, 1983; Большое..., 1984; Толбачинское..., 2017; Пеков и др., 2020a). До сих пор не совсем ясны причины столь сильного обогащения вулканического газа, например, медью в толбачинских фумарольных системах, что проявляется в обилии минералов меди в инкрустациях как потухших (~ 2000 лет назад, гора 1004), так и современных, активных (приуроченных к конусам СП БТТИ 1975–1976 гг и лавовым потокам ТТИ 2012–2013 гг) фумарольных полей, локализованных в пределах Толбачинского Дола.

Распределение оксидных минералов в фумаролах Толбачика неравномерно. Наилучшем "полигоном" для исследования приуроченности оксидов к той или иной зоне,

минеральной ассоциации оказалась фумарола Арсенатная: ее вертикальный разрез выразителен и довольно детально изучен (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020b), а автору удалось в течение четырех полевых сезонов наблюдать здесь минеральные ассоциации *in situ* и осуществлять отбор каменного материала. Условная схема распределения оксидных минералов, включая их разные химические разновидности, представлена в табл. 5.1. Стоит отметить, что границы зон в этом разрезе довольно нечеткие и весьма условные.

Мы полагаем, что в основе зонального распределения минеральных инкрустаций в Арсенатной лежат температура и ее градиент: самая нижняя зона, ангидритовая, является наиболее высокотемпературной (Shchipalkina et al., 2020a). Отметим, что в ходе полевых исследований максимальная измеренная температура в Арсенатной (в период с 2012 по 2021 г, при помощи хромель-алюмелевой термопары) на момент вскрытия полостей не превышала 500 °С. Как видно из табл. 5.1, гематит встречается практически по всему вертикальному разрезу фумаролы. Наиболее обилен он в ангидритовой зоне, где из других оксидов изредка отмечаются находки магнезиальных шпинелидов, и в верхней части зоны появляется касситерит, который прослеживается до полиминеральной зоны включительно. В полиминеральной зоне наблюдается максимальное разнообразие оксидной минерализации, и здесь же находятся наиболее богатые примесными халькофильными компонентами разновидности оксидов железа, титана, магния, хрома, алюминия. Тенорит распространен только в среднетемпературных до относительно низкотемпературных зон Арсенатной. В приповерхностной части этой фумаролы, как и других, широко развит КТ-опал, который в отличие от высокотемпературных эксгаляционных оксидов является продуктом кремнекислотного метасоматоза базальта, протекающего при относительно низких температурах.

Оценки температур образования фумарольной минерализации в Арсенатной: литературные данные по толбачинским газовым метасоматитам

Каждая зона фумаролы Арсенатная характеризуется определённым набором минеральных ассоциаций, и, в свою очередь, эти инкрустации связаны с определённым типом газовых метасоматитов, недавно детально изученных. Смена газовых метасоматитов здесь происходит в такой последовательности (от нижних зон к верхним): диопсид-эссенеитовые, гаюин-диопсидовые, анортоклазовые, Na-санидиновые, санидиновые/санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые (последние встречаются "пятнами"), а затем высококремнистые. Для большинства типов этих метасоматитов была оценена температура их образования. Так, для самых высокотемпературных, диопсид-

Таблица 5.1. Распределение минералов по зонам (с акцентом на оксидную минерализацию) в фумароле Арсенатная.

<i>№ зоны</i>	<i>Название зоны и температура (°C)*</i>	<i>Главные оксиды</i>	<i>Другие минералы</i>
I и II	Зона опализации базальтового шлака (<300)	КТ-опал , распылённый (возможно, гипергенный) гематит	Гипс, реликты диопсида и хромшпинелидов в опале
III и IV	Зона водных сульфатов (<300)	Не установлено	Водные сульфаты Ca, Mg, Cu
V	Зона безводных сульфатов ("зелёная зона") (250–450)	Тенорит , гематит (Cu)	Эвхлорин, вульфит, хлоротионит, халькокианит, долерофанит, дравертит, федотовит и др.
VI	Полиминеральная зона (400–700)	Гематит (Sn, Cu), тенорит , псевдобрукит (Cu, Sn), рутил (Sb, Sn, Cu, Te), касситерит, шпинелиды (медьсодержащие разновидности магнезиоферрита, шпинели, ганита, франклинита, хромита, цинкохромита, магнезиохромита; собственно медные – термаэрогенит и купрошпинель), корунд, цинкит, тридимит, кристобалит	Большое разнообразие сульфатов, арсенатов и силикатов. Главные минералы: йохиллерит, брадачекит, ламмерит, As-содержащий санидин, сильвин, галит, сульфаты групп афтиталита и лангбейнита и др.
VII	Зона арсенатов группы аллюодита (500–700)	Гематит (Sn), касситерит	Никенихит, кальцийохиллерит, бадаловит, санидин, фторфлогопит, сильвин, галит, сульфаты гр. афтиталита и др.
VIII	Ангидритовая зона ("белая зона") (650–850)	<i>Верхняя часть:</i>	
		Гематит , касситерит, магнезиоферрит, шпинель	Ангидрит, фторфлогопит, диопсид, тилазит, гаюин, эссенеит, арсеновагнерит и др.
		<i>Нижняя часть:</i>	
Гематит , магнезиоферрит	Ангидрит, свабит, апатит, диопсид, форстерит, гаюин, эссенеит, берцелиит, шеферит, кальцийохиллерит, людвицит, параберцелиит и др.		

Примечание. При построении таблицы использованы, помимо материалов автора, данные из работ (Rekov et al., 2018a; Кошлякова, 2019; Shchipalkina et al., 2020b; Булах, 2023). Жирным шрифтом указаны самые распространенные оксидные минералы, в скобках даны устойчивые значительные (как правило, целые мас. %) примеси халькофильных элементов в оксидных минералах с видообразующими литофильными и сидерофильными металлами. Для каждой из зон даны оценки температурного диапазона (на основе данных наших прямых измерений и косвенных оценок, обсуждаемых в приведённых выше работах), в котором, предположительно, происходило фумарольное минералообразование.

эссенеитовых и гаюин-диопсидовых (ангидритовая зона Арсенатной), температурный диапазон формирования составляет приблизительно 650–850 °С; для Na-санидиновых и анортоклазовых 550–650 °С (они охватывают зону арсенатов группы аллюодита и нижнюю часть полиминеральной зоны); для санидиновых – 450–550 °С (верхняя часть полиминеральной зоны, нижняя часть зоны безводных медных сульфатов). Высококремнистые метасоматиты, сложенные в основном КТ-опалом, образовались при существенно меньших температурах (<300 °С) (Булах, 2023; Булах и др., 2023б). Таким образом, верхняя температурная граница образования самых высокотемпературных оксидов (безмедистых разновидностей гематита и магнезиоферрита) находится не выше 850 °С, тогда как для наиболее богатых халькофильными компонентами оксидов диапазон температур составляет приблизительно 500–650 °С.

Условия формирования оксидов в толбачинских фумаролах: обсуждение результатов

Гематит

Как отмечали предыдущие исследователи, гематит в отложениях толбачинских фумарол встречается в виде трёх генетических разновидностей: эксгаляционный, метасоматический и экзогенный (Набоко, Главатских, 1983; Серафимова, Ананьев, 1992). В фумаролах Толбачика гематит часто формируется при газовой-метасоматических процессах в результате окислительного распада форстерита: такой гематит встречается в парагенезисах с теноритом, магнезиоферритом, кристобалитом, клинопироксенами и слюдами (Булах и др., 2023а). Формирование гематита происходит при активном участии галогенсодержащих газов, а главным агентом считается HCl, поскольку фториды железа весьма летучи, и железо из богатого HF газа осаждается гораздо в меньшей степени (Набоко, Главатских, 1983). Температурный интервал образования гематита весьма широк.

Наиболее интересны для нас условия образования эксгаляционной разновидности толбачинского гематита, богатой примесными компонентами. Сведений о распространении разных химических разновидностей гематита в пределах одной фумарольной системы немного. Оловосодержащий гематит в толбачинских фумаролах описан нами не впервые: его разновидность с содержанием SnO₂ до 4.5 мас. % уже была известна в фумаролах Второго конуса СП БТТИ (Серафимова, Ананьев, 1992). Авторы этой работы предположили, что оловосодержащий гематит образовался при температуре >500 °С, а источником Sn послужил вулканический газ. Нами в толбачинском гематите зафиксирована значительная концентрация другого четырёхвалентного компонента – титана. Ранее титансодержащий гематит был обнаружен в сублиматах из кварцевых трубок, помещённых

в высокотемпературные окислительные фумаролы вулкана Колима (Мексика): он кристаллизовался из газа в температурном интервале 450–828 °С (Taran et al., 2001). Медьсодержащие разновидности гематита, вероятно, кристаллизуются при меньших температурах.

Толбачинский эксгаляционный гематит не только богат оловом, но и тесно ассоциирует с касситеритом. Последний образует в гематите микровключения, эмульсионную вкрапленность, а в редких случаях представлен тончайшими ламелями, которые, вероятно, являются продуктами распада твёрдого раствора в системе гематит–касситерит.

Первое краткое описание тесных взаимоотношений между палеофумарольными гематитом и касситеритом сделано Дж. Лафкином на образцах из миароловых риолитов Блэк Рэйндж (Нью-Мексико, США). Пластинчатые кристаллы оловосодержащего гематита размером 1–3 мм и их сростки обнаружены в ассоциации с таблитчатыми кристаллами касситерита до 1 мм, нарастающими на гематит либо срастающимися с ним; при этом касситерит в других ассоциациях не отмечен, а гематит встречается совместно с биксбитом-(Mn) и оловосодержащим псевдобрукитом (Lufkin, 1976). Используя данные фазовых диаграмм для систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ и Fe--Ti--O , автор процитированной работы предположил, что фумарольная оксидная минерализация риолитов Блэк Рэйндж образовалась при температуре не ниже 500 °С.

Также фумарольные касситерит и оловосодержащий гематит отмечены в порфирировых андезитах г. Эрджиес (Центрально-Анатолийская вулканическая провинция, Турция: Yazgan, 2015) вместе с тридимитом и минералом из группы аллюодита язганитом $\text{NaFe}^{3+}_2(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Методом микротермометрии были изучены флюидные включения в касситерите. Температура их гомогенизации составила 460–580 °С, что, по мнению автора данной работы, соответствует температуре образования касситерита.

Гематит-касситеритовая ассоциация была изучена в ходе термодинамического моделирования процессов фумарольного минералообразования в высокотемпературных фумаролах (600–900 °С) вулкана Сацума-Иводзима, Япония (Africano et al., 2002). В этой работе исследованы фумарольные минеральные ассоциации, включающие молибденит, Ti--Pb - и Ti--Bi -сульфиды, вульфенит, англезит, оксиды Pb и Mo ; также были изучены сублиматы из кварцевых трубок, помещённых в фумаролы, и проведено термохимическое моделирование охлаждения (с 877 до 100 °С) высокотемпературного фумарольного газа, смешанного с воздухом, для этих фумарол. По результатам моделирования установлено, что в интервале 850–550 °С происходит отложение гематита, который при дальнейшем охлаждении замещается фазой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Вместе с гематитом в интервале 850–620 °С отлагается касситерит; кроме того, в данной ассоциации отмечены афтиталит, тенардит и пальмиерит.

Исследованные нами минеральные ассоциации с гематитом из фумарол Толбачика хорошо сопоставляются с результатами моделирования, полученными в процитированной работе Ф. Африкано с соавторами (2002): гематит в Арсенатной находится в тесной ассоциации с касситеритом и нередко покрывается корками щелочных сульфатов группы афтиталита (афтиталитом, беломаринаитом, метатенардитом), пальмиеритом и др. Ещё одним индикатором температуры образования такого гематита может служить минеральная ассоциация с более поздним Na-содержащим сильвином, в котором фиксируются структуры распада твёрдого раствора сильвин-галит, происходящего при остывании до температур около 450–500 °С (Филатов, Вергасова, 2002; Rekov et al., 2018a и ссылки в этой работе).

Таким образом, гематит-касситеритовая ассоциация в фумароле Арсенатная является характерным продуктом деятельности высокотемпературных фумарол окислительного типа, в которых вулканический газ смешан с воздухом. Температурный диапазон образования данной ассоциации в фумаролах Толбачика лежит в пределах 500–850 °С. Такой гематит (нередко содержащий существенную примесь Sn) кристаллизовался непосредственно из фумарольного газа. Образование гематита, богатого другими примесями (Cu, Ti, Al и др.), вероятно, происходило в этом же температурном интервале, но при более низких температурах по сравнению с оловосодержащим гематитом.

Минералы группы рутила

Касситерит не в первый раз встречен в высокотемпературных эксгаляционных системах, однако только на Толбачике, в фумароле Арсенатная зафиксированы столь крупные и богатые его скопления. В работе (Africano et al., 2002) показано, что температура осаждения касситерита сильно зависит от концентрации O₂ в фумарольном газе (в исследуемом диапазоне $t = 850\text{--}300$ °С: при более «окисленном» газе [$\log(fO_2)$ от -2.5 до -8.4] касситерит начинает кристаллизоваться при более высокой температуре (850 °С) по сравнению с менее «окисленным» газом [$\log(fO_2)$ от -12.6 до -28.3], в котором осаждение касситерита начинается лишь при 500 °С.

Относительно широкое распространение касситерита в Арсенатной (табл. 5.1) является, по мнению авторов работы (Серафимова, Ананьев, 1992), следствием повышенной концентрации олова в вулканическом газе. Вероятно, это так и есть, поскольку базальтовые системы в целом не являются обогащенными оловом, и представляется не очень вероятным, чтобы такое количество этого металла было экстрагировано газом из базальтового шлака, слагающего Второй конус СП БТТИ. Относительно широкое

распространение этого минерала здесь также может быть частично связано с осаждением уже на готовые касситеритовые затравки на поверхности кристаллов гематита, которые сформировались в ходе "сброса" избыточного Sn при остывании оловосодержащего гематита. Сагенитовая решётка на гематите касситерита (и других минералов группы рутила) во многих случаях имеет такую же природу: сначала в теле кристалла гематита возникают многочисленные ориентированные включения (в т.ч. решетка из ламелей) касситерита, которые затем дорастают до поверхности кристалла гематита и на ней уже в свободном пространстве оформляются в виде полногранных сдвойникованных кристаллов. Однако касситерит и гематит определенно образуются в фумарольных эксгальциях и в результате «равноправного» роста: во многих случаях касситерит выделяется в виде крупных обособлений вместе с кристаллами гематита.

Минералы ряда рутил-трипугиит в фумароле Ядовитая находятся в других ассоциациях (с медными ванадатами), нежели члены группы рутила в Арсенатной и скорее всего образовались при меньших температурах: по литературным оценкам, диапазон температур формирования эксгальционных инкрустаций здесь составляет 300–450 °С (Мурашко и др., 2012; Вергасова, Филатов, 2016; наши данные). В Арсенатной богатый оловом, теллуrom, медью или трипугиитовым компонентом (Sb+Fe) рутил отмечен лишь в полиминеральной зоне и образовался, вероятнее всего, при t не ниже 500 °С. В фумаролах вулкана Колима осаждение рутила зафиксировано ещё при более высоких температурах: 600–750 °С (Taran et al., 2001).

Псевдобрукит

Собственные минералы Ti, псевдобрукит и рутил, встречаются в одних и тех же температурных зонах в отложениях разных активных фумарол Второго конуса СП БТТИ. В Арсенатной псевдобрукит встречен лишь в полиминеральной зоне, но в бóльшем количестве, чем рутил. В Ядовитой псевдобрукит ассоциирует с более распространенными здесь минералами ряда рутил-трипугиит.

Кристаллы псевдобрукита из Арсенатной обладают разнообразной морфологией и размерами, что может, пусть и косвенно, указывать на конкретные физико-химические условия образования данного минерала. Так, в работе (Gennari et al., 1998) приведены результаты синтеза аналога конечного члена ряда псевдобрукита $Fe^{3+}_2TiO_5$ в атмосфере хлора, аргона или воздуха при $t = 850$ и 950 °С и временах нагрева 1, 4 и 24 часа. В некоторых опытах реагенты (TiO_2 и Fe_2O_3) закладывались в виде смеси (№ 1), а в других – по отдельности (№ 2). Разнообразные по морфологии кристаллы псевдобрукита (игольчатые, таблитчатые, длиннопризматические) образовались только в атмосфере хлора, причем их размер зависел от времени нагрева и температуры только в системе № 2. Самые

крупные (до 0.6 мм) и хорошо огранённые длиннопризматические кристаллы псевдобрукита сформировались при 950 °С и нагреве в течение 24 часов (№ 2), тогда как при 850 °С и времени нагрева 4 часа размер кристаллов варьировал от 0.008 до 0.02 мм. Наиболее вероятная реакция образования псевдобрукита в атмосфере хлора, по данным (Gennari et al., 1998): $2\text{FeCl}_{3(\text{газ})} + \text{TiCl}_{4(\text{газ})} + 2.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_{5(\text{твёрдый})} + 5\text{Cl}_{2(\text{газ})}$.

В Арсенатной псевдобрукит скорее всего формировался в несколько более "мягких" температурных условиях при осаждении из фумарольного газа: нижняя граница лежит не ниже 500 °С (данные наших прямых измерений в фумароле Арсенатная), а верхняя – не выше 700–750 °С. Оценки верхней температурной границы базируются на том, что псевдобрукит установлен не в самой высокотемпературной ассоциации (т.е. не в ангидритовой зоне Арсенатной, а выше), и, кроме того, он часто является более поздним минералом по отношению к ассоциирующим с ним арсенатам. Для титана, вероятнее всего, хлоридная форма переноса была доминирующей, судя по составу газов (Меняйлов и др., 1980) и широкому развитию сильвина в инкрустациях.

Шпинелиды

Медные и медьсодержащие оксидные шпинелиды встречены только на Толбачике: в других природных объектах их находки неизвестны. Перечисленные в начале главы физико-химические факторы минералообразования, видимо, являются оптимальными для формирования специфичных богатых Cu разновидностей и собственно медных оксидных шпинелей не только в фумарольных системах Толбачика, но и близких по параметрам техногенных объектах.

Купрошпинель как новый минеральный вид была впервые описана в горелых отвалах сульфидных руд в Ньюфаундленде (Канада; Nickel, 1973), а другие ее находки были связаны со шлаками рудоплавильных заводов (Lanteigne et al., 2012; Tropper et al., 2017). Эти техногенные шпинелеобразующие системы близки по условиям к вулканическим фумаролам окислительного типа, в которых происходит кристаллизация столь необычных шпинелидов: фазообразование происходит при высоких температурах и атмосферном давлении в резко окислительной обстановке (на воздухе), а источником халькофильных элементов выступают отходы металлургического производства. Описанная Э.Г. Никелом (1974) кубическая купрошпинель образует ряд с медьсодержащим магнезиоферритом и находится в тесной ассоциации с гематитом. Судя по экспериментальным данным, кубическая модификация купрошпинели стабильна при разных температурах при атмосферном давлении. По одним оценкам (Nickel, 1973), трансформация купрошпинели из одной модификации в другую происходит при 700–800 °С, но при этом кубическая, высокотемпературная модификация может существовать после закалки при $t < 700$ °С как

метастабильная фаза. По другим данным (см. литературный обзор для CuFe_2O_4 : Shishin et al., 2013), фазовый переход второго рода из низкотемпературной тетрагональной в высокотемпературную кубическую купрошпинель осуществляется около 400 °С (например, при $t \approx 440$ °С: Балагуров и др., 2013). Существуют и другие оценки стабильности купрошпинели: так, по данным (Ristić et al., 2000; Marinca et al., 2012), ассоциация тенорит + гематит + купрошпинель устойчива при более высоких температурах, в диапазоне от 800 до 1000 °С.

Термаэрогенит наряду с купрошпинелью является высокотемпературным медным шпинелидом: синтетический CuAl_2O_4 стабилен при атмосферном давлении в широком диапазоне температур 600–1000 °С (O'Neill et al., 2005).

Однако самым высокотемпературным эксгалиционным шпинелидом при данных физико-химических условиях минералообразующей среды является магнезиоферрит. Этот минерал типичен для горелых угольных отвалов и других продуктов природного и техногенного пирометаморфизма (Чесноков, Щербакова, 1991; Сокол и др., 2005). В таких обстановках встречается медьсодержащий магнезиоферрит (Nickel, 1973), а также богатая алюминием разновидность в тесной ассоциации с Al-содержащим гематитом (магнезиоферрит из бухитов Буффало, Вайоминг, США: Foit et al., 1987). Магнезиоферрит нередок в фумарольных отложениях, в т.ч. первая находка этого минерала сделана как раз в сублиматах фумарол Везувия, Италия (Rammelsberg, 1859). В отложениях толбачинских фумарол магнезиоферрит представлен двумя главными химическими разновидностями – медьсодержащей и безмедистой, которые пространственно разобщены: приурочены к разным температурным зонам и находятся в различных минеральных ассоциациях. Так, в короткоживущих бескорневых фумаролах лавового потока ТТИ 2012–2013 гг установлены высокотемпературные (800–1000 °С) минеральные ассоциации с эксгалиционным магнезиоферритом (Sharygin et al., 2018). Безмедистый магнезиоферрит ассоциирует с богатыми Са силикатами (эссенеитом, мелилитом) и титансодержащим гематитом. При снижении температуры эта оксидная ассоциация сменяется медьсодержащими разновидностями гематита и магнезиоферрита. Для исследованных нами образцов магнезиоферрита из Арсенатной наблюдается схожая картина: безмедистый магнезиоферрит локализован в нижней части ангидритовой зоны вместе с разнообразными минералами Са (ангидрит, минералы надгрупп апатита и граната, клинопироксены, кальцийохиллерит), а медьсодержащий магнезиоферрит находится в более низкотемпературной полиминеральной зоне (табл. 5.1). Однако мы считаем, что формирование медьсодержащего магнезиоферрита здесь происходит при более низких температурах, чем в фумаролах ТТИ: не выше 600–800 °С. В данном температурном

интервале, вероятно, сформировались и другие фумарольные шпинелиды с Cu в качестве примесного и видообразующего компонента. Несомненно, что богатые медью Al- и Fe³⁺-доминантные оксидные шпинели в фумарольных системах Толбачика кристаллизовались непосредственно из горячего фумарольного газа в виде вулканических сублиматов: это подтверждается их тесной ассоциацией с другими эксгальационными фазами (щелочными сульфатами, гематитом, теноритом), на которые нередко нарастают хорошо образованные кристаллы этих шпинелидов.

Для обогащенных Cu и Zn хромшпинелидов, обнаруженных в измененных фумарольным газом микроксенолитах ультраосновных пород, мы предполагаем те же температурные условия, но другой механизм образования. Они сформировались в ходе газовой-метасоматической переработки этих микроксенолитов путем гомоосевого замещения кристаллов первичного, магматического хромшпинелида другими, богатыми халькофильными компонентами хромшпинелидами. Хром, Mg, Al, V и, возможно, часть Fe (та, которая осталась в виде Fe²⁺) были унаследованы из первичных хромшпинелидов, тогда как Cu и Zn поступили из газа, а Fe²⁺ был частично окислен до Fe³⁺ в этом процессе. Кристаллы хромшпинелидов свободного роста на корках фумарольных минералов или базальтовом шлаке не обнаружены, хотя кристаллизация хромита из вулканического газа известна для фумарол восстановительного типа вулкана Кудрявый (Yudovskaya et al., 2006).

Тенорит и цинкит

Тенорит и цинкит – простые оксиды, которые в окислительных фумаролах Толбачика являются относительно низкотемпературными минералами по сравнению с другими оксидами, содержащими халькофильные элементы. Примечательно, что в Арсенатной тенорит встречен в основном в верхних и средних зонах, а цинкит – только в средней (полиминеральной).

В целом, тенорит – довольно распространённый минерал фумарол окислительного типа, который формируется в широком диапазоне температур. По разным оценкам, они составляют (*t*, °C): 250–350 для фумарол центральноамериканских вулканов (Stoiber, Rose, 1974), 300–400 для фумарол Второго конуса СП БТТИ и палеофумарол г. 1004 (Набоко, Главатских, 1983), 300–500 для фумарол других камчатских вулканов (Серафимова, 1979), 800–1000 для бескорневых фумарол лавового потока ТТИ 2012–2013 гг (Sharygin et al., 2018). Последняя оценка в свете наших данных представляется завышенной. Известно несколько механизмов образования фумарольного тенорита: 1) в результате прямого осаждения CuO из фумарольного газа, 2) в процессе гидролиза хлористых соединений меди по реакции $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{HCl}$ (Серафимова, 1979), 3) при разложении сульфатов

и оксосульфатов меди ($t = 350\text{--}325$ °С), например, халькокианита CuSO_4 и/или долерофанита Cu_2OSO_4 (Siidra et al., 2021; Вергасова, Филатов, 1993, 2012).

Фумарольный цинкит впервые описан в рамках этой работы, до этого он лишь отмечался в активных фумаролах Второго конуса СП БТТИ в ассоциации с минералами системы K-Zn-Cl (Pekov et al., 2015; Siidra et al., 2018). Редкость цинкита в фумарольных отложениях, возможно, связана с высокой летучестью соединений Zn, переносимых газом (Zn^0 , ZnCl_2 : Чураков и др., 2000). Хотя ZnO может кристаллизоваться из газовой фазы в довольно широком температурном диапазоне (800–300 °С: Синяков, 1957), что подтверждается находками техногенного аналога цинкита в горелых рудных отвалах и сходных объектах (Puziewicz et al., 2007; Bril et al., 2008; Nowinska, 2020), мы полагаем, на основе полученных минералогических данных, что в фумаролах Толбачика осаждение цинкита происходило при $t = 360\text{--}500$ °С.

Минералы кремнезёма

Кристобалит и тридимит ранее отмечались в отложениях фумарол вулканов Камчатки, в т.ч. толбачинских, как минералы, образовавшиеся при температурах 500–900 °С (Серафимова, 1979; Вергасова, Филатов, 2016). Нами описаны морфологически разнообразный тетрагональный кристобалит и две полиморфные модификации тридимита (моноклинная и ромбическая) в полиминеральной зоне Арсенатной. Как и другие оксидные минералы данной зоны, они, вероятно, сформировались при температурах не ниже 450–500 °С в результате осаждения из газа в ходе процесса, сопряженного с газометасоматическим изменением базальта.

Известно, что в вулканических системах кремний может переноситься газом в виде SiO и SiO_2 при температуре более 950 °С и давлении ~ 1 атм, а ниже 900 °С этот элемент может находиться в газовой фазе, кроме того, в соединениях с фтором – SiOF_2 или SiF_4 (Чураков и др., 2000). Доминирование кислотных компонентов (HF, HCl) в составе фумарольных газов на Толбачике в самом начале постэруптивных процессов БТТИ (Меняйлов и др., 1980) и тесная ассоциация кристобалита и тридимита с сильвином, фторсиликатами и фторарсенатами могут указывать на перенос кремния в газовой фазе именно в соединениях с галогенами, в частности, с фтором по реакции: $\text{SiF}_4(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{тв}) + 4\text{HF}(\text{газ})$. Этот процесс образования свободного кремнезёма в ходе реакции тетрафторида кремния с парами воды хорошо описан для вулканических систем (Серафимова, 1979; Зеленский, 2003; De Hoog et al., 2005). При снижении температуры происходит нарушение равновесия газ–порода, кремний выщелачивается газом из силикатной породы с образованием летучего SiF_4 , в результате окислительного распада

которого и могут формироваться минералы кремнезёма (Зеленский, 2003). Другой галоген – хлор также, вероятно, участвует в переносе кремния, формируя с ним SiCl_4 при температурах $< 750\text{ }^\circ\text{C}$ (Allen et al., 2000; Shmulovich et al., 2006).

Мы полагаем, что образование тридимита и кристобалита в инкрустациях Арсенатной и других fumarol Толбачика происходило двумя способами в тесной связи с процессом газового метасоматоза, воздействующего на базальт, причем участвовавшие в процессе газы были насыщены HCl и HF . В первом случае осаждение кристаллического кремнезёма происходило, по сути, на месте, без существенного переноса Si . Кристобалит и тридимит кристаллизовались из насыщенного кремнезёмом газа, для которого источником Si служил окружающий базальт. В результате замещения базальта, слагающего стенки fumarольных камер, образовались и ассоциирующие с минералами кремнезёма силикаты – санидин и фторфлогопит. Второй способ подразумевает, что выщелоченный из пород кремний мог переноситься на значительное расстояние, в первую очередь в форме SiF_4 , который затем разлагался с образованием корок SiO_2 на йохиллерите и других fumarольных арсенатах, псевдобруките, касситерите, сильвине. Мы предполагаем, что тридимит как правило возникал по первому механизму, судя по минеральным ассоциациям, а для осаждения кристобалита наиболее вероятным представляется второй способ. У корок кристобалита нередко наблюдается структура типа "рыбьей чешуи", появление которой вызвано $\beta \rightarrow \alpha$ полиморфным переходом. Этот переход происходит в диапазоне температур $170\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$ (Frondel, 1962; Damby et al., 2014). Возможно, образование этой структуры в кристобалитовых корках из Арсенатной связано не с падением температуры в ходе минералообразования, а уже при вскрытии fumarольных камер во время проводимых геологических работ.

В одной из fumarольных камер в той же полиминеральной зоне fumarолы Арсенатной, было найдено высококремнеземистое стекло. Спустя некоторое время, уже после извлечения на поверхность, оно в атмосферных условиях трансформировалось в кристобалитовый опал (К-опал). Авторами работы (Horwell et al., 2013) в стекловатой матрице андезидацитов Суфриер-Хилс (о. Монтсеррат, Карибский архипелаг) отмечено присутствие перьевидных включений кристобалита размерами менее $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$. Эти исследователи предположили, принимая во внимание гипотезу (Jones, Segnit, 1972), что такие тонкие перьевидные включения кристобалита в стекле способствовали формированию fumarольного кристобалита, нарастающего на них автоэпитаксически. Возможно, часть кристобалита в Арсенатной также кристаллизовалась, автоэпитаксически нарастая на включения этого минерала размером $10\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ в стекле базальтового шлака, которые здесь довольно распространены (Булах, 2023). В fumarолах Толбачика установлен

и массивный кристобалит, слагающий псевдоморфозы совместно с гематитом по магматическому форстериту (Булах и др., 2023а).

Распространённый в приповерхностных участках толбачинских фумарол КТ-опал, содержащий около 15 мас.% H_2O , является низкотемпературным минералом, который может образовываться в результате хлоридного или фторидного метасоматоза окружающего базальта (Серафимова, 1979; Набоко, Главатских, 1983) при $t < 300$ °С. Химическая "агрессивность" HF по отношению к силикатам в присутствии паров воды намного больше, чем у других компонентов фумарольных газов (Серафимова, 1979). В результате взаимодействия HF и силикатных минералов образуется H_2SiF_6 , который при реакции с водой разлагается с образованием опала. Однако в толбачинском КТ-опале фиксируется устойчивая примесь хлора (Булах, 2023; данные автора), что может быть связано с микровключениями хлоридов и указывать на значительную роль HCl в процессе формирования опала.

Об эволюции окислительно-восстановительного режима в толбачинских фумаролах

Как хорошо известно, обсуждаемые фумарольные системы Толбачика характеризуются высокоокислительной обстановкой минералообразования (см. гл. 1). Считалось, что такая обстановка существовала в течение всего процесса фумарольного минералообразования. Однако теперь, после достоверных находок мартита и реликтов магнетита в нём (гл. 3.2), стало возможным говорить, пусть и на качественном уровне, об определённой эволюции окислительно-восстановительного режима в процессе минералообразования в фумарольных системах Толбачика.

Присутствие реликтов магнетита в гематите свидетельствует о том, что на ранних стадиях минералообразующая система была более восстановительной по сравнению с той высокоокислительной, продукты которой мы наблюдаем сейчас. Стоит отметить, что процесс мартитизации не является редким для поствулканических эксгалационных систем: наиболее ярким примером могут служить хорошо известные благодаря высокому музейно-коллекционному качеству образцов псевдоморфозы гематита по крупным четким кристаллам магнетита из фумарольных отложений палеовулкана Паюн-Матру (Патагония, Аргентина).

Глава 6. Основные результаты и выводы

Впервые систематически изучены оксиды фумарольного генезиса. Наше исследование выполнено для фумарольных систем окислительного типа вулканического массива Толбачик (Камчатка), где такая минерализация наиболее разнообразна и богата по сравнению со всеми другими вулканами мира. Оксиды занимают важное место в минералогии фумарол окислительного типа и, как впервые установлено нами, обладают ярко выраженным типохимизмом. Фумаролы Толбачика, как активные, так и палеофумаролы, можно рассматривать в качестве эталонных объектов при исследовании эксгальционнной минерализации (см гл. 1) – арсенатной, ванадатной, силикатной, сульфатной, боратной, оксидной. Как и по большей части фумарольные толбачинские силикаты (но в отличие от хлоридов, сульфатов, арсенатов, ванадатов и селенитов), оксиды здесь в основном представлены широко распространенными минералами, обильными и в иных геологических объектах разных типов – это члены групп гематита и рутила, шпинелиды, минералы кремнезёма. Однако для оксидов фумарольного генезиса в ходе настоящей работы установлены индивидуальные, не встречающиеся или крайне редко наблюдаемые у этих минералов в других геологических обстановках особенности химического состава. Автором выявлены новые химические разновидности целого ряда оксидных минералов и новые для них схемы изоморфных замещений, зафиксированы необычные взаимоотношения эксгальционнных оксидов друг с другом и с минералами иных химических классов, входящими в состав фумарольных инкрустаций.

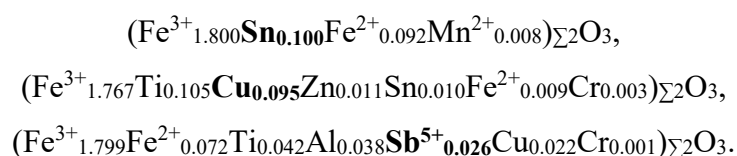
Необычный химический состав у обычных в природе оксидов представляется, определённо, результатом специфических фумарольных условий минералообразования. Такие условия нехарактерны для других природных систем – это в первую очередь сочетание высокой температуры с низким, близким к атмосферному, давлением при очень высокой fO_2 и обогащённости вулканического газа "рудными", в т.ч. халькофильными элементами.

Основные результаты и выводы настоящей работы можно кратко представить так.

- 1) Оксидная минерализация, развитая в активных и потухших фумаролах вулкана Толбачик, разнообразна и обильна. Всего здесь встречено 29 минеральных видов – представителей этого химического класса и зафиксирована ещё одна недоизученная минеральная фаза. Непосредственно автором исследовано 23 оксидных минерала, из которых к простым оксидам относятся члены групп гематита (гематит и корунд) и рутила (рутил, касситерит и трипугиит), минералы кремнезёма (кристобалит, тридимит и опал), тенорит, цинкит и церианит-(Ce). Среди сложных оксидов здесь наиболее разнообразны шпинелиды: магнезиоферрит, шпинель, ганит, франклинит,

термаэрогенит, купрошпинель, хромит, магниохромит, цинкохромит и магнетит (встреченный лишь в виде реликтов в мартите); другие сложные оксиды в fumarолах Толбачика относятся к группе псевдобрукита – это распространенный здесь псевдобрукит и очень редкий армоколлит. Оксидная минерализация в отложениях вулканических fumarола впервые охарактеризована сколь-либо комплексно и подробно. Она приурочена к высокотемпературным (температуры образования минералов в основном выше 400–500 °С) fumarолам окислительного типа, обогащённым "рудными", в т.ч. халькофильными элементами. Наиболее детально изученная активная fumarола Арсенатная рассматривается автором как своего рода эталонный объект, в котором данный тип минерализации наиболее полно представлен. Исследованные автором оксидные минералы и главные особенности их химического состава приведены в табл. 6.1.

- 2) **Гематит** в fumarолах Толбачика характеризуется разнообразием морфологических и химических разновидностей, наиболее широко представленным в Арсенатной. В составе гематита в существенном количестве присутствует Ti (до 10 мас. % TiO₂), в концентрациях до нескольких мас. % – Mg, Mn, Al, Cr. Необычны для гематита из других геологических формаций, но типичны для fumarольного гематита примеси меди (до 4.7 мас. % CuO), олова (до 9.2 мас. % SnO₂) и сурьмы (до 2.6 мас. % Sb₂O₅). Существенная примесь Sb установлена для гематита впервые. Эмпирические формулы образцов с максимальными содержаниями этих трёх компонентов (выделены жирным шрифтом) следующие:



- 3) Иногда два или три халькофильных элемента входят в состав гематита вместе: так, обнаружены ранее неизвестные Sn-Cu- и Sn-Cu-Sb-содержащая разновидности этого минерала. В некоторых кристаллах гематита наблюдается секториальность и/или ритмическая концентрическая (осцилляторная) зональность: отдельные зоны обогащены Sn (иногда вместе с Mg и/или Cu), а в других зонах фиксируются более низкие концентрации этих элементов при повышенных количествах Ti, Cr и Al. Такое высокое содержание олова в гематите, вероятно, связано с существованием высокотемпературного твёрдого раствора с общей формулой (Fe,Sn)_{2-x}O₃, где величина x составляет не менее 0.025. При остывании этот твёрдый раствор распадается на гематит с более низким содержанием олова и касситерит.

4) Детально охарактеризованы **рутил**, **касситерит** и **трипугиит** эксгальационного генезиса. Они найдены в возгонах активных фумарол Ядовитой (рутил и трипугиит) и Арсенатной (рутил и касситерит). Касситерит – самый распространённый минерал этой группы. Находка трипугиита является первой для вулканических фумарол. Эксгальационные рутил и касситерит имеют своеобразный химический состав. В рутиле преобладают примеси халькофильных элементов: до 35.2 мас. % Sb_2O_5 , до 59.0 мас. % SnO_2 , до 11.3 мас. % TeO_3 , до 1.9 мас. % CuO . Из прочих примесей: до 17.8 мас. % Fe_2O_3 . Сведений о находках рутила, содержащего теллур, медь или так много олова, в литературе обнаружить не удалось. Таким образом, нами установлены две новые химические разновидности рутила – обогащённый теллуrom и богатый оловом. Примеси совместно входящих сурьмы и железа – в виде трипугиитового компонента $(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sb}^{5+}_{0.5})\text{O}_2$ – наиболее типичны для рутила. В исследованных минералах зафиксирован протяженный ряд твердых растворов от почти чистого рутила до титанистого трипугиита с составом $(\text{Fe}_{0.742}\text{Sb}_{0.714}\text{Ti}_{0.460}\text{Sn}_{0.064}\text{Al}_{0.016}\text{Cr}_{0.004})\Sigma_2\text{O}_{3.976}$, который содержит 52.5 мас. % Sb_2O_5 и 26.9 мас. % Fe_2O_3 . В минералах ряда рутил-трипугиит существенна примесь олова: вплоть до состава, отвечающего обогащенному титаном касситериту. Для фумарольного касситерита характерны примеси Ti (до 22.7 мас. % TiO_2), Fe (до 10.8 мас. % Fe_2O_3) и Sb (до 21.3 мас. % Sb_2O_5). Иногда кристаллы касситерита зональны по содержанию Sb и Fe: кайма у них как правило обогащена трипугиитовым компонентом по сравнению с ядром. Высокотитанистая и высокосурьмяная разновидности касситерита являются новыми для этого минерала. Таким образом, в фумарольных минералах группы рутила реализуется тройная система твердых растворов рутил-трипугиит-касситерит, которая в природе не была известна.

Таблица 6.1. Оксиды из отложений фумарол Толбачика: состав примесей, особенности изоморфизма и типохимизма. Данные автора.

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

<i>Минералы группы псевдобрукита</i>					
<i>Армолколит</i> ¹	MgTi ₂ O ₅	ромбическая (псевдобрукит)	Псевдобрукит: CuO и SnO ₂ – 1.8, Al ₂ O ₃ – 7.1, Sc ₂ O ₃ – 0.3	(Sn, Zr) ⁴⁺ → Ti ⁴⁺ ; (Sn, Zr, Ti) ⁴⁺ + (Mg, Fe, Cu, Mn) ²⁺ → 2Fe ³⁺	<i>недостаточно данных</i>
Псевдобрукит	Fe ³⁺ ₂ TiO ₅				Характерные примеси: Al, Cu, Sn, (Sc)
<i>Минералы кремнезёма</i>					
Кристаллит ¹	SiO ₂	тетрагональная (α-кристаллит)	-	-	практически без примесей
Тридимит ¹	SiO ₂	моноклинная (МС) и ромбическая (РО-10)	-	-	практически без примесей
Опал	SiO ₂ ·nH ₂ O	КТ- и К- разновидности	Mg, Fe, Al, Ti, Cl в КТ- опале	-	<i>недостаточно данных</i>
<i>Другие оксиды</i>					
<i>Цинкит</i>	ZnO	гексагональная (вюртцит)	-	-	практически без примесей
<i>Церианит-(Ce)</i> ³	CeO ₂	кубическая (флюорит)	CaO – 0.3, Fe ₂ O ₃ – 3.9, Y ₂ O ₃ – 0.6, UO ₂ – 0.3	-	<i>недостаточно данных</i>
Тенорит	CuO	моноклинная (тенорит)	FeO – 0.5	Fe ²⁺ → Cu ²⁺	обычно практически без примесей

Примечание: цифрами отмечено, если минерал встречается: 1 – только в фумароле Арсенатной, 2 – только в фумароле Ядовитой, 3 – только на ЮФП г. 1004. Курсивом выделены новые для фумарольной формации оксидные минералы, жирным шрифтом – новый минерал термаэрогенит и впервые найденная в природных условиях купрошпинель. *В скобках указана структурная модификация или структурный тип/архетип. **Даны максимальные содержания примесных компонентов в мас. %. ***Жирным шрифтом выделены новые схемы изоморфных замещений.

- 1) В фумаролах Арсенатная и Ядовитая развит разнообразный по морфологии и химическому составу **псевдобрукит**. В фумарольном псевдобруките частично реализуется система твёрдых растворов псевдобрукит $\text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5$ – тиалит Al_2TiO_5 – ферропсевдобрукит $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Ряд псевдобрукит-армолколит здесь протягивается от не содержащего Mg псевдобрукита до пограничного с псевдобрукитом армолколита [образец с составом $(\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}^{2+}_{0.038}\text{Fe}^{3+}_{0.874}\text{Al}_{0.054}\text{Ti}_{1.517}\text{Sn}_{0.013}\text{Zr}_{0.006})_{\Sigma 3}\text{O}_5$, отвечающим упрощенной формуле $(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Zr})_2\text{O}_5$]. Во всех толбачинских образцах псевдобрукита установлена примесь Al, достигающая 7.1 мас. % Al_2O_3 : такое высокое содержание тиалитового компонента не отмечалось для псевдобрукита из других постмагматических образований. Для толбачинского фумарольного псевдобрукита типичны примеси меди (до 1.8 мас. % CuO) и олова (до 1.8 мас. % SnO_2), в то время как сколь-либо значительные содержания этих элементов для минералов этой группы из объектов других генетических типов нехарактерны. Такая концентрация олова в псевдобруките является самой высокой из зафиксированных для минералов этой группы вообще. Встречаются зональные кристаллы псевдобрукита, в которых ядро и кайма обогащены высоkozарядными примесными элементами (Sn и Zr), а промежуточная зона богата Mg при низких концентрациях Zr и Sn. Интересна для толбачинского псевдобрукита примесь Sc (до 0.3 мас. % $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 0.01$ а.ф. Sc), ранее отмечавшаяся для этого минерала только из отложений палеофумарол, связанных с молодыми риолитами Юты (США).
- 2) **Оксидные шпинелиды** в фумаролах Толбачика оказались неожиданно разнообразными и необычно обогащёнными медью. Установлено семь медьсодержащих и два собственно медных шпинелида – новый минерал **термаэрогенит** CuAl_2O_4 и впервые достоверно зафиксированная в природе **купрошпинель** CuFe_2O_4 . Характерные для фумарол Толбачика, как древних, так и современных, богатые медью оксидные шпинелиды в других геологических обстановках не встречены. В фумарольных шпинелидах установлены следующие максимальные содержания CuO (мас. %): купрошпинель – 28.6, термаэрогенит – 26.7, ганит – 21.4, магнезиоферрит – 14.7, франклинит – 13.0, шпинель – 10.9, цинкохромит – 10.1, магнезиохромит – 9.0, хромит – 5.9. Только в шпинелидах в значительном, особенно по сравнению с другими оксидами, количестве концентрируется цинк (до 35.7 мас. % ZnO в ганите), что, впрочем, типично для данной группы минералов в целом. В меньших количествах в шпинелидах отмечены в качестве примесей другие халькофильные элементы: олово (до 2.0 мас. % SnO_2 в купрошпинели) и сурьма (до 0.4 мас. % Sb_2O_5). Шпинелиды образуют между собой серии твёрдых растворов, из которых впервые установлены в природе

следующие: ганит-термаэрогенит (непрерывная в поле составов $Gh_{n75}Tag_{25} - Gh_{n35}Tag_{65}$), термаэрогенит-купрошпинель и магнезиоферрит-купрошпинель (в обоих случаях наблюдается существенный разрыв в поле купрошпинели, что может быть связано с метастабильным состоянием кубической модификации $CuFe_2O_4$).

- 3) Установлены разнообразные, в т.ч. ранее не известные схемы изоморфных замещений для оксидных минералов. Наиболее интересны из них те, что реализуются с участием халькофильных компонентов. Так, не только цинк, но и медь гораздо "охотнее" концентрируется в шпинелидах (см. табл. 1.6), чем в других оксидах, за исключением, соответственно, цинкита ZnO и тенорита CuO . В фумарольные оксидные шпинелиды эти элементы входят главным образом по изовалентной схеме $[(Cu, Zn)^{2+} \leftrightarrow A^{2+}]$ (см. табл. 1.6), которая, вероятно, реализуется легче по сравнению с гетеровалентными схемами, установленными для других оксидов. Схема замещений $Cu^{2+} \leftrightarrow A^{2+}$ ($A^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) является новой для природных оксидных шпинелидов. Олово предпочительно замещает в фумарольных оксидах титан по изовалентной схеме $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$. Максимальное содержание Sn отмечено в минералах группы рутила, где этот тип изоморфизма является одним из главных. Однако в псевдобруките изоморфизм между оловом и титаном проявлен гораздо слабее: помимо изовалентной схемы, олово, иногда совместно с медью, входит по гетеровалентной схеме $(Sn, Zr, Ti)^{4+} + (Mg, Fe, Cu, Mn)^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$. Подобная общая схема $(Sn, Ti)^{4+} + (Cu, Mg, Fe)^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ является, по нашему мнению, главной для вхождения олова в фумарольный гематит. Совместное вхождение олова и меди по схеме $Sn^{4+} + Cu^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ ранее не было известно для гематита, как и вхождение в него меди и сурьмы по схеме $Sb^{5+} + 2Cu^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+}$. Сурьма максимально концентрируется в минералах группы рутила, где её вхождение обеспечивается гетеровалентной обобщенной трипугиитовой (т.е. с участием не только Ti, но и Sn) схемой замещений $Sb^{5+} + Fe^{3+} \rightarrow 2(Ti, Sn)^{4+}$, а также схемой $2Sb^{5+} + Cu^{2+} \rightarrow 3(Ti, Sn)^{4+}$: для рутила только вторая схема является новой, тогда как для касситерита обе схемы замещений ранее не отмечались. Впервые для рутила зафиксирована и обоснована изоморфная схема с участием шестивалентного теллура: $Te^{6+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$.
- 4) Детально описаны минералы кремнезёма в отложениях толбачинских фумарол. Это высокотемпературные безводные фазы (установлены в Арсенатной) – тетрагональный **кристобалит** (α -модификация), моноклинный и ромбический (первая находка для фумарол камчатских вулканов) **тридимит**, а также низкотемпературный рентгеноаморфный **опал** (КТ-разновидность и К-опал). Примечательно, что кварц в изученных фумарольных системах не обнаружен.

- 5) Для фумарольных оксидов зачастую характерны необычные взаимоотношения, как с минералами других химических классов, так и друг с другом. Оксиды в фумарольных камерах нередко являются более поздними чем арсенаты, щелочные сульфаты (члены групп афтиталита и лангбейнита) и хлориды (сильвину, галиту), что нетипично для этих минералов из других геологических обстановок. На гематит эпитактически нарастает целый ряд оксидных минералов. Помимо изоструктурного корунда, установлена эпитакия на гематите фумарольных магнезиоферрита, ганита и купрошпинели. Более того, на гематит ориентированно нарастают все три минерала группы рутила, нередко образуя сагенитовую решётку. Для трипугиита и касситерита это явление ранее не было отмечено. Наиболее разнообразны взаимоотношения гематита и касситерита: в одних случаях эти минералы образуют ритмично-полосчатые агрегаты, вероятно, возникшие в результате совместного роста, в других касситерит формирует в гематите многочисленные ориентированные микровключения, эмульсионную вкрапленность, "запечатанные" корки. Впервые установлены частичные и полные псевдоморфозы касситерита по гематиту.
- 6) Для Al- и Fe³⁺-доминантных эксгальционных шпинелидов в Арсенатной установлены три тренда изменения химического состава во времени: Fe³⁺ → Al, Mg → (Zn, Cu: переход от магнезиальных шпинелидов к цинковым и медным) и наиболее выраженный Zn → Cu²⁺ (для серии медных и цинковых шпинелидов). Для медьсодержащих хромшпинелидов, продуктов газовой-метасоматического преобразования первичных хромшпинелидов в ксенолитах ультраосновных пород, последовательность изменения состава двухвалентных катионов такова: (Mg,Cu) → (Fe²⁺,Cu) → (Zn,Cu).
- 7) Видообразующие компоненты в большинстве оксидных минералов (как по числу видов, так и по массе) фумарол Толбачика – это сидерофильные и/или литофильные элементы: Fe, Mg, Al, Ti, Cr. В то же время, эти оксиды здесь характеризуются халькофильной спецификой состава примесей, что нехарактерно для тех же минералов из других геологических формаций (кроме Zn в шпинелидах): в фумарольных оксидах присутствуют в значительных количествах Cu, Zn, Sn, Sb (иногда концентрация каждого из этих компонентов доходит до видообразующей), Te. Автор установил, что примеси Cu, Sn и Sb являются типоморфными для фумарольных оксидных минералов. Для гематита все три этих элемента являются характерными, для шпинелидов – только Cu из них, для касситерита – Sb, а для рутила – Sn и Sb. Для фумарольного псевдобрукита характерно присутствие Cu и Sn, а из лито- и сидерофильных редких элементов – в небольшом количестве Sc.

- 8) Установлено, что в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатная конкретные температурные зоны содержат определённые оксидные минералы и их химические разновидности. Эксгалиционные оксиды распространены от относительно низкотемпературной зоны безводных сульфатов (250–450 °С) вглубь до наиболее высокотемпературной ангидритовой (650–850 °С) зоны, тогда как корки КТ-опала развиты только в приповерхностной, самой низкотемпературной зоне (< 300 °С). В наиболее высокотемпературных зонах присутствуют лишь гематит и магнезиоферрит, которые не содержат примеси халькофильных элементов. Касситерит является самым высокотемпературным оксидом с видообразующим халькофильным компонентом: он в изобилии развит в обогащенной арсенатами группы аллюодита зоне, переходной от ангидритовой к полиминеральной. Наибольшее разнообразие оксидных минералов и их разновидностей, в т.ч. богатых всеми перечисленными выше халькофильными элементами, наблюдается в промежуточной по температуре полиминеральной зоне (около 400–700 °С). Только здесь концентрируются и богатые титаном и алюминием минералы данного класса, что может указывать на более активное участие этих элементов в газотранспортных процессах, чем считалось ранее. Выявлена общая закономерность изменения состава ведущих и характерных примесных компонентов в оксидах от самой высокотемпературной зоны к более низкотемпературным: Fe + Mg (ангидритовая зона, 650–850 °С) → Fe + Sn (зона минералов группы аллюодита, 500 – 700 °С) → Fe + Cu + Sn + Al + Ti + Si + Zn + Sb + Te (полиминеральная зона, 400 – 700 °С) → Cu + Fe (зона безводных сульфатов, 250–450 °С) → Si (опал) + Fe (зона опализации базальтового шлака, < 300 °С).
- 9) Установлено, что для Fe, Ti, Sn, Sb оксиды являются ведущими минералами-концентраторами в фумарольных системах окислительного типа. Гематит здесь концентрирует большую часть железа. Учитывая широкую распространённость этого минерала в фумаролах Толбачика, можно утверждать, что он является в них и главным концентратором олова (содержит до 9.2 мас. % SnO₂). Титан распределяется между гематитом (до 10.1 мас. % TiO₂), псевдобрукитом (до 54.7 мас. % TiO₂) и минералами группы рутила (максимальное зафиксированное содержание TiO₂, мас. %: 93.6 – рутил, 31.4 – трипугиит, 22.6 – касситерит). Главный собственный минерал олова – касситерит, но и в других минералах группы рутила установлена существенная концентрация олова (макс. сод. SnO₂, мас. %: 59.0 – рутил, 11.7 – трипугиит). В минералах групп псевдобрукита и шпинели содержание олова не превышает 2 мас. % SnO₂. Сурьма концентрируется преимущественно в минералах группы рутила (макс. сод. Sb₂O₅, мас. %: 52.5 – трипугиит, 21.3 – рутил, 9.3 – касситерит) и в гематите (до 2.6 мас. % Sb₂O₅).

Именно в оксидах группы рутила зафиксировано максимальное среди всех минералов фумарол Толбачика содержание сурьмы. Собственных минералов Sb, кроме трипугиита, здесь не найдено.

10) Впервые в отложениях толбачинских фумарол установлены мартит и реликты магнетита в нём. Мартит представлен псевдоморфозами гематита по октаэдрическим кристаллам магнетита и их сросткам в отложениях как палеофумарол Южного фумарольного поля горы 1004, так и активных фумарол Второго конуса СП БТТИ. На срезе в таких агрегатах фиксируются решётчатые структуры, типичные для продуктов высокотемпературного окисления магнетита, а при помощи термомагнитных исследований в них обнаружены реликты этого шпинелида. Находки мартита свидетельствуют об эволюции окислительно-восстановительного режима в ходе минералообразования в толбачинских фумаролах, указывая на повышение окислительного потенциала в эксгальционной минералообразующей системе со временем.

Список литературы

- 1) Балагуров А.М., Бобриков И.А., Машенко М.С., Сангаа Д., Симкин В.Г. Структурный фазовый переход в шпинели CuFe_2O_4 // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 622–629.
- 2) Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (под ред. С.А. Федотова). М.: Наука. 1984. 637 с.
- 3) Борисенко Л.Ф., Серафимова Е.К., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г. Первая находка кристаллической V_2O_5 в продуктах вулканических извержений Камчатки // Доклады АН СССР. 1970. Т. 193. № 3. С. 135–138.
- 4) Боруцкий Б.Е. Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 5. Минеральные виды и метастабильное минералообразование // Новые данные о минералах. 2010. Т. 45. С. 153–166.
- 5) 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.
- 6) Булах М.О. Апобазальтовые газовые метасоматиты и сопряженная с ними эксгальационная минерализация в фумарольных системах окислительного типа (на примере вулкана Толбачик, Камчатка). Дисс... к.г.-м.н. М.: МГУ. 2023. 382 с.
- 7) Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Назарова М.А. Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 1. Процессы и продукты преобразования оливина // Записки РМО. 2023а. Т. 152. № 3. С. 1–35.
- 8) Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Назарова М.А. Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 2. Газовые метасоматиты // Записки РМО, 2023б. (в печати)
- 9) Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Людвигит и юаньфулит из фумарольных эксгальаций вулкана Толбачик (Камчатка) // Записки РМО. 2021. Т. 150. № 6. С. 67–87.
- 10) Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С., Чуканов Н.В. Минералы надгруппы пирохлора из несльфидной эндогенной ассоциации Pb-Zn-Sb-As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // Записки РМО. 2017. № 4. С. 65–78.
- 11) Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгальаций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // Записки ВМО. 1993. № 4. С. 68–76.

- 12) 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.
- 13) Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно–эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.
- 14) Вергасова Л.П., Филатов С.К., Москалева С.В., Назарова М.А., Шаблинский А.П. Постэруптивная деятельность Третьего конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка, 1975–1976 гг.) // Вулканология и сейсмология. 2022. № 3. С. 12–27.
- 15) Евдокимов А.Н., Багдасаров Э.А. Ассоциация и последовательность образования окислов хрома, титана и железа в кимберлитах и пикритовых порфиритах Куонамского района (Якутия) // Записки ВМО. 1981. № 2. С. 204–212.
- 16) Зеленский М.Е. Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпературных фумарол на вулкане Мутновский (Камчатка). Дисс... канд. геол.-минер. наук. Новосибирск: ОИГГМ. 2003. 119 с.
- 17) Иванова Ю.А., Власов Е.А. Рутил калишпат-кварцевых жил верховья р. Двойная, Западная Чукотка // Новые данные о минералах. 2018. Т. 52. № 2. С. 40–42.
- 18) Кажева О.Н., Зубкова Н.В., Шефер К., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Бритвин С.Н., Пушаровский Д.Ю. Группа псевдобрукита: кристаллохимические особенности железистого аналога армоколита // Доклады РАН. Науки о Земле. 2021. Т. 497. № 2. С. 145–50.
- 19) 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.
- 20) Кошлякова Н.Н. Кристаллохимия и особенности минералогии эксгаляционных арсенатов и ванадатов. Дисс... к.г.-м.н. М.: МГУ. 2019. 315 с.
- 21) Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Зубкова Н.В., Агаханов А.А., Турчкова А.Г., Карташов П.М., Сидоров Е.Г., Пушаровский Д.Ю. Новый твердый раствор со структурой граната: изоморфный ряд берцелиит–шеферит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик, Камчатка // Записки РМО. 2020. Т. 149. № 6. С. 69–84.
- 22) Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 2. Продукты современной фумарольной деятельности на активных вулканах Толбачик (Россия) и Вулкано (Италия). Записки РМО. 2017. Т. 146. № 1. С. 15–28.

- 23) Меняйлов И.А., Никитина А.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука. 1980. 235 с.
- 24) Мец О.Ф., Полежаева Л.И., Богданова А.Н. Армолоклит из микроклино–плагиоклазовых пегматитов на Кольском полуострове // Записки ВМО. 1985. № 4. С. 444–454.
- 25) Минералы. Справочник. Том 2. Выпуск 2. Простые окислы (под ред. Ф.В. Чухрова и Э.М. Бонштедт-Куплетской). М.: Наука. 1965. 342 с.
- 26) Минералы. Справочник. Том 2. Выпуск 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроокислы (под ред. Ф.В. Чухрова и Э.М. Бонштедт-Куплетской). М.: Наука. 1967. 341 с.
- 27) Мурашко М.Н., Пеков И.В., Кривовичев С.В., Чернятьева А.П., Япаскурт В.О., Задов А.Е., Зеленский М.Е. Стеклит $KAl(SO_4)_2$: находка на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия), установление статуса минерального вида и кристаллическая структура // Записки РМО. 2012. № 4. С. 36–44.
- 28) Набоко С.И. Вулканические эксгальции и продукты их реакций. Труды Лаборатории Вулканологии. 1959. Т. 16. 300 с.
- 29) Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука. 1983. 164 с.
- 30) Набоко С.И., Главатских С.Ф. Реликты постэруптивной активности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка // Вулканология и сейсмология. 1992. № 5–6. С. 66–86.
- 31) Назаров М.А., Демидова С.И., Аносова М.О., Костицын Ю.А., Нгафлос Т., Брандштеттер Ф. Самородный кремний и силициды железа в лунном метеорите Dhofar 280 // Петрология. 2012. Т. 20. № 6. С. 560–573.
- 32) Округин В.М., Малик Н.А., Москалева С.В., Плутахина Е.Ю., Чубаров М.В., Козлов В.В. Новые данные о минералах в продуктах фумарольной деятельности Авачинского вулкана (2013–2014 гг.) // Материалы ежегодной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский. 2015. С. 253–260.
- 33) Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г. Пирофанит, манганоильменит и Mn–армолоклит из гипербазитовых массивов Камчатки // Записки ВМО. 1999. № 6. С. 68–73.
- 34) Пеков И.В., Ханин Д.А., Япаскурт В.О., Пакунова А.В., Екименкова И.А. Минералы ряда бёдантит – сегнитит из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения, Средний Урал: вариации химического состава, поведение примесей, сурьмяные разновидности // Записки РМО. 2015. Т. 144. № 3. С. 89–105.

- 35) Пеков И.В., Аникин Л.П., Чуканов Н.В., Белаковский Д.И., Япаскурт В.О., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н., Зубкова Н.В. Дельталюмит – новая природная модификация глинозема со шпинелеподобной структурой // Записки РМО. 2019. Т. 148. № 5. С. 45–58.
- 36) Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникам // Геология и геофизика. 2020а. Т. 61. № 5–6. С. 826–843.
- 37) Пеков И.В., Зубкова Н.В., Япаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г., Пушаровский Д.Ю. Полиморфизм и изоморфные замещения в природной системе $Cu_3(T^{5+}O_4)_2$, где $T = As, V, P$ // Записки РМО. 2020б. Т. 149. № 1. С. 108–130.
- 38) Попова В.И., Попов В.А., Рудашевский Н.С., Главатских С.Ф., Поляков В.О., Бушмакин А.Ф. Набокоит $Cu_7FeO_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ и атласовит $Cu_6Fe^{3+}Bi^{3+}O_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ – новые минералы вулканических эксгальций // Записки ВМО. 1987. Т. 116. № 6. С. 92–100.
- 39) Попова В.И., Попов В.А. Кристалломорфология некоторых эксгальционных минералов Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Уральский минералогический сборник № 5. Миасс: ИМин УрО РАН. 1995. С. 235–245.
- 40) Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Суворова Л.Ф., Бараш И.Г., Карманов Н.С. V-Cr-Nb-W-содержащий рутил из метаморфических пород Слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Записки РМО. 2016. Т. 145. № 4. С. 60–79.
- 41) Знаменский В.С., Коржинский М.А., Штейнберг Г.С., Ткаченко С.И., Якушев А.И., Лапутина И.П., Брызгалов И.А., Самоин Н.Д., Магазина Л.О., Кузьмина О.В., Органова Н.И., Рассулов В.А., Чаплыгин И.В. Рениит, ReS_2 – природный дисульфид рения из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Записки РМО. 2005. Т. 134. № 5. С. 32–391.
- 42) Розова Е.В., Францессон Е.В., Ботова М.М., Пантелеев В.В., Филиппова Л.П. Самородное железо и сложные окислы железа, титана и марганца в кимберлитах // Доклады АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 456–461.
- 43) Румянцева Е.В., Лапшин С.Г. Минералогия и геохимия щелочно-амфиболовых пропицитов и хром-ванадиевых слюдитов Онежского прогиба // Использование новых достижений геолого-минералогических исследований в изучении складчатых областей. Л.: ВСЕГЕИ. 1986. С. 52–64.
- 44) Савельев Д.П. О продолжении трещинного Толбачинского извержения в феврале-марте 2013 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. Современные геологические процессы. 2013. Т. 1. № 21. С. 7–8.

- 45) Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. 2019. Т. 53. № 3. С. 60–70.
- 46) 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 фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // Записки РМО. 2020. Т. 149. № 2. С. 22–41.
- 47) Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Минералы группы гематита в фумарольных отложениях вулкана Толбачик (Камчатка, Россия): новые данные // XIII Съезд Российского минералогического общества: “Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы развития минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья” и Фёдоровская сессия. СПб: ЛЕМА. 2021а. Т. 2. С. 219–220.
- 48) Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Цинкит из отложений фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка // Сборник тезисов докладов Геологического Международного Студенческого Саммита. СПб.: ВВМ. 2021б. С. 83–86.
- 49) Сандалов Ф.Д., Щипалкина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Крестобалит и тридимит из отложений фумаролы Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. 2021в. № 2. С. 87–96.
- 50) Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Жегунов П.С. Медные, цинковые и Sn-содержащие оксиды группы шпинели в отложениях палеофумарол Южного поля горы 1004 (вулканический комплекс Толбачик, Камчатка) // Сборник тезисов XI Российской молодежной научно-практической Школы «Новое в познании процессов рудообразования». М.: ИГЕМ РАН. 2022. С. 230–233.
- 51) Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Ксенофонтов Д.А., Жегунов П.С. Псевдобрукит из активных фумарол вулканического массива Толбачик (Камчатка). Состав и типохимизм минералов группы псевдобрукита // Записки РМО. 2023а. Т. 152. № 2. С. 31–59.
- 52) Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Латышев А.В., Жегунов П.С. Эксгаляционный гематит из фумарол вулкана Толбачик (Камчатка): типохимизм, морфогенетические особенности и взаимоотношения с другими минералами // Записки РМО. 2023б. Т. 152. № 4. С. 16–46.
- 53) Серафимова Е.К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М.: Наука. 1979. 168 с.

- 54) Серафимова Е.К., Пономарев В.В., Игнатович Ю.А., Перетолчина Н.Н. Минералогия возгонов Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения // Бюллетень вулканологических станций. 1979. № 56. С. 162–179.
- 55) Серафимова Е.К., Ананьев В.В. Оловосодержащий гематит горы 1004 (Толбачинский дол, Камчатка) // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Часть 1. Владивосток. 1992. С. 115–121.
- 56) 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.
- 57) Синяков В.И. О колломорфных агрегатах цинкита, образовавшихся из газовой фазы // Записки Российского минералогического общества. 1957. Ч. 86. Вып. 4. С. 511–514.
- 58) Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука. 1974. 264 с.
- 59) Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2005. 307 с.
- 60) Соколова Е.В., Егоров–Тисменко Ю.К., Нишанбаев Т.П. Кристаллическая структура армолколита // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. 1991. № 3. С. 82–86.
- 61) Спиридонов Э.М., Бакшеев И.А., Середкин М.В., Куруленко Р.С., Прокофьев В.Ю., Устинов В.И., Прибавкин С.В., Филимонов С.В. Гумбеитовая формация Урала. М.: МГУ. 1997. 97 с.
- 62) Спиридонов Э.М., Семиколенных Е.С., Лысенко В.И., Филимонов С.В., Коротаева Н.Н., Кривицкая Н.Н. Армолколитсодержащие островодужные плагиолерцолиты и оливковые габбро–норит–долериты района Балаклавы, Крым // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. 2019. № 3. С. 51–60.
- 63) Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. (ТТИ-50) (под ред. Е.И. Гордеева). Новосибирск: СО РАН. 2017. 421 с.
- 64) Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Издательство МГУ. 1974. 364 с.
- 65) Турчкова А.Г., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н. Марганцевая минерализация в фумарольных эксгаляциях вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // Минеральное разнообразие: исследование и сохранение. 2018. № 9. С. 31–35.
- 66) 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.

- 67) Филатов С.К., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П. "Рождение" новой кристаллохимии на вулкане. Вулканология и сейсмология. 2018. № 6. С. 32–41.
- 68) Филимонова Л.Г., Трубкин, Н.В. Микро-и наночастицы цинкита и самородного цинка из рассеянной минерализации метасоматитов Дукатского рудного поля // Геология рудных месторождений. 2008. Вып. 50. № 2. С. 153–163.
- 69) Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Легкова Г.В., Егорова Л.Н. Армоколлит – первая находка в СССР // Минералогический журнал. 1980. Т. 2. № 5. С. 28–36.
- 70) Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Армоколлит и ассоциирующие с ним рудные минералы из трахибазальтов Припятского вала // Минералогический журнал. 1982. Т. 4. № 5. С. 87–94.
- 71) Чаплыгин И.В. Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый. Дисс. ... канд. г.-м. н. М.: ИГЕМ РАН. 2009. 186 с.
- 72) Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф., Вилисов В.А., Крецер Ю.Л., Макагонов Е.П., Нишанбаев Т.П., Рочев А.В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение одиннадцатое) // Уральский минералогический сборник. 1998. № 8. С. 3–17.
- 73) Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука. 1991. 152 с.
- 74) Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А. и др. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов на вулкане Кудрявый, Итуруп, Курилы // Геохимия. 2000. № 5. С. 485–501.
- 75) Щипалкина Н.В. Силикаты эксгальционного происхождения и их синтетические аналоги: химический состав, кристаллохимия, генетические особенности. Дисс... к.х.н. М.: МГУ. 2020. 278 с.
- 76) Abdalla H.M., Matsueda H., Obeid M.A., Takahashi R. Chemistry of cassiterite in rare metal granitoids and the associated rocks in the Eastern Desert, Egypt. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2008. Vol. 103. N 5. P. 318–326.
- 77) Africano F., Bernard A. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan. Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2000. Vol. 97. P. 475–495.
- 78) Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. Earth, Planets and Space. 2002. Vol. 54. P. 275–286.
- 79) Almqvist B.S., Björk A., Mattsson H.B., Hedlund D., Gunnarsson K., Malehmir A., Högdahl K., Ba äckström E., Marsden P. Magnetic characterization of magnetite and hematite from

- the Blötberget apatite–iron oxide deposits (Bergslagen), south-central Sweden. *Canad. J. E. Sci.* 2019. Vol. 56. N 9. P. 948–957.
- 80) Ayub I., Berry F.J., Bilsborrow R.L., Helgason Ö., Mercader R.C., Moore E.A., Stewart S.J., Wynn P. G. Influence of Zinc Doping on the Structural and Magnetic Properties of α -Fe₂O₃. *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 156. N 2. P. 408–414.
- 81) Aguilera F., Layana S., Rodríguez-Díaz A. et al. Hydrothermal alteration, fumarolic deposits and fluids from Lastarria Volcanic Complex: A multidisciplinary study. *Andean Geology.* 2016. Vol. 43. N 2. P. 166–196.
- 82) Allen A.G., Baxter P.J., Ottley C.J. Gas and particle emissions from Soufrière Hills Volcano, Montserrat, West Indies: characterization and health hazard assessment. *Bulletin of Volcanology.* 2000. Vol. 62. N 1. P. 8–19.
- 83) Annamalai A., Sandstrom R., Gracia-Espino E., Boulanger N., Boily J. F., Mühlbacher I., Shchukarev A., Wågberg, T. Influence of Sb⁵⁺ as a double donor on hematite (Fe³⁺) photoanodes for surface-enhanced photoelectrochemical water oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2018. Vol. 10. N 19. P. 16467–16473.
- 84) Anderson A.T., Bunch T.E, Cameron E.N., Haggerty S.E., Boyd F.R., Finger L.W., James O.B., Keil K., Prinz M., Ramdohr P., El Goresy A. Armalcolite, a new mineral from the Apollo 11 samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1970. Vol. 34. P. 55–63.
- 85) Back M.E., Grice J.D., Gault R.A., Criddle A.J., Mandarino J.A. Walfordite, a new tellurite species from the Wendy open pit, El Indio-Tambo mining property, Chile. *Canadian Mineralogist.* 1999. Vol. 37. N 5. P. 1261–1268.
- 86) Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T.L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D’Orazio L. Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): a mineralogical review. *Minerals.* 2019. Vol. 9. N 12. Paper 730.
- 87) Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P. et al. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology.* London: InTech Open Access Publishers. 2016. P. 267–322.
- 88) Barkov A.Y., Martin R.F., Shi L., LeBarge W., Fedortchouk Y. Oscillatory zoning in stanniferous hematite and associated W- and Bi-rich minerals from Canadian creek, Yukon, Canada. *Canadian Mineralogist.* 2008. Vol. 46. N 1. P. 59–72.
- 89) Berlepsch P., Armbuster T., Brugger J., Criddle A.J., Graeser S. Tripuhyite, FeSbO₄, revisited. *Miner. Mag.* 2003. Vol. 67. P. 31–46.
- 90) Bernhardt H.-J., Schmetzer K., Medenbach O. Berdesinskiite, V₂TiO₅, a new mineral from Kenya and additional data for schreyerite, V₂Ti₃O₉. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte.* 1983. H. 3. P. 110–118.

- 91) Biagioni C., Pasero M. The systematics of the spinel-type minerals: An overview. *American Mineralogist*. 2014. Vol. 99. P. 1254–1264.
- 92) Berry F.J., Greaves C., McManus J.G., Mortimer M., Oates G. The structural characterization of tin- and Titanium-doped α -Fe₂O₃ prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. Vol. 130. N 2. P. 272–276.
- 93) Berry F.J., Greaves C., Helgason Ö., McManus J., Palmer H.M., Williams R.T. Structural and magnetic properties of Sn-, Ti-, and Mg-substituted α -Fe₂O₃: A study by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 151. N 2. P. 157–162.
- 94) Bindi L., Cipriani, C. The crystal structure of winstanleyite, TiTe₃O₈, from the Grand Central mine, Tombstone, Arizona. *Canadian Mineralogist*. 2003. Vol. 41. N 6. P. 1469–1473.
- 95) Bosi F., Biagioni C., Pasero, M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy*. 2019. Vol. 31. N 1. P. 183–192.
- 96) Bindu K., Chowdhury P., Ajith K.M., Nagaraja H.S. Structural and magnetic studies of tin doped α -Fe₂O₃ (α -Sn_xFe_{2-x}O₃) nanoparticles prepared by microwave assisted synthesis. *AIP Conference Proceedings*. 2016. Vol. 1728. Issue 1. Paper 020276.
- 97) Bishop R.A. Mineralogical study of volcanic sublimates from Halema'uma'u Crater, Kilauea Volcano. HSGC Report Number 11–20. 2011. P. 14–19.
- 98) Bowles J. F. Definition and range of composition of naturally occurring minerals with the pseudobrookite structure. *Am. Mineral*. 1988. Vol. 73. P. 1377–1383.
- 99) Brett R., Gooley R.C., Dowty E., Prinz M., Keil K. Oxide minerals in lithic fragments from Luna 20 fines. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1973. Vol. 37. N 4. P. 761–773.
- 100) Brigatti M.F., Contini S., Capredi S., Poppi L. Crystal chemistry and cation ordering in pseudobrookite and armalcolite from Spanish lamproites. *European Journal of Mineralogy*. 1993. Vol. 5. P. 73–84.
- 101) Bril H., Zainoun K., Puziewicz J., Courtin-Nomade A., Vanaecker M., Bollinger J.C. Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: an example from Swietochłowice, Upper Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist*. 2008. Vol. 46. N 5. P. 1235–1248.
- 102) Britvin S.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Göttlicher J., Krivovichev S.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Polyoxometalate chemistry at volcanoes: discovery of a novel class of polyoxocuprate nanoclusters in fumarolic minerals. *Scientific reports*. 2020. Vol. 10. N 1. Paper 6345.
- 103) Buchholz T.W., Falster A.U., Simmons W.B. Pseudobrookite from the Nine Mile Pluton, Marathon County, Wisconsin: an Occurrence from a Plutonic Environment. *Can. Mineral*. 2016. Vol. 54. N 4. P. 935–944.

- 104) Cabella R., Basso R., Lucchetti G., Marescotti P., Martinelli A., Nayak V.K. Squawcreekite-rutile solid solution from the Kajlidongri mine (India). *European Journal of Mineralogy*. 2003. Vol. 15. P. 427—433.
- 105) Cameron E.N. Opaque minerals in lunar samples. *Science*. 1970. Vol. 167. N 3918. P. 623–625.
- 106) Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C.M., Russo M. *Vulcano: Tre Secoli di Mineralogia*. Associazione Micro-mineralogica Italiana, Cremona. 2011. P. 344.
- 107) Carocci E., Marignac C., Cathelineau M., Truche L., Lecomte A., Pinto F. Rutile from Panasqueira (Central Portugal): an excellent pathfinder for wolframite deposition. *Minerals*. 2019. Vol 9. N 1. Paper 9.
- 108) Castro A., Rasines I., Turrillas, X.M. Synthesis, X-ray diffraction study, and ionic conductivity of new AB₂O₆ pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*. 1989. Vol. 80. N 2. P. 227–234.
- 109) Cawthorn R.G., Biggar G.M. Crystallization of titaniferous chromite, magnesian ilmenite and armalcolite in tholeiitic suites in the Karoo Igneous Province. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1993. Vol. 114. N 2. P. 221–235.
- 110) Černý P.; Goad B.E., Hawthorne F.C., Chapman R. Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, Southeastern Manitoba. *American Mineralogist*. 1986. Vol. 71. P. 501–517.
- 111) Černý P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E. Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *American Mineralogist*. 1999. Vol. 84. N 5–6. P. 754–763.
- 112) Černý P., Chapman R., Masau M. Two-stage exsolution of a titanian (Sc,Fe³⁺)(Nb,Ta)O₄ phase in niobian rutile from Southern Norway. *Canadian Mineralogist*. 2000. Vol. 38. P. 907–913.
- 113) Chukanov N.V. *Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library*. Dordrecht: Sprin. Verlag. 2014. 1733 p.
- 114) Contini S., Venturelli G., Toscani L. Cr–Zr–armalcolite-bearing lamproites of Cancarix, SE Spain. *Mineralogical Magazine*. 1993. Vol. 57. P. 203–216.
- 115) Cooley R.F., Reed J. S. Equilibrium cation distribution in NiAl₂O₄, Cu Al₂O₄, and Zn Al₂O₄ spinels. *Journal of the American Ceramic Society*. 1972. Vol. 55. N 8. P. 395–398.
- 116) Crosnier M.P., Delarue E., Choisnet J., fourquet J.L. Li⁺/H⁺ Exchange on Li₂TiTeO₆. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1992. Vol. 29. P. 321–332.
- 117) Damby D.E., Llewellyn E.W., Horwell C.J. et al. The α–β phase transition in volcanic cristobalite. *Journal of Applied Crystallography*. 2014. Vol. 47. N 4. P. 1205–1215.

- 118) De Hoog J.C.M., Van Bergen M.J., Jacobs M.H.G. Vapour-phase crystallisation of silica from SiF₄-bearing volcanic gases. *Annales Geophysicae*. 2005. Vol. 48. N 4–5. P. 775–785.
- 119) Druc A.C., Borhan A.I., Nedelcu G.G., Leontie L., Iordan A.R., Palamaru M.N. Structure-dielectric properties relationships in copper-substituted magnesium ferrites. *Materials Research Bulletin*. 2013. Vol. 48. N 11. P. 4647–4654.
- 120) Dunn P.J., Peacor D.R., Criddle A.J., Stanley C.J. Filipstadite, a new Mn-Fe³⁺-Sb derivative of spinel, from Långban, Sweden. *American Mineralogist*. 1988. Vol. 73. N 3–4. P. 413–419.
- 121) Dunlop D.J., Özdemir Ö. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge University Press. 1997. P. 45–82.
- 122) El Goresy A., Chao E.C.T. Identification and significance of armalcolite in the Reis glass. *Earth Planet. Scientific Letters*. 1976. Vol. 30. P. 200–208.
- 123) Estifanos B., Ståhl K., Andreasson P.G., Bylund G., Johansson L. A mineralogical and structural study of red corundum, Al_{1.98}Cr_{0.02}O₃, from Froland, Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*. 1997. Vol. 77. P. 119–122.
- 124) Fabrichny B.P., Lamykin E.V., Babeshkin A.M., Nesmeyanov A.N. Study of the Morin transition in hematite (α-Fe₂O₃) with tin impurities by the Mössbauer effect on ¹¹⁹Sn and ⁵⁷Fe. *Solid State Communications*. 1972. Vol. 11. P. 343–348.
- 125) Foit F.F., Hooper R.L., Rosenberg, P.E. An unusual pyroxene, melilite, and iron oxide mineral assemblage in a coal-fire buchite from Buffalo, Wyoming. *American Mineralogist*. 1987. Vol. 72. N 1–2. P. 137–147.
- 126) Fregola R.A., Bosi F., Skogby H., Hålenius U. Cation ordering over short-range and long-range scales in the MgAl₂O₄-CuAl₂O₄ series. *American Mineralogist*. 2012. Vol. 97. N 11–12. P. 1821–1827.
- 127) Friel J.J., Harker R.I., Ulmer G.C. Armalcolite stability as a function of pressure and oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1977. Vol. 41. P. 403–410.
- 128) Fries Jr. C., Schaller W.T., Glass J.J. Bixbyite and pseudobrookite from the tin-bearing rhyolite of the Black Range, New Mexico. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1942. Vol. 27. N 4. P. 305–322.
- 129) Frondel C. *The System of Mineralogy: Silica Minerals*. 7th ed. New York: Wiley. 1962. 334 p.
- 130) Frondel C. Scandium-rich minerals from rhyolite in the Thomas range, Utah. *American Mineralogist* 1970. Vol. 55. P. 1058–1060.
- 131) Frondel C., *The Minerals of Franklin and Sterling Hill. A Checklist*. Wiley Interscience, New York. 1972. 94 p.

- 132) Fujimaki H., Matsu-Ura M., Aoki K., Sunagawa I. Ferropseudobrookite silica mineral–albite–chondrule in the ALH-7701 5 chondrite (L3). *Memoirs of the NIPR Special Issue*. 1981. Vol. 20. P.119–123.
- 133) Gaudon M., Pailhé N., Majimel J., Wattiaux A., Abel J., Demourgues A. Influence of Sn⁴⁺ and Sn⁴⁺/Mg²⁺ doping on structural features and visible absorption properties of α -Fe₂O₃ hematite. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010. Vol. 183. N 9. P. 2101–2109.
- 134) Garavelli A., Mitolo D., Pinto D., Vurro F. Lucabindiite, (K, NH₄)As₄O₆(Cl, Br), a new fumarole mineral from the “La Fossa” crater at Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *American Mineralogist*. 2013. Vol. 98. N 2–3. P. 470–477.
- 135) Gennari F.C., Andrade Gamboa J.J., Pasquevich D.M. Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid–state reaction. *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. N 6. P. 1563–1569.
- 136) Gehring A.U., Fischer H., Louvel M., Kunze K., Weidler P.G. High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study. *Geophysical Journal International*. 2009. Vol. 179. N 3. P. 1361–1371.
- 137) Graetsch H., Flörke O.W. X-ray powder diffraction patterns and phase relationship of tridymite modifications. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1991. Vol. 195. N 1–4. P. 31–48.
- 138) Graetsch H.A. Modulated crystal structure of incommensurate low tridymite. *Acta Crystallographica*. 2009. Vol. 65. N 5. P. 543–550.
- 139) Gregoire M., Lorand J.P., O’Reilly S.Y., Cottin J.Y. Armalcolite–bearing, Ti–rich metasomatic assemblages in harzburgitic xenoliths from the Kerguelen Islands: Implications for the oceanic mantle budget of high–field strength elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64. P. 673–694.
- 140) Haggerty S.E. Armalcolite and genetically associated opaque minerals in the lunar samples. *Proceedings of the Fourth Lunar Science Conference*. 1973. P. 777–797.
- 141) Haggerty S.E. The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. *Physics and Chemistry of the Earth*. 1975. Vol. 9. P. 295–307.
- 142) Haggerty S. E. The mineral chemistry of new titanates from the Jagersfontein kimberlite, South Africa: Implication for metasomatism in upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1983. Vol. 47. P. 1833–1854.
- 143) Haggerty S.E. Oxide Textures – A Mini-Atlas. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Ed. by D.H. Lindsley. *Reviews in Mineralogy*. Vol. 25. De Gruyter. 1991. P. 129–220.

- 144) Hiraga R., Gomes O.D.F.M., Neumann R. Maghemite in Brazilian Iron Ores: Quantification of the Magnetite-Maghemite Isomorphic Series by X-ray Diffraction and the Rietveld Method, and Confirmation by Independent Methods. *Minerals*. 2021. Vol. 11. N 4. Paper 346.
- 145) Holtstam D., Nysten P., Gatedal, K. Parageneses and compositional variations of Sb oxyminerals from Långban-type deposits in Värmland, Sweden. *Mineralogical Magazine*. 1998. Vol. 62. N 3. P. 395–407.
- 146) Holtstam D., Larsson A. K. Tegengrenite, a new, rhombohedral spinel-related Sb mineral from the Jakobsberg Fe-Mn deposit, Värmland, Sweden. *American Mineralogist*. 2000. Vol. 85. N 9. 1315–1320.
- 147) Harlaux M. Tungsten and Rare-Metal (Nb, Ta, Sn) Hydrothermal Metallogenic Systems in the Late Variscan Orogenic Context: Example of the French Massif Central. Ph.D. Thesis, Lorraine University, Lorraine, France. 2016. P. 576.
- 148) Hayob J.L., Essene E.J. Armalcolite in crustal paragneiss xenoliths, central Mexico. *American Mineralogist*. 1995. Vol. 80. N 7–8. P. 810–822.
- 149) Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V. Silica: Physical behavior, geochemistry, and materials applications. Walter de Gruyter GmbH and Co KG. 2018. Vol. 29. 626 p.
- 150) Hirata T. Oxygen position, octahedral distortion, and bond-valence parameter from bond lengths in $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ ($0 < x < 1$). *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. N 12. P. 3205–3207.
- 151) Hirose T., Kihara K., Okuno M. et al. X-ray, DTA and Raman studies of monoclinic tridymite and its higher temperature orthorhombic modification with varying temperature. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2005. Vol. 100. N 2. P. 55–69.
- 152) Horwell C.J., Williamson B.J., Llewellyn E.W. et al. The nature and formation of cristobalite at the Soufrière Hills volcano, Montserrat: implications for the petrology and stability of silicic lava domes. *Bulletin of Volcanology*. 2013. Vol. 75. N 3. P. 696.
- 153) Hughes J.M., Finger L.W. The crystal chemistry of shcherbinaite, naturally occurring V_2O_5 . *American Mineralogist*. 1983. Vol. 68. N 11–12. P. 1220–1222.
- 154) Hussak E., Prior G.T. On tripuhyite, a new antimonate of iron, from Tripuhy, Brazil. *Mineralogical Magazine*. 1897. Vol. 11. N 53. P. 302–303.
- 155) Inostroza M., Aguilera F., Menzies A., Layana S., González C., Ureta G., Sepúlveda J., Scheller S., Böehm S., Barraza M., Tagle R., Patzschke M. Deposition of metals and metalloids in the fumarolic fields of Guallatiri and Lastarria volcanoes, northern Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2020. Vol. 393. Paper106803.

- 156) Ito J. Synthesis of scandium pseudobrookite, Sc_2TiO_5 . *American Mineralogist*. 1971. Vol. 56. P. 1105–1108.
- 157) Jackson J.C., Horton Jr. J.W., Chou I., Belkin H.E. Monoclinic tridymite in clast-rich impact melt rock from the Chesapeake Bay impact structure. *American Mineralogist*. 2011. Vol. 96. N 1. P. 81–88.
- 158) Jensen A. The distribution of Cu across three basaltic lava flows from the Faeroe Islands *Bulletin of the Geological Society of Denmark*. 1982. Vol. 31. P. 1–10.
- 159) Jensen A. Cupriferous pseudobrookite in a Tertiary basalt from the Faeroe Islands. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*. 1985. Vol. 34. N 3–4. P. 87–95.
- 160) Jones J.B., Segnit E.R. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*. 1971. Vol. 18. N 1. P. 5768.
- 161) 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. Vol. 31. N 6. P. 511–517.
- 162) Khoury H.N., Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin Y.V., Kozmenko O.A., Goryainov S.V., Clark I.D. Intermediate members of the lime-monteponite solid solutions ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, $x = 0.36\text{--}0.55$): Discovery in natural occurrence. *American Mineralogist*. 2016. Vol. 101. N 1. P. 146–160.
- 163) Kleck W.D. Cavity minerals at summit rock, Oregon. *American Mineralogist*. 1970. Vol. 55. P. 1396–1404.
- 164) Koch A. XXII. Neue Minerale aus dem Andesit des Aranyer Berges in Siebenbürgen. *Mineralogische und petrographische Mitteilungen*. 1878. N 1. P. 331–361.
- 165) Konnert J.H., Appleman D.E. The crystal structure of low tridymite. *Acta Crystallographica*. 1978. B34. N 2. P. 391–403.
- 166) Krenner J.A. Schafarzikit, ein neues mineral. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1921. Vol. 56. P. 198–200.
- 167) Lambert J.C., Eysel W. № 33-0448. *Mineralogical-Petrograph. Institute, Universität Heidelberg, Germany. ICDD Grant-in-Aid*, 1980.
- 168) Lanteigne S., Schindler M., McDonald A.M., Skeries K., Abdu Y., Mantha N.M., Murayama M., Hawthorne F.C., Hochella M.F.Jr. Mineralogy and weathering of smelter-derived spherical particles in soils: Implications for the mobility of Ni and Cu in the surficial environment. *Water Air Soil Pollution*. 2012. Vol. 223. P. 3619–3641.
- 169) Larregola S.A., Alonso J.A., Algueró M., Jiménez R., Suard E., Porcher F., Pedregosa J. C. Effect of the Pb^{2+} lone electron pair in the structure and properties of the double perovskites

- $\text{Pb}_2\text{Sc}(\text{Ti}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_6$ and $\text{Pb}_2\text{Sc}(\text{Sc}_{0.33}\text{Te}_{0.66})\text{O}_6$: relaxor state due to intrinsic partial disorder. *Dalton Transactions*. 2010. Vol. 39. N 21. P. 5159–5165.
- 170) Le Nestour A., Gaudon M., Villeneuve G., Andriessen R. and Demourgues A. Steric and electronic effects relating to the Cu^{2+} Jahn-Teller distortion in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels. *Inorganic Chemistry*. 2007. Vol. 46. P. 2645–2658.
- 171) Leverett P., Reynolds J.K., Roper A.J., Williams P.A. Tripuhyite and schafarzikite: two of the ultimate sinks for antimony in the natural environment. *Mineralogical Magazine*. 2012. Vol. 76. P. 891–902.
- 172) Lindsley D.H. Experimental studies of oxide minerals. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Ed. by D.H. Lindsley. *Reviews in Mineralogy*. Vol. 25. De Gruyter. 1991. P.69–106.
- 173) Ling Y., Wang G., Wheeler D.A., Zhang J.Z., Li Y. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *Nano letters*. 2011. Vol. 11. N 5. P. 2119–2125.
- 174) Liu, J., Liang, C., Zhang, H., Tian, Z., & Zhang, S. General strategy for doping impurities (Ge, Si, Mn, Sn, Ti) in hematite nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116. N 8. P. 4986-4992.
- 175) Lorand J.P., Cottin J.Y. Ilménite et pseudobrookite (kennedyite) magnésiennes dans les cumulats ultrabasiques de l'intrusion stratifiée occidentale de Laouni, Hoggar méridional (Algérie). *Bulletin de minéralogie*. 1987. Vol. 110. N 4. P. 373–378.
- 176) Lufkin J.L. Oxide minerals in miarolitic rhyolite, Black Range, New Mexico. *American Mineralogist*. 1976. Vol. 61. N 5–6. P. 425–430.
- 177) Lufkin J.L. Chemistry and mineralogy of wood-tin, Black Range, New Mexico. *American Mineralogist*. 1977. Vol. 62. N 1–2. P. 100–106.
- 178) Marinca T.F., Chicinaş I., Isnard O. Influence of the heat treatment conditions on the formation of CuFe_2O_4 from mechanical milled precursors oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 110. N 1. P. 301–307.
- 179) Martinelli A., Ferretti M., Basso R., Cabella R., Lucchetti G. Solid state solubility between SnO_2 and $(\text{FeSb})\text{O}_4$ at high temperature. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2006. Vol. 221. N 11. P. 716–721.
- 180) Meagher E.P., Lager G.A. Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *Canadian Mineralogist*. 1979. Vol. 17. P. 77–85.
- 181) Meinhold G. Rutile and its applications in Earth sciences. *Earth-Science Reviews*. 2010. Vol. 102. P. 1–28.

- 182) Mills S.J., Etschmann B., Kampf A.R., Poirier G., Newville M. Sb⁵⁺ and Sb³⁺ substitution in segnitite: a new sink for As and Sb in the environment and implications for acid mine drainage. *American Mineralogist*. 2014. Vol. 99. P. 1355–1359.
- 183) Mücke A., Cabral A.R. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Geochemistry*. 2005. Vol. 65. N 3. P. 271–278.
- 184) Nickel E.H. The new mineral cuprospinel (CuFe₂O₄) and other spinels from an oxidized ore dump at Baie Verte, Newfoundland. *Canadian Mineralogist*. 1973. Vol. 11. P. 1003–1007.
- 185) Nowinska K. Mineralogical and chemical characteristics of slags from the pyrometallurgical extraction of zinc and lead. *Minerals*. 2020. Vol. 10. N 4. Paper 371.
- 186) O'Neill H.S.C., James M., Dollase W.A., Redfern S.A. Temperature dependence of the cation distribution in CuAl₂O₄ spinel. *European Journal of Mineralogy*. 2005. Vol. 17. N 4. P. 581–586.
- 187) Padurov N.N. Miscibility in the system rutile-cassiterite. *Naturwissenschaften*. 1956. Vol. 43. N 17. P. 395–396.
- 188) Papike J.J., Keith T.E., Spilde, M.N. et al. Geochemistry and mineralogy of fumarolic deposits, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska: Bulk chemical and mineralogical evolution of dacite-rich protolith. *American Mineralogist*. 1991. Vol. 76. N 9–10. P. 1662–1673.
- 189) Parodi G.C., Della Ventura G., Lorand J.P. Mineralogy and petrology of an unusual osumilite + vanadium-rich pseudobrookite assemblage in an ejectum from the Vico Volcanic Complex (Latium, Italy). *American Mineralogist*. 1989. Vol. 74. N 11–12. P. 1278–1284.
- 190) Peacor D.R. High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 1973. Vol. 138. N 1–6. P. 274–298.
- 191) Pedersen A.K. Armalcolite-bearing Fe–Ti oxide assemblages in graphite-equilibrated salic volcanic rocks with native iron from Disko, central West Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1981. Vol. 77. N 4. P. 307–324.
- 192) Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, Na₇(Fe³⁺,Mg,Cu)₄(AsO₄)₆. *Mineralogical Magazine*. 2014. Vol. 78. N 4. P. 905–917.
- 193) 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.Y. Chubarovite, KZn₂(BO₃)Cl₂, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Canadian Mineralogist*. 2015. Vol. 53. N 2. P. 273–284.
- 194) Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchepalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a

- special type of arsenic mineralization. *European Journal of Mineralogy*. 2018a. Vol. 30. P. 305–322.
- 195) Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Polekhovsky Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermarogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. 2018b. Vol. 8. N 11. Paper 498.
- 196) 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*. B74. 2018c. P. 502–518.
- 197) Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. IX. Arsenatrotitanite, $\text{NaTiO}(\text{AsO}_4)$. *Mineralogical Magazine*. 2019. Vol. 83. N 3. P. 453–458.
- 198) Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Ugolkov V.L. $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, the first copper oxychloride vanadate: mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior. *Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 59. N 4. P. 2136–2143.
- 199) Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Agakhanov A.A., Ksenofontov D.A., Turchkova A.G., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. A Natural Vanadate–Arsenate Isomorphous Series with Jeffbenite-Type Structure: New Fumarolic Minerals Udinaite, $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$, and Arsenudinaite, $\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$. *Minerals*. 2022. Vol. 12. N 7. Paper 850.
- 200) Petrova M.A., Mikirticheva G.A., Novikova A.S., Popova V.F. Spinel solid solutions in the systems $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{–ZnAl}_2\text{O}_4$ and $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{–Mg}_2\text{TiO}_4$. *Journal of materials research*. 1997. Vol. 12. N 10. P. 2584–2588.
- 201) Platt R. G., Mitchell R. H. Transition metal rutiles and titanates from the Deadhorse Creek diatreme complex, Northwestern Ontario, Canada. *Mineralogical Magazine*. 1996. Vol. 60. P. 403–413.
- 202) Potter E. G., Mitchell R. H. Mineralogy of the Deadhorse Creek volcanoclastic breccia complex, Northwestern Ontario, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2005. Vol. 150. P. 212–229.
- 203) Puziewicz J., Zainoun K., Bril, H. Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc-smelting waste dump, Swietochłowice, Upper Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist*. 2007. Vol. 45. N 5. P. 1189–1200.

- 204) Raghavan V. Fe-O-Sn (Iron-Oxygen-Tin). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2010. Vol. 31. P. 372.
- 205) Rammelsberg C. Ueber den sogenannten octaëdrischen Eisenglanz vom Vesuv, und über die Bildung von Magneteisen durch Sublimation. *Annalen der Physik*. 1859. Vol. 183. N 7. P. 451–454.
- 206) Rudatis P., Hrubesch J., Kremshuber S., Apaydin D.H., Eder D. Enhanced Oxygen Evolution Reaction Activity in Hematite Photoanodes: Effect of Sb-Li Co-Doping. *ACS Omega*. 2023. Vol. 8. N 2. P. 2027–2033.
- 207) Russo M., Punzo I. I minerali del Somma-Vesuvio. AMI, Cremona, Italy, 2004. P. 320.
- 208) Sandalov F.D., Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Silica minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals. Book of abstracts. Apatity. 2019. P. 91.
- 209) Scher S., Williams-Jones A. E., Williams-Jones G. Fumarolic activity, acid-sulfate alteration, and high sulfidation epithermal precious metal mineralization in the crater of Kawah Ijen Volcano, Java, Indonesia. *Economic Geology*. 2013. Vol. 108. N 5. P. 1099–1118.
- 210) Scott K.M.; Radford N., Hough R., Reddy S. Rutile compositions in the Kalgoorlie goldfields and their implications for exploration. *Australian Journal of Earth Sciences*. 2011. Vol. 58. P. 803–812.
- 211) Scullett-Dean G., Hamilton J.L., Repina O., Brand H.E.A., Burton E.D., Saunders M., Santini T.C. Uptake and incorporation of Al, Cr, V, Zn and Mo in hematite: competition, synergies and influence on structural properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2023. Vol. 445. Paper 130630.
- 212) Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 1976. Vol. A32. P. 751–767.
- 213) Sharygin V.V., Panina L.I., Vladykin N.V. Silicate–melt inclusions in minerals of lamproites from Smoky Butte (Montana, USA). *Russian Geology and Geophysics*. 1998. Vol. 39. N 1. P. 35–51.
- 214) Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Zhitova L.M., Belousov A.B., Abersteiner A. Copper-containing magnesioferrite in vesicular trachyandesite in a lava tube from the 2012–2013 eruption of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. 2018. Vol. 8. N 11. Paper 514.
- 215) Sharygin V.V. A hibonite-spinel-corundum-hematite assemblage in plagioclase-linopyroxene pyrometamorphic rocks, Hatrurim Basin, Israel: mineral chemistry, genesis and formation temperatures. *Mineralogical Magazine*. 2019. Vol. 83. N 1. P. 123–135.

- 216) Shevko E.P., Bortnikova S.B., Abrosimova N.A., Kamenetsky V.S., Bortnikova S.P., Panin G.L., Zelenski M. Trace Elements and Minerals in Fumarolic Sulfur: The Case of Ebeko Volcano, Kuriles. *Geofluids*. 2018. P. 1–16.
- 217) 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. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2019. V. 47. N 1. P. 1–15.
- 218) Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N. et al. Unusual silicate mineralization from fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Part I. Ino-, cyclo-, neso-, phyllosilicates. *European Journal of Mineralogy*. 2020a. Vol. 32. P. 101–119.
- 219) 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*. 2020b. V. 32. N 1. P. 121–136.
- 220) Shchipalkina N.V., Vereshchagin O.S., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Koshlyakova N.N., Shilovskikh V.V., Pankin D.V., Britvin S.N., Sandalov F.D., Sidorov E.G. Ryabchikovite, $\text{CuMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, a new pyroxene group mineral, and some genetic features of natural anhydrous copper silicates. *American Mineralogist*. 2023. Vol. 108. N 7. P. 1399–1408.
- 221) Shishin D., Hidayat T., Jak E., Deckerovb S.A. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–Fe–O system. *Calphad*. 2013. Vol. 41. P. 160–179.
- 222) Shmulovich K.I., Yardley B.W.D., Graham C.M. Solubility of quartz in crustal fluids: experiments and general equations for salt solutions and H_2O – CO_2 mixtures at 400–800 °C and 0.1–0.9 GPa. *Geofluids*. 2006. Vol. 6. N 2. P. 154–167.
- 223) Siidra O.I., Borisov A.S., Charkin D.O., Depmeier W., Platonova N.V. Evolution of fumarolic anhydrous copper sulfate minerals during successive hydration/dehydration. 2021. *Mineralogical Magazine*. Vol. 85. N 2. P. 262–277.
- 224) Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Lukina E.A., Zaitsev A.N., Shilovskikh V.V. Belousovite, $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$, a new sulfate mineral from the Tolbachik volcano with apophyllite sheet-topology. *Mineralogical Magazine*. 2018. Vol. 82. N 5. P. 1079–1088.
- 225) Siivola J. Ilmenorutile and struverite from Panikoja, Somero, SW Finland. *Bulletin of the Geological Society of Finland*. 1970. Vol. 42. P. 3–36.
- 226) Skapski A. C. Part I: Some mixed oxide systems containing titanium. Part 2: An X–ray structural study of antimony tetroxide. Doctoral dissertation, University of London. 1963. 184 p.
- 227) Smelik E.A., Reeber R.R. A study of the thermal behavior of terrestrial tridymite by continuous X–ray diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1990. Vol. 17. N 3. P. 197–206.

- 228) Smith D.C., Perseil E.-A. Sb-rich rutile in the manganese concentrations at St. Marcel-Praborna, Aosta Valley, Italy: petrology and crystal-chemistry. *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. N 408. P. 655–669.
- 229) Smith D.G.W. The chemistry and mineralogy of some emery-like rocks from Sithean Sluaigh, Strachur, Argyllshire. *Am. Mineral*. 1965. Vol. 50. N 11–12. P. 1982–2022.
- 230) Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin, Y.V., Deviatiiarova A.S., Goryainov S.V., Sharygin V.V., Khoury H.N., Karmanov N.S., Danilovsky V.A., Artemyev D.A. Ultrahigh-Temperature Sphalerite from Zn-Cd-Se-Rich Combustion Metamorphic Marbles, Daba Complex, Central Jordan: Paragenesis, Chemistry, and Structure. *Minerals*. 2020. Vol. 10. N 9. Paper 822.
- 231) Stähle V., Koch M. Primary and secondary pseudobrookite minerals in volcanic rocks from the Katzenbuckel Alkaline Complex, southwestern Germany. *Swiss Bulletin of Mineralogy and Petrology*. 2003. Vol. 83. N 2. P. 145–158.
- 232) Stanin F.T., Taylor L.A. Armalcolite: an oxygen fugacity indicator. *Proceedings of 11th Lunar Planetary Scientific Conference*. 1980. Vol. 1. P. 117–124.
- 233) Steele I.M., Smith J.V. Occurrence of diopside and Cr–Zr–armalcolite on the Moon. *Nature Physical Science*. 1972. Vol. 237. N 76. P. 105–106.
- 234) Stoiber R.E. Duerr, F. Vanadium in the sublimates, Izalco volcano, El Salvador. (abstr.) *Geological Society of America Special Paper*. 1963. Vol. 76. P. 159.
- 235) Stoiber R.E., Rose W.I., Jr. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1974. Vol. 38. P. 495–516.
- 236) Switzer G., Swanson H.E. News and notes: paratellurite, a new mineral from Mexico. *American Mineralogist*. 1960. Vol. 45. P. 1272–1274.
- 237) 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. Vol. 293. P. 758–864.
- 238) 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. Vol. 15. N 3. P. 337–346.
- 239) Taran Y.A., Bernard A., Gavilanes J.C., Lunezheva E., Cortes A., Armienta 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. Vol. 108. N 1–4. P. 245–264.

- 240) Tessalina S.G., Yudovskaya M.A., Chaplygin I.V., Birck J.L., Capmas F. Sources of unique rhenium enrichment in fumaroles and sulphides at Kudryavy volcano. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72. N 3. P. 889–909.
- 241) Thomas E., Varekamp J.C., Buseck, P. R. Zinc enrichment in the phreatic ashes of Mt. St. Helens, April 1980. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1982. Vol. 12. N 3–4. P. 339–350.
- 242) Thompson R., Morton D.J. Magnetic susceptibility and particle-size distribution in recent sediments of the Loch Lomond drainage basin, Scotland. *Journal of Sedimentary Research*. 1979. Vol. 49. N 3. P. 801–811.
- 243) Tollo R.P., Haggerty S.E. Nb-Cr-rutile in the Orapa kimberlite, Botswana. *Canadian Mineralogist*. 1987. Vol. 25. P. 251–264.
- 244) Tropper P.; Krismer M.; Goldenberg G. Recent and ancient copper production in the lower inn valley. An overview of prehistoric mining and primary copper metallurgy in the brixlegg mining. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*. 2017. Vol. 163. P. 97–115.
- 245) Uher P., Žitňan P., Ozdín D. Pegmatitic Nb–Ta oxide minerals in alluvial placers from Limbach, Bratislava Massif, Western Carpathians, Slovakia: compositional variations and evolutionary trend. *Journal of Geosciences*. 2007. Vol. 52. N 1–2. P. 133–141.
- 246) Urban A.J., Hoskins B.F., Grey I.E. Characteristics of V-Sb-W rutile from the gold deposit Hemlo, Ontario. *Canadian Mineralogist*. 1992. N 2. Vol. 30. P. 319–326.
- 247) Urusov V.S., Khramov D.A., Langer K. ¹¹⁹Sn Mossbauer study of cassiterite-rutile solid solutions, (Sn_{1-x}Ti_x)O₂. *European journal of mineralogy*. 1999. Vol. 11. P. 295–298.
- 248) Velde D. Armalcolite–Ti–phlogopite–diopside–analcite–bearing lamproites from Smoky Butte, Garfield County, Montana. *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60. P. 566–573.
- 249) Verdugo-Ihl M.R., Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K.J., Courtney-Davies L., Gilbert S. Textures and U-W-Sn-Mo signatures in hematite from the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, South Australia: Defining the archetype for IOCG deposits. *Ore Geology Reviews*. 2017. Vol. 91. P. 173–195.
- 250) Vlasova I.E., Yapaskurt V.O., Averin A.A., Melnik O.E., Zolotov D.A., Senin R.A., Poliakova T.R., Nevolin I.M., Kalmykov S.N., Shiryayev A.A. Nuclear melt glass from experimental field, Semipalatinsk test site. *Energies*. 2022. Vol 15. Paper 9121.
- 251) Wang R.C., Yu A.P., Chen J., Xie L., Lu J.J., Zhu J.C. Cassiterite exsolution with ilmenite lamellae in magnetite from the Huashan metaluminous tin granite in southern China. *Mineralogy and Petrology*. 2012. Vol. 105. P. 71–84.

- 252) Warr L. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*. 2021. Vol. 85. N 3. P. 291–320.
- 253) Widatallah H.M., Gismelseed A.M., Yousif A.A., Al-Rawas A.D., Al-Omari I.A., Al-Tai S., Elzain M.E., Johnson C. Structural and magnetic analysis of the transformation of Sn-doped magnetite to Sn-doped hematite by mechanical milling. *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 97. N 10. Paper 10J306.
- 254) Yazgan E. Cassiterite (tin) mineralization related with Erciyes volcanic activities and the mode of formation of the hematite-cassiterite-yazganite-tridymite paragenesis and its implication for bronze alloys. *Proceedings of the 1st Kültepe International Meeting, Kültepe*. 2015. P. 19–23.
- 255) Zambonini F. *Mineralogia Vesuviana*. 1910. *Atti R. Ace. Sc. Fis., Mat. Ser 2*. 14/7. P.1–386.
- 256) 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.
- 257) 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. Vol. 23. N 3. P. 475–481.
- 258) 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.
- 259) Zelenski M.E., Kamenetsky V.S., Taran Y., Kovalskii, A. M. Mineralogy and origin of aerosol from an arc basaltic eruption: Case study of Tolbachik volcano, Kamchatka. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2020. Vol. 21. N 2. P. 1–30.
- 260) Zema M., Tarantino S.C., Giorgiani A. Structural changes induced by cation ordering in ferrotapiolite. *Mineralogical Magazine*. 2006. Vol. 70. P. 319–328.
- 261) Zhang A.C., Pang R.L., Sakamoto N., Yurimoto H. The Cr–Zr–Ca armalcolite in lunar rocks is loveringite: Constraints from electron backscatter diffraction measurements. *American Mineralogist*. 2020. Vol. 105. N 7. P. 1021–1029.
- 262) Zhang S., Hajiyan H., Hufnagel A.G., Kampmann J., Breitbach, B., Bein, T., Fattakhova-Rohfling D., Pentcheva R., Scheu C. Sn-Doped hematite for photoelectrochemical water splitting: The effect of Sn concentration. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2020. Vol. 234. N 4. P. 683–698.

Приложение 1. Краткое описание представительных образцов

Приведено краткое минералогическое описание наиболее представительных образцов из отложений как активных фумарол (Арсенатная, Ядовитая, Главная Теноритовая, безымянная), так и палеофумарол ЮФП г. 1004 вулкана Толбачик. Часть минералов диагностирована визуально, другая – в результате электронно-зондовых исследований.

№ образца	Оксиды и ассоциирующие минералы	Место отбора
(ТН)-101	Касситеритовые корки от светло-желтого до тёмно-красного цвета, на которые нарастают изометричные и таблитчатые кристаллы гематита. Также присутствуют ажурные агрегаты гематита на санидиновой корке в ассоциации с сильвином	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(ТН)-107	Соломенно-желтые игольчатые кристаллы касситерита размером до 30 мкм, нарастающие на гематит, серовато-синий арсенат группы алюодита, тенорит и санидин	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(ТН)-112	Искристая корка из кристаллов касситерита (размер кристаллов – до 20 мкм) красного цвета совместно с гематитом нарастает на полихромные (от красно-коричневого до густо-синего) кристаллы арсенатов группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(ТН)-113	Оранжевые массивные корки и агрегаты игольчатых кристаллов касситерита (размером до 0.2 мм), на которые нарастают йохиллерит, гематит, тенорит, сильвин	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(ТН)-114	Мелкокристаллическая гематитовая корка на йохиллерите, на которую нарастает матовая оранжевая корка касситерита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(ТН)-115	Древовидные агрегаты, состоящие из сростков короткопризматических кристаллов гематита, нарастающие на желто-красную касситеритовую корку и йохиллерит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(ТН)-118	Железно-черные с матовым блеском обособленные агрегаты магнезиоферрита в ассоциации с одиночными темно-коричневыми короткопризматическими кристаллами псевдобрукита на санидиновой корке, а также гематитом, сильвином, касситеритом, брадачекитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

(Tsh)-116	Купрошпинель в виде тонкой корки (толщиной до 10 мкм) обрастает пластинчатые кристаллы тенорита, нарастающего на сростки уплощенных кристаллов йохиллерита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-119	Кристаллы купрошпинели размером до 40 мкм на зеленовато-желтой фторфлогопитовой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-121	Шпинелидная корка, состоящая из шпинели, магнезиоферрита и франклинита, обрастает гематитовые обособления размером до 0.1 мм в ассоциации с рябчиковитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-122	Присыпка из красно-коричневых октаэдрических кристаллов шпинели (размером до 20 мкм) на гематите и белой сульфатной корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-123	Щетки из кристаллов шпинели желто-оранжевого цвета на фторфлогопите	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-124	Октаэдрические кристаллы светло-красной шпинели (размером до 20 мкм) на фторфлогопитовых агрегатах	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-125	Мелкие кристаллы красно-коричневой купрошпинели на пластинчатых кристаллах гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-131	Желто-коричневые прерывистые корки купрошпинели на йохиллерите и белой корке щелочных сульфатов	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-134	Темно-коричневая корочка купрошпинели обрастает плохо огранённые кристаллы гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-136	Темно-коричневая корка купрошпинели на сростках пластинчатых кристаллов гематита в ассоциации со фторфлогопитом и лангбейнитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-139	Корочка купрошпинели (до 20 мкм) обрастает тенорит и гематит, кристаллы которых (размером до 50 мкм) находятся на сульфатной подложке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-140	Сложные гематит-шпинелидные агрегаты размером до 0.3 мм вместе с теноритом нарастают на санидиновую корку. Шпинелиды представлены ганитом, шпинелью, термаэрогенитом и магнезиоферритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-141	Коричневая корочка купрошпинели на гематите	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

(Tsh)-142	Массивная корочка купрошпинели на таблитчатых кристаллах гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-146	Темно-коричневые обособленные выделения купрошпинели на массивной гематитовой корке в ассоциации с йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-147	Тонкая корка магнезиоферрита обрастает (или замещает?) таблитчатый кристалл гематита, в ассоциации отмечены октаэдрические кристаллы шпинели, апатит	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-155	Сростки коричневых короткопризматических кристаллов псевдобрукита в ассоциации с массивным касситеритом на крупных (размером до 1.5 мм) пластинчатых кристаллах гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-166	Одиночные кристаллы термаэрогенита и ганита размером до 20 мкм красно-коричневого цвета нарастают на тенорит, кальциолангбейнит и гематит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-167	Таблитчатые кристаллы гематита (размером до 0.2 мм) с тонкими вростками магнезиоферрита нарастают на корку, состоящую из диоксида, фторфлогопита и щелочных сульфатов	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-220	Присыпка из кристаллов гематита с корундом (размер кристаллов до 30 мкм) на уплощённых кристаллах йохиллерита размером до 0.2 мм	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-232	Тонкая корочка из зеленовато-коричневых кристаллов шпинели на массивной гематитовой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-243	Тонкая шпинелидная корка толщиной до 20 мкм (магнезиоферрит и шпинель) в тесном срастании с гематитом нарастает на ангидрит, форстерит	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-245	Агрегаты гематита и магнезиоферрита размером до 50 мкм на силикатной корке (форстерит, гаюин, фторфлогопит)	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-246	Обильный мелкокристаллический магнезиоферрит на серо-зеленой диоксидовой корке	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-248	Рыхлые корочки кремого цвета, сложенные ганитом, шпинелью, селлаитом и смесью фумарольных силикатов. Встречается более поздний гематит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
(Tsh)-252	Желтые корочки шпинели на форстерите, а также агрегаты гематита и магнезиоферрита размером до 50 мкм	Ангидритовая зона фум. Арсенатная

(Tsh)-255	Массивная зеленовато-коричневая корочка шпинели на ангидрите	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-256	Черные октаэдрические кристаллы шпинели размером до 30 мкм, нарастающие форстерит, гаюин, гематит и ангидрит	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-257	Оксидная корочка, состоящая из гематита, магнезиоферрита и шпинели, нарастает на апатит и форстерит. В ассоциации: ангидрит, миинералы ряда берцелиит-шеферит, людвигит	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-260	Агрегаты гематита и магнезиоферрита черного цвета на рыжих кристаллах шеферита и белой корке ангидрита в ассоциации с людвигитом и фторапатитом	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-261	Сростки черных октаэдрических кристаллов магнезиоферрита на ангидрите в ассоциации с диопсидом	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-263	Изометричные выделения шпинели размером до 50 мкм и гаюина на ангидрите. В ассоциации: гематит, свабит, повеллит	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
(Tsh)-265	Обильные черные октаэдрические кристаллы магнезиоферрита с сильным металлическим блеском в тесных срастаниях с форстеритом, местами покрытым тонкой желтой корочкой шпинели	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
GS-01	Пластинчатые кристаллы гематита размером до 1.5 мм с нашлепками касситерита в ассоциации с йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
GS-02	Таблитчатые кристаллы гематита размером до 0.6 мм и их сростки	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
GS-03	Гематит: изометричные (до 60 мкм) и таблитчатые кристаллы (до 0.1 мм)	Зона МГА фум. Арсенатная
GS-04	Сростки короткостолбчатых кристаллов гематита (размер кристаллов до 0.1 мм) на фторфлогопитовой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
GS-05	Массивный гематит на диопсид-андрадитовой корке в ассоциации с пластинчатыми кристаллами ангидрита	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
GS-06	Массивные корки стально-серого гематита с матовым блеском на темно-зелёном мелкокристаллическом диопсиде	Ангидритовая зона фум. Арсенатная

GS-07	Сростки таблитчатых кристаллов гематита с сильным металлическим блеском на темно-красной мелкокристаллической касситеритовой корке. Гематит местами покрыт белыми пластинками афтиталита. Касситерит встречается в виде игл размером до 5 мм в ассоциации с бадаловитом и сильвином	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
GS-08	Агрегаты матовых таблитчатых кристаллов гематита в ассоциации с ангидритом, на которые нарастают сульфаты группы лангбейнита	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
GS-09	Мелкокристаллический гематит с металлическим блеском, заполняющим поры в базальтовом шлаке, в ассоциации с серо-зеленым диопсидом	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
GS-10	Ажурные агрегаты гематита с нашлёпками кристаллов афтиталита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
GS-11	Ажурные агрегаты кристаллов гематита с матовым блеском в ассоциации с форстеритом на базальтовом шлаке	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
H21-01	Таблитчатые кристаллы гематита размером до 0.5 мм, нередко покрытые коркой касситерита. На срезе кристаллы гематита демонстрируют секториальность и зональность (вариации в содержании Sn)	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H21-02	Ажурные агрегаты, состоящие из сростков таблитчатых кристаллов гематита, покрытые касситеритом и нарастающие на йохиллерит и никенихит	Низ полиминеральной зоны (зона МГА) фум. Арсенатная
H21-03	Пластинчатый гематит (иногда вишнево-красные на просвет кристаллы) на фторфлогопитовой корке, а также таблитчатые кристаллы гематита, покрытые белым метатенардитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H21-05	Сферолиты гематита диаметром до 2 мм на массивной гематитовой корке, покрытые эпитаксически выросшими короткопризматическими кристаллами гематита до 0.1 мм. Отмечены редкие обособления сильвина	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H21-06	Таблитчатые кристаллы гематита с металлическим блеском на ламмеритовой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

H21-07	Тесное срастание массивного касситерита и пластинчатых кристаллов гематита на более раннем санидине. Касситерит частично замещает кристаллы гематита. Гематит-касситеритовая корка покрыта обильными кубическими кристаллами сильвина	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H21-09	Таблитчатый гематит (размер кристаллов до 0.5 мм) нарастает на агрегат свабита и волластонита в ассоциации с повеллитом, куспидином, магнезиоферритом, шпинелью	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
H21-10	Массивная гематитовая корка нарастает на диопсидовую корку; установлены андрадит, магнезиоферрит и редкий доррит	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
H21-17	Мартит в виде матовых серых октаэдрических кристаллов (бывшего магнетита, размером до 5 мм по ребру октаэдра) и их сростков на корке из ангидрита, селлаита, корунда, гематита; также в ассоциации присутствуют тенорит и фторфлогопит	Главная Теноритовая
H21-18	Таблитчатые кристаллы гематита размером до 0.15 мм заполняют поры в базальтовом шлаке совместно с теноритом, фторапатитом, корундом	ЮФП г. 1004
H21-20	Две генерации гематита: первый представлен массивной темно-серой коркой на зеленом диопсиде и базальтовом шлаке, которая покрыта ажурными сростками пластинчатых прозрачных кристаллов ангидрита. На ангидрит нарастает чешуйчатый гематит второй генерации в ассоциации с минералами ряда берцелиит-шеферит желто-оранжевого цвета	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
H21-21	Массивная гематитовая корка стально-серого цвета на зеленовато-коричневой диопсидовой корке	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
H21-23	Таблитчатые кристаллы гематита размером до 0.1 мм, нарастающие на базальтовый шлак в ассоциации с титанитом, фторапатитом, содалитом и диопсидом	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
H21-25	Таблитчатый гематит (кристаллы размером до 50 мкм) на диопсид-анортоклазовой корке	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
H21-27	Обильные мелкие таблички гематита на ангидрите и диопсиде, которые цементируют фрагменты базальтового шлака	Ангидритовая зона фум. Арсенатная

H21-29	Две морфологические разновидности псевдобрукита: игольчатые и уплощённые короткопризматические кристаллы на кремовой санидиновой корке в ассоциации с гематитом, теноритом, йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H21-30	Блестящие одиночные октаэдры (мартит) размером до 0.7 мм, сложенные гематитом, на мелкокристаллической гематитовой корке в ассоциации с розовато-белым ангидритом	Безымянная фумарола
H21-32	Октаэдрические кристаллы, сложенные гематитом, на массивной гематитовой корке в ассоциации с котуннитом	Главная Теноритовая
H21-37	Крупные октаэдрические кристаллы (размером до 1 мм по ребру, бывшие кристаллы магнетита) и их сростки на корке из ангидрита, селлаита, корунда, гематита. Также в ассоциации присутствуют тенорит и фторфлогопит.	Главная Теноритовая
H22-01	Полые октаэдрические кристаллы и их сростки, состоящие из гематита, с присыпкой из одиночных кристаллов франклинита. Нередок мелкочешуйчатый гематит ярко-красного цвета, покрытый геарксутитом. В ассоциации – тенорит, англезит, атакамит, хризоколла.	ЮФП г. 1004
H22-02	Мелкокристаллическая гематитовая корка, состоящая из пластинчатых кристаллов, покрывает базальтовый шлак. На гематит иногда нарастает тенорит (размером до 0.2 мм), частично замещённый агрегатом из хризоколлы и атакамита	ЮФП г. 1004
H22-03	На красном базальтовом шлаке октаэдры, сложенные гематитом. На них нарастает более поздний гематит в виде тонких красных пластинок гематита и белая корка (опал, геарксутит). Октаэдры сидят в крупнопластинчатом агрегате тенорита, по которому развивается светло-зеленый атакамит	ЮФП г. 1004
H22-04	Крупные (до 2.5 мм) кавернозные пластинчатые кристаллы гематита в ассоциации с теноритом, атакамитом, купрошпинелью. Встречаются изометричные кристаллы гематита с побежалостью	ЮФП г. 1004
H22-05	Агрегаты таблитчатых кристаллов тенорита на мелкокристаллической гематитовой корке, полностью покрытые светло-зелёной коркой атакамита	ЮФП г. 1004

H22-06	Пластинчатые кристаллы гематита и их сростки двух генераций (до 50 мкм в порах базальтового шлака и до 0.4 мм на шлаке) с сильным металлическим блеском. На срезе в крупных кристаллов (до 0.3 мм) видны ламели магнезиоферрита и касситерита	ЮФП г. 1004
H22-07	Подобен H22-05, в ассоциации встречается мартит в рубашке из мелкочешуйчатого красного гематита	ЮФП г. 1004
H22-08	Подобен H22-05, в ассоциации установлен тенорит, покрытый коркой из опала и геарксутита	ЮФП г. 1004
H22-09	Массивный тенорит, покрытый коркой атакамита, в ассоциации пластинчатыми кристаллами гематита (размером до 0.1 мм) и их сростками	ЮФП г. 1004
H22-10	Рубашка из красного пластинчатого гематита на октаэдрических кристаллах с побежалостью, сложенных гематитом. В ассоциации: более поздние тенорит, атакамит, хризоколла, церуссит	ЮФП г. 1004
H22-11	Почковидный (вероятно, гипергенный) гематит на пластинчатых кристаллах этого же минерала размером до 0.15 мм	ЮФП г. 1004
H22-12	Пластинчатый гематит с присыпкой из кристаллов свабита и смеси сульфатов Na-Ca	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-13	Саблевидные кристаллы гематита размером до 1.5 мм	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-14	Полые кристаллы гематита ромбоэдрически-пинокоидального габитуса размером до 3.5 мм и их сростки	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-15	Пластинчатый кристалл гематита размером до 5 мм, на который эпитаксически нарастают уплощённые ребёрники гематита размером до 1 мм	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-16	Таблитчатый и пластинчатый гематит в тесной ассоциации с поздним метатенардитом. Размер кристаллов первой разновидности достигает 1 мм, второй – до 0.6 мм.	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-17	Изометричные кристаллы гематита размером до 0.8 мм в ассоциации с сильвином. В гематите видны многочисленные включения касситерита, на которые эпитаксически нарастает более поздний касситерит. Встречаются ребёрники гематита с выраженными вициналями роста	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

H22-18	Пластинчатые скелетные кристаллы гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-19	Корка из изометричных кристаллов гематита (размером до 30 мкм) на санидиновой подложке в ассоциации с уплощенными длиннопризматическими кристаллами псевдобрукита (размером до 60 мкм)	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-20	Изометричные до таблитчатых крупные кристаллы гематита (до 4 мм) с корродированными гранями в ассоциации с сильвином и йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-21	Ажурные агрегаты, состоящие из сростков таблитчатых кристаллов гематита (до 5 мм) и покрытые мелкокристаллическим гематитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-22	Псевдоморфоза гематита по медному арсенату в ассоциации с кристаллами неустановленного Al-Fe шпинелида. Также обилён таблитчатый гематит размером до 0.1 мм, покрытый коркой касситерита (до 20 мкм толщиной)	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-23	Гладкогранные таблитчатые кристаллы гематита (до 0.4 мм размером), а также пластинчатые кристаллы гематита (до 2 мм), нарастающие на касситерит и сильвин	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-25	Массивная гематитовая корка толщиной до 0.5 мм на красного цвета базальтовом шлаке; в этом гематите встречаются включения магнезиоферрита	ЮФП г. 1004
H22-26	Крупный кристалл пластинчатого оловосодержащего гематита (до 2.5 см), на который автоэпитаксически нарастает гематит размером до 50 мкм	ЮФП г. 1004
H22-27	Матовые таблитчатые кристаллы гематита и их сростки, слагающие ажурную корку на вулканической бомбе. Гематит нередко покрыт белесыми и зелеными корками гипергенных минералов	ЮФП г. 1004
H22-29	Таблитчатые кристаллы гематита (размером до 1 мм) и их сростки, покрытые белыми корками, состоящими из флюорита и геарксутита	ЮФП г. 1004
H22-30	Пластинчатые кристаллы гематита и их сростки, покрытые корками гипергенного опала и геарксутита. В ассоциации присутствует фольбортит	ЮФП г. 1004
H22-31	Пластинчатые кристаллы гематита (размером до 1.4 мм) и их сростки	ЮФП г. 1004

H22-32	Таблитчатый гематит (иногда сурьмосодержащий) размером до 0.1 мм на базальтовом шлаке	ЮФП г. 1004
H22-33	Таблитчатые кристаллы гематита размером до 0.2 мм и их сростки, покрытые гипергенными атакамитом, хризоколлой, опалом	ЮФП г. 1004
H22-34	Таблитчатый гематит (размер кристаллов до 0.1 мм) со фторфлогопитом на базальтовом шлаке	ЮФП г. 1004
H22-35	Фрагмент вулканической бомбы, на которую нарастает почковидная серая гематитовая корка (размер почек до 3 мм). На гематитовую корку нарастают пластинчатые кристаллы железно-черного гематита с сильным металлическим блеском (средний размер кристаллов – 1 мм)	ЮФП г. 1004
H22-36	Сложные агрегат изометричных кристаллов гематита (размером до 1.4 мм), покрытый светло-зелёной коркой атакамита	ЮФП г. 1004
H22-37	Сростки и двойники тонкочешуйчатых кристаллов тенорита на базальтовом шлаке	ЮФП г. 1004
H22-38	Таблитчатый гематит размером до 0.15 мм в ассоциации с тилазитом, фторфлогопитом, флюоритом	ЮФП г. 1004
H22-39	Пластинчатый гематит (размер кристаллов – до 0.8 мм) и сростки таких кристаллов, покрытые белым gearксутитом	ЮФП г. 1004
H22-40	Расщеплённые железно-чёрные кристаллы гематита на касситеритовой корке, покрытые молочно-белыми кубическими кристаллами сильвина; в ассоциации с йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-41	Длиннопризматические кристаллы касситерита, эпитактически выросшие на грань пинакоида таблитчатого гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-42	Хорошо огранённые изометричные кристаллы гематита размером до 0.1 мм в ассоциации с теноритом, сильвином, касситеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-43	Крупные (до 0.5 мм) пластинчатые скелетные кристаллы гематита на сильвине, на которые спорадически нарастает касситерит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-44	Пластинчатые кристаллы гематита: лопастные (до 4 мм), скелетного роста (вершинники, до 2 см). На гематит нарастают арсенаты группы алююодита и сильвин	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

H22-45	Таблитчатые кристаллы гематита (размером до 0.3 мм) и радиально-лучистые агрегаты касситерита нарастают на йохиллерит в ассоциации с бесцветными щелочными сульфатами. Также встречаются частичные либо полные псевдоморфозы касситерита по гематиту	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
H22-47	Магнитные плотные чёрные почки со стекляннным блеском на базальтовом шлаке: тесные срастания магнезиоферрита и гематита с редкими выделениями церианита-(Ce)	ЮФП г. 1004
H22-48	Мелкокристаллические рыхлые корочки желто-коричневого цвета, состоящие из октаэдрических кристаллов шпинели и магнезиоферрита, а также норбергита, фторопатита. В ассоциации: гематит, корунд (в виде включений во фторопатите), редкий резницкиит	ЮФП г. 1004
H22-51	Чёрные иглы размером до 0.6 мм, состоящие из магнезиоферрита, гематита и арсенудинаита, покрытые тонкой бесцветной коркой сульфатов (лангбейнита, метатенардита). Также магнезиоферрит представлен ромбододекаэдрическими кристаллами и их сrostками.	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
O2021-27	Радиально-лучистые агрегаты касситерита на таблитчатых кристаллах гематита и их сrostках. Гематит-касситеритовые обособления нарастают на кальциййохиллерит, покрытый коркой сульфатов Na-K	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
O2021-28	Темно-коричневые кристаллы псевдобрукита (размером до 20 мкм) образуют прерывистые корочки и дендритоподобные агрегаты на кремовой санидиновой корке в ассоциации с йохиллеритом, теноритом, касситеритом, гематитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
O2021-29	Уплощённые одиночные кристаллы псевдобрукита (размером до 30 мкм) пинакоидально-призматического габитуса и их сrostки на санидной корке в ассоциации с касситеритом и гематитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
O2021-30	Одиночные таблитчатые кристаллы гематита до 1 см, на которые нарастает корка неидентифицированного высокомарганцевого оксида (фаза Oх1) совместно с касситеритом, теноритом и ажурными агрегатами молочно-белого флюоборита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

O2021-34	Сноповидные и радиально-лучистые агрегаты соломенно-жёлтых игольчатых кристаллов касситерита на гематите и бесцветной корке щелочных сульфатов	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
O2021-35	Темно-красные плотные касситеритовые корки на оливково-зеленых щётках арсенатов группы алюодита в ассоциации с гематитом (кристаллы размером до 40 мкм)	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
O2021-43	Псевдоморфозы гематита и касситерита по игольчатым или досковидным кристаллам неустановленного минерала в тесном срастании с сильвином и арсенатами группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
O2021-45	Железно-черные с сильным блеском гематитовые "ежи" на сульфатной корке: сферокристаллы гематита с более поздним длиннопризматическим гематитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
Op1	Фрагмент жёлтой пористой опаловой корки, замесившая базальтовый шлак	Приповерхностная зона фум. Арсенатная
Op3	Фрагмент опаловой корки от зеленовато-серого до лимонно-желтого цвета	Первый конус СП БТТИ
Op4	Фрагмент корки, состоящей из яично-желтого массивного опала в ассоциации с гипсом	Первый конус СП БТТИ
Ox-3-(1-5)	Пять фрагментов. Желтые корочки минералов ряда рутил-трипугиит на тёмно-серой матовой гематитовой корке в ассоциации с тёмно-зелёным ламмеритом	фум. Ядовитая
T-02	Присыпка из уплощённых короткопризматических темно-коричневых кристаллов псевдобрукита на гематите в ассоциации с санидином и арсенатами группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-03	Обильные одиночные досковидные кристаллы светло-коричневого псевдобрукита размером до 0.1 мм на изменённом шлаке в ассоциации с гематитом, теноритом, йохиллеритом, санидином, сильвином	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-05	Одиночные коричневые кристаллы псевдобрукита размером до 0.1 мм на стенках полостей базальтового шлака в ассоциации с гематитом и санидином	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-06	Плотная темно-коричневая псевдобрукитовая корка, на которую нарастают стально-серые таблитчатые кристаллы гематита размером до 50 мкм	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

T-07	Светло-коричневые одиночные кристаллы псевдобрукита в полостях изменённого базальтового шлака	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-08	Одиночные темно-коричневые уплощённые кристаллы (размером до 50 мкм) псевдобрукита сложной огранки на белоснежной санидиновой корке в ассоциации с такого же размера изометричными кристаллами гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-09	Светло-коричневые игольчатые кристаллы псевдобрукита на санидине в ассоциации с обильным йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-1	Сростки длиннопризматических кристаллов псевдобрукита на гематите в ассоциации с сильвином, минералами группы афтиталита, медными арсенатами	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-10	Темно-коричневые длиннопризматические кристаллы псевдобрукита размером до 0.3 мм и реже сростки таких кристаллов на бежевой санидиновой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-11	Желтые корочки сурьмосодержащего рутила на мышьяксодержащем санидине в ассоциации с теноритом, афтиталитом, медными арсенатами сине-зеленого и светло-зелёного цвета	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-12	Длиннопризматические до игольчатых кристаллы псевдобрукита размером до 0.8 мкм на санидине в ассоциации с сильвином и гематитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-13	Длиннопризматические кристаллы псевдобрукита размером до 0.6 мкм сложной огранки на санидине в ассоциации с тонкоигольчатым касситеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-14	Обильная корка, состоящая из коричневых кристаллов псевдобрукита, на базальтовом шлаке в ассоциации с йохиллеритом, гематитом, касситеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T3937	Сростки игольчатых кристаллов цинкита размером до 0.2 мм в ассоциации с флинтеитом, чубаровитом, фторфлогопитом на гематитовой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4292	Обособленные ажурные агрегаты длиннопризматического белого цинкита в ассоциации с чубаровитом на базальтовом шлаке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4307	Обильная корка из короткопризматических кристаллов до 60 мкм преимущественно прозрачного цинкита со стеклянным блеском на сильвин-галитовой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

T4310	Обильная корка из короткопризматических кристаллов цинкита со стекляннм блеском на сильвине	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4650	Агрегаты сдвойникованных стальнo-серых кристаллов тенорита на кремовом санидине и йохиллерите. Также встречаются обособленные агрегаты, состоящие из изометричных кристаллов гематита, игольчатых кристаллов рутила, покрытых арканитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4707(Н,К)	Желто-оранжевая касситеритовая корка на базальтовом шлаке, на которую нарастают ажурные агрегаты, состоящие из сростков таблитчатых до длиннопризматических кристаллов гематита. На гематит нарастают кубические кристаллы молочно-белого сильвина	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4709	Обильные светло-желтые до красного сферолиты касситерита в тесном срастании с таблитчатым гематитом, покрытые бесцветной коркой щелочных сульфатов. В ассоциации присутствует фторфлогопит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4710	Красно-жёлтые кристаллы касситерита: сростки игольчатых кристаллов и коленчатые двойники на изометричных кристаллах гематита. В ассоциации – урусовит, йохиллерит, более поздний афтиталит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4711Н	Одиночные кристаллы псевдобрукита нарастают на санидиновую корку, которая также покрыта коркой из радиально-лучистых агрегатов касситерита с более поздними толстотаблитчатыми кристаллами гематита. В ассоциации – сильвин, йохиллерит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T4711М	Корка из игольчатых кристаллов касситерита от светло-жёлтого до красного цвета на таблитчатых и изометричных кристаллах гематита в ассоциации с обильным фторфлогопитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5648	Ажурные агрегаты шпинели и купрошпинели от желто-коричневого до красно-коричневого цвета на гематитовой корке в ассоциации с сульфатами К-Na и йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5655	Агрегаты магнезиоферрита размером до 1 мм с присыпкой сульфата Na-Ca-F. На срезе таких агрегатов видны ламели гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5659	Присыпка из одиночных кристаллов ганита красно-коричневого цвета размером до 50 мкм на молочно-белом лангбейните и гематите	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

T5660	Октаэдрические кристаллы шпинели (размером до 20 мкм) и их сростки на ажурных агрегатах йохиллерита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5661	Купрошпинель обрастает таблитчатые кристаллы гематита размером до 50 мкм	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5662	Темно-коричневая корочка купрошпинели на кристаллах гематита, нарастающих на светло-коричневую мелкокристаллическую корку фторфлогопита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5663	Октаэдрические кристаллы купрошпинели размером до 20 мкм, нередко сдвойникованные, нарастают на сульфатную корку, состоящую из ангидрита и сульфатов Na-Ca	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5664	Обильная шпинелидная корка, состоящая из сростков октаэдрических светло-коричневых кристаллов термаэрогенита (средний размер кристаллов – 20 мкм), нарастает на пластинчатые темно-серые кристаллы тенорита, полупрозрачную кальциолангбейнитовую корку, светло-зелёный урусовит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5665	Тонкие (до 5 мкм) темно-коричневые корочки термаэрогенита обрастают таблитчатые кристаллы гематита размером до 40 мкм в ассоциации с йохиллеритом и афтиталитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5666	Шпинелидная корка, состоящая из сростков октаэдрических кристаллов термаэрогенита светло-коричневого цвета (размер одиночных кристаллов – до 30 мкм)	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5667	Мелкокристаллическая корка, состоящая из изометричных кристаллов гематита, а также шпинели (размером до 40 мкм) со включениями псевдобрукита. Присутствует тенорит в виде ажурных сростков лопастных кристаллов и йохиллерит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5669	Светло-коричневые октаэдрические кристаллы и их сростки размером до 20 мкм гематита и термаэрогенита нарастают на сростки пластинчатых кристаллов тенорита в ассоциации с сильвином, сульфатами группы лангбейнита и арсенатами группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5670	Красно-коричневая прерывистая корка, состоящая из купрошпинели и шпинели, на гематите и белом вантгоффите	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

T5671	Мелкокристаллическая светло-коричневая корочка из ганита, нарастающая на тенорит, йохиллерит, гематит, ангидрит. Редко встречаются тонкие корочки купрошпинели, обрастающие гематит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5672	Одиночные темно-коричневые кристаллы ганита и купрошпинели (размером до 20 мкм) на белой кальциолангбейнитовой корке. Иногда шпинелиды нарастают на тенорит, который находится в тесных срастаниях с урусовитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5673	Светло-коричневые корочки ганита и термаэрогенита на гематите; обилён лангбейнит и медный арсенат из группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5674	Горчично-желтая корка ганита и красно-коричневая корка магнезиоферрита на белом санидине, который заполняет поры в базальтовом шлаке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5675	Прерывистая шпинелевая корочка от светло-коричневого до темно-коричневого цвета на пластинчатых кристаллах тенорита, нарастающих на сульфаты К-Mg и йохиллерит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5676	Обильный ганит в виде корочки от светло- до темно-коричневого цвета на гематите, тенорите, урусовите, ламмерите	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5677	Светло-коричневая прерывистая корка из кристаллов купрошпинели в ассоциации с теноритом и фторфлогопитом на белой сульфатной корке, состоящей из лангбейнита и вантгоффита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5678	Сдвойникованные светло-жёлтые кристаллы рутила на афтиталит-пальмиеритовой корке. Рутил нередко нарастает на короткопризматические красно-коричневые кристаллы псевдобрукита. Участками встречаются поздние агрегаты таблитчатых кристаллов гематита с признаками растворения. Установлен тилазит в срастании с рутилом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5681	Корочки купрошпинели (толщиной до 20 мкм) на таблитчатых кристаллах гематита и их сростках	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5683	Желтые корочки рутила на гематите в ассоциации с пальмиеритом и темно-синим брадачекитом (?)	фум. Ядовитая
T5690	Длиннопризматические кристаллы гематита размером до 0.15 мм в ассоциации с содалитом на сульфатной корке	Ангидритовая зона фум. Арсенатная

T5691-1	Присыпка из желто-оранжевых кристаллов рутила размером до 40 мкм на одиночных тёмно-синих кристаллах минералов группы алюодита и белом санидине	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5701	Мелкокристаллическая корка из хорошо огранённых красно-коричневых кристаллов (размером до 20 мкм) шпинелидов на гематит-сульфатной корке. Встречаются сложные сростания ганита и термаэрогенита на агрегатах гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5713	Темно-коричневые корочки псевдобрукита на сростках таблитчатых кристаллов гематита. Присутствует обильный фторфлогопит, лангбейнит, сиреневого цвета арсенат из группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T5907	Изометричные агрегаты магнезиоферрита размером до 0.15 мм в ассоциации с гематитом нарастают на уплощённые кристаллы кальцийохиллерита, форстерит. В сростании с магнезиоферритом находится уэкфилдит-(Y)	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
T-6359	Массивная рыжая корочка рутила на санидине, на которую нарастают игольчатые кристаллы тенорита и их сростки, а также арсенаты группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-6373	Игольчатые лимонно-жёлтые кристаллы касситерита нарастают на бадаловит совместно с гематитом, более поздний сильвин обрастает касситеритовые иглы	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-6378	Желтые почки и иглы касситерита в ассоциации с йохиллеритом, теноритом гематитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T6477	Мелкокристаллическая корка из октаэдрических кристаллов магнезиоферрита (размером до 20 мкм) на неидентифицируемой смеси минералов Pb-Al-Si-P-Cl	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТА-233	Корунд обрастает кристаллы гематита размером до 30 мкм в ассоциации со фторфлогопитом, содалитом и коркой, состоящей из смеси сульфатов K-Na-Ca-F	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТА-240	Две генерации касситерита: темно-красные агрегаты радиально-лучистых кристаллов на гематите и светло-оранжевая массивная корка (подложка для гематитовых кристаллов)	Зона МГА фум. Арсенатная

ТА-247	Сферолиты гематита с нашлёпками пластинчатого корунда нарастают на лангбейнитовую корку. Корунд также обрастает короткостолбчатые кристаллы гематита и встречается в виде сростков пластинчатых кристаллов	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТС237	Обильные бесцветные до бежевых сферолиты и корки кристобалита на йохиллерите, бадаловите, тилазите. Хорошо проявлена структура типа рыбьей чешуи у кристобалитовых корок. В ассоциации также гематит, псевдобрукит, литидионит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТС239	Бежевые кавернозные корочки кристобалита покрывают минералы ряда сильвин-галит, йохиллерит, санидин; также в ассоциации: гематит, касситерит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТС242	Массивные полупрозрачные корки тридимита в тесном сростании с белым санидином. В ассоциации – касситерит, берцелиит, минералы группы алюодита, минералы ряда-сильвин-галит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН-01	Обильная гематитовая корка, на которую нарастают агрегаты, состоящие из сростков короткопризматического гематита (размер отдельных кристаллов – до 0.7 мм). Гематит нередко покрыт афтиталитовой коркой в ассоциации с арсенатами группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН-02	Обильная корка из пластинчатых кристаллов тенорита, нередко сдвойникованных, нарастает на йохиллерит и сульфаты Na-Ca-K	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН168	Таблитчатые кристаллы гематита (размером до 50 мкм) с побежалостью нарастают на базальтовый шлак и нередко покрыты белесой гипсовой коркой	ЮФП г. 1004
ТН170	Пластинчатые до таблитчатых черные кристаллы гематита размером до 0.2 мм на выветрелом базальтовом шлаке	ЮФП г. 1004
ТН171	Массивный гематит в тесном сростании с травяно-зеленым фольбортитом	ЮФП г. 1004
ТН172	Мелкие одиночные кристаллы гематита с сильным металлическим блеском на красном базальтовом шлаке	ЮФП г. 1004
ТН173	Щетка железно-черных пластинчатых кристаллов гематита в ассоциации зеленовато-коричневыми ванадатами меди	ЮФП г. 1004
ТН174	Обильный мелкокристаллический (размером до 50 мкм) таблитчатый гематит на базальтовом шлаке, покрытый более поздним опалом	ЮФП г. 1004

ТН175	Темно-серая теноритовая корка с побежалостью в ассоциации с мелкокристаллическим гематитом, заполняющим поры базальтового шлака. Установлены пластинчатые красные кристаллы гематита, нарастающие на более ранний гематит	ЮФП г. 1004
ТН176	Щётка из пластинчатых кристаллов гематита (размер кристаллов – до 0.1 мм), заполняющая поры в базальтовом шлаке	ЮФП г. 1004
ТН-184	Сферолиты гематита (диаметром до 0.1 мм) с более поздними эпитаксически выросшими длиннопризматическими кристаллами гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН-186	Плотная красная касситеритовая корка на базальтовом шлаке в ассоциации с гематитом, бадаловитом и более поздним сильвином	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН-188	Обильный мелкокристаллический (размер кристаллов до 20 мкм) псевдобрукит и гематит на силикатной корке (фторфлогопит, санидин)	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН-214	Пластинчатый корунд обрастает сферолиты гематита, нарастающие на белую корку сульфатов Са-К	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН-225	Ажурные агрегаты из длиннопризматических кристаллов гематита (размером до 0.1 мм), нарастающие на ярко-синие кристаллы йохиллерита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТН-226	Ажурные агрегаты гематита с металлическим блеском, нарастающие на базальтовый шлак	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
ТН-227	Массивный гематит в ассоциации с диопсидом	Ангидритовая зона фум. Арсенатная
ТН-236	Присыпка из одиночных таблитчатых кристаллов гематита и мелкозернистого касситерита на крупных (до 1.5 мм) кристаллах йохиллерита в ассоциации с афтиталитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
Т-К	Рубашка из ярко-красных нередко сдвойникованных короткопризматических кристаллов касситерита на бочонковидных кристаллах гематита в ассоциации с более поздним афтиталитом и йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТК-154	Гладкогранные кристаллы гематита пинакоидально-призматического габитуса в сростании с мелкозернистым касситеритом на санидиновой корке в ассоциации с арсенатами группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

TK-157	Короткопризматические кристаллы гематита на корке, состоящей из опала и арканита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-158	Массивные корки, полые кристаллы, мелкозернистые агрегаты сурьмосодержащего касситерита в тесной ассоциации с гематитом и арканитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-159	Корка, состоящая из столбчатых кристаллов касситерита от желтого до оранжевого цвета, в тесном сростании с арсенатами (бадаловит, хатертит, евсеевит). На касситерит-арсенатную корку нарастают изометричные кристаллы гематита (размером до 40 мкм) и их сростки	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-161 (Т6376)	Рутил в виде игольчатых кристаллов на санидине и гематите, а также незакономерные сростания рутила и касситерита. Хорошо огранённые мелкие (до 20 мкм) кристаллы рутила нарастают на бадаловит в ассоциации с касситеритом и арсмирандитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-163	Игольчатые кристаллы гематита размером до 0.2 мм нарастают на тенорит и сильвин. Встречаются массивные почкообразные агрегаты касситерита, на которые нарастают розетки из кристаллов санидина	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-164	Прерывистая желтая корка касситерита на гематите	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-182	Тонкая красная корочка касситерита, заполняющая поры в базальтовом шлаке совместно с гематитом	Зона МГА фум. Арсенатная
TK-193	Красно-коричневая касситеритовая корка на досковидных зеленовато-серых кристаллах бадаловита в ассоциации с гематитом, ортоклазом	Зона МГА фум. Арсенатная
TK-197	Оранжево-красные корочки касситерита в ассоциации с сульфатом К-Na, на которые нарастают таблитчатые кристаллы гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-199	Кирпично-красные корки касситерита и черные кристаллы гематита обрастают агрегаты шестоватых зеленовато-серых кристаллов арсенатов группы алюодита	Зона МГА фум. Арсенатная
TK-201	Радиально-лучистые агрегаты касситерита оранжевого цвета в тесном сростании с таблитчатыми кристаллами гематита. В ассоциации - кальцийохиллерит, афтиталит, сильвин	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

TK-215	Корки, состоящие из радиально-лучистых агрегатов касситерита от светло-оранжевого до красного цвета, в тесном сростании с агрегатами таблитчатых кристаллов (размером до 0.5 мм) гематита	Зона МГА фум. Арсенатная
TK-217	Тесные сростания гематита и касситерита, эти два минерала образуют псевдоморфозы по игольчатым кристаллам (размером до 2 мм) неустановленного минерала	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TK-228	Обильные радиально-лучистые агрегаты касситерита размером до 0.3 мм от светло-желтого до оранжевого цвета в тесном сростании с таблитчатыми кристаллами гематита на сульфатной корке в ассоциации с кальцийохиллеритом	Зона МГА фум. Арсенатная
TK-230	Сагенитовая решетка касситерита на таблитчатых кристаллах гематита (размер кристаллов – до 3 мм), в ассоциации: кальцийохиллерит, ангидрит, афтиталит	Зона МГА фум. Арсенатная
TK-250	Золотисто-желтые корочки касситерита, нарастающие на оливково-зеленый тилазит, синий йохиллерит и кальцийохиллерит. Более поздние минералы: сильвин, гематит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
T-P	Сурьмосодержащий кирпично-красный рутил на белой санидиновой корке в ассоциации с ламмеритом и теноритом	фум. Ядовитая
TP-152	Кристаллы пластинчатого гематита нарастают на игольчатые кристаллы рутила размером до 0.1 мкм. Рутил также представлен жёлтыми корками (толщиной до 10 мкм) на гематите	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TP-153	Уплощенные и изометричные кристаллы псевдобрукита размером до 40 мкм в ассоциации с касситеритом на санидин-сильвиновой корке	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TP-162	Массивная касситеритовая корка желто-оранжевого цвета, покрытая одиночными изометричными кристаллами гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TP-194	Соломенно-желтые игольчатые кристаллы размером до 50 мкм минералов ряда рутил-касситерит, нарастающие на арсенаты группы алюодита, в ассоциации с гематитом, теноритом, сильвином	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
TP-202	Тонкие желтые корочки касситерита на санидине в ассоциации с йохиллеритом, сульфатами K-Na и редким псевдобрукитом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

ТР-209	Корочка темно-коричневых кристаллов псевдобрукита (размером до 20 мкм) на санидине в ассоциации с гематитом и арсенатами группы алюодита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТР-210	Присыпка из одиночных красно-коричневых короткопризматических кристаллов псевдобрукита (размером до 30 мкм) и таблитчатых кристаллов гематита на санидиновой корке в ассоциации с йохиллеритом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТР-211	Мелкокристаллические лимонно-желтые корочки рутила и темно-коричневые корочки псевдобрукита, нарастающие на арсенаты группы алюодита и тенорит	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТР-218	Обильные корки из игольчатых темно-коричневых кристаллов псевдобрукита (размером до 20 мкм), нарастающие на гематит и фторфлогопит, в ассоциации с рутилом	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТР-241	Светло-желтые иглы рутила (размером до 50 мкм) на зеленовато-сером арсенате группы алюодита, в ассоциации с таблитчатыми кристаллами гематита	Полиминеральная зона фум. Арсенатная
ТК-207	Обильная гематит-касситеритовая корка в ассоциации с более поздним сильвином, а также псевдоморфозы гематита и касситерита по игольчатым кристаллам (размером до 1 мм) неустановленного минерала	Полиминеральная зона фум. Арсенатная

Приложение 2. Химический состав фумарольных оксидов

Гематит (ЮФП г. 1004)

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	H22-10_01	H22-10_02	H22-11_01	H22-27_02	H22-7_01	H22-7_03	H22-7_04	H22-7_05	H22-7_06	H22-7_07	H22-8_01	H22-9_01	TH168_01	TH170_01	TH171_01	TH172_01	TH173_01	TH175_01	TH176_01	H22-1_03
Массовые %																				
MgO	0.12	-	-	0.21	-	-	0.90	1.22	-	-	-	-	-	-	0.43	-	-	-	-	1.16
MnO	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.22	-	-	-
FeO	-	-	0.38	0.14	0.56	-	-	-	-	-	-	-	0.63	0.31	0.27	0.51	0.18	0.46	0.99	-
CuO	-	0.88	-	-	-	0.34	-	-	-	-	-	0.76	-	-	-	-	-	-	-	2.00
Al ₂ O ₃	0.10	-	0.09	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.53	0.56	0.75	-	-	0.48
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	97.42	97.01	97.92	96.08	96.37	97.83	97.51	98.21	98.79	98.70	97.06	97.86	97.05	99.38	96.57	98.43	97.03	99.57	97.82	94.62
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.45	-	-	0.87
SnO ₂	-	-	0.79	1.47	1.18	-	-	-	-	-	-	-	1.33	0.64	2.17	1.08	-	0.97	2.07	-
Сумма	97.64	97.89	99.18	98.48	98.11	98.17	98.41	99.50	98.79	98.70	97.06	98.62	99.13	100.33	99.97	100.58	98.63	101.00	100.88	99.13
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																				
Mg	0.005	-	-	0.008	-	-	0.036	0.048	-	-	-	-	-	-	0.017	-	-	-	-	0.045
Mn ²⁺	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-
Fe ²⁺	-	-	0.008	0.003	0.013	-	-	-	-	-	-	-	0.014	0.007	0.006	0.011	0.004	0.010	0.022	-
Cu ²⁺	-	0.018	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-	0.015	-	-	-	-	-	-	-	0.040
Al	0.003	-	0.003	0.013	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.017	0.017	0.024	-	-	0.015
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-
Cr ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.992	1.982	1.980	1.956	1.974	1.993	1.964	1.951	2.000	2.000	2.000	1.985	1.969	1.986	1.937	1.960	1.958	1.980	1.956	1.891
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009	-	-	0.009
Sn	-	-	0.008	0.016	0.013	-	-	-	-	-	-	-	0.014	0.007	0.023	0.011	-	0.010	0.022	-

Примечание. Здесь и далее значения ниже предела обнаружения отмечены "-".

№ анализа	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
	H22-3_04	H22-31_01	H22-32_01	H22-32_02	H22-32_03	H22-32_05	H22-4_01	H22-4_02	H22-4_03	H22-4_04	H22-4_08	H22-4_09	H22-4_10	H22-4_11	H22-47_06	H22-47_09	H22-5_01	H22-5_02	H22-5_03	H22-6_02	H22-6_03
Массовые %																					
MgO	-	-	-	-	0.23	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	3.60	-	-	-	-	0.34	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	-	0.42	0.59	1.28	-	-	1.26	1.42	2.00	0.37	0.99	-	0.89	0.92	-	0.10	-	-	-	-	1.16
CuO	-	-	0.98	0.53	0.19	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	1.01	0.91	1.41	3.41	-	-	-	-	-	-	-	-	1.26	-	-	-	-	0.69	0.40
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-
Cr ₂ O ₃	-	-	2.25	1.97	0.62	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	0.53	-	-	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.70	-	-	-	-	0.28	-
Fe ₂ O ₃	98.14	97.39	91.34	92.02	93.92	91.82	95.22	94.04	92.64	97.65	95.15	97.64	96.56	96.30	81.87	98.13	98.20	98.44	97.50	96.57	94.75
TiO ₂	-	-	-	-	0.23	1.73	-	-	-	-	-	-	-	-	8.73	-	-	-	-	0.37	-
SnO ₂	-	0.89	-	-	-	-	2.65	2.98	4.19	0.77	2.08	-	1.87	1.93	-	0.20	-	-	-	-	2.43
Sb ₂ O ₅	-	-	1.66	1.98	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	98.14	98.70	97.83	98.69	97.08	98.35	99.13	98.44	98.83	98.79	98.22	97.64	99.32	99.15	97.69	98.43	98.20	98.44	97.50	98.46	98.74
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																					
Mg	-	-	-	-	0.009	0.027	-	-	-	-	-	-	-	-	0.142	-	-	-	-	0.013	-
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	-	0.009	0.013	0.029	-	-	0.028	0.032	0.045	0.008	0.022	-	0.020	0.021	-	0.002	-	-	-	-	0.026
Cu ²⁺	-	-	0.020	0.011	0.004	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	0.032	0.029	0.045	0.106	-	-	-	-	-	-	-	-	0.039	-	-	-	-	0.022	0.013
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.004	-
Cr ³⁺	-	-	0.048	0.042	0.013	0.011	-	-	-	-	-	-	-	-	0.011	-	-	-	-	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.068	-	-	-	-	0.011	-
Fe ³⁺	2.000	1.981	1.870	1.871	1.922	1.836	1.943	1.936	1.910	1.984	1.955	2.000	1.960	1.959	1.652	1.996	2.000	2.000	2.000	1.946	1.935
Ti	-	-	-	-	0.002	0.017	-	-	-	-	-	-	-	-	0.087	-	-	-	-	0.004	-
Sn	-	0.009	-	-	-	-	0.028	0.032	0.045	0.008	0.022	-	0.020	0.021	-	0.002	-	-	-	-	0.026
Sb ⁵⁺	-	-	0.017	0.020	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Гематит: фум. Арсенатная и фум. Ядовитая (образец ТРТ)

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	O2021-30_01	5655_05	O2021-43_01	O2021-30_04	O2021-45_01	O2021-40_03	GS2_02	Th-226_02	H21-17_10	TH101_01	H21-20_02	GS10_01	O2021-55_01	O2021-30_02	O2021-23_01	O2021-30_05	O2021-46_01	GS6_01	TH1H_03	5655_06
Массовые %																				
MgO	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	0.16	0.22	-	-	0.28	0.39	0.27	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	0.13	-	-	-	0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10
FeO	0.11	-	-	-	-	0.47	-	-	0.25	0.43	-	0.12	0.88	0.12	-	-	0.57	0.16	0.46	-
CuO	0.31	-	-	0.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.81	-	0.77	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.30	-	0.17	0.24	-	0.73	0.79	0.39	-	0.31	-	0.59	0.40	0.48	0.74
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.07	-	0.23	0.42	-	-	-	0.08	-	-	-	-	-	0.47	-	0.45	-	-	-	0.18
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	0.34	-	-	0.27	-	-	0.17	-	-	-	-	0.36	-	-	-	1.10
Fe ₂ O ₃	100.53	100.30	100.28	100.25	100.25	99.71	99.63	99.58	99.57	99.30	99.26	99.20	99.17	99.06	99.02	99.02	98.92	98.88	98.87	98.80
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.48	0.51	0.04	0.36	-	0.28	0.25	-	0.18	-	0.11
SnO ₂	0.82	-	-	-	-	1.21	0.27	-	0.52	-	-	1.00	1.17	0.43	0.43	-	2.20	-	0.96	-
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.73	-	-	-	-	-	-
Сумма	101.84	100.30	100.51	101.04	100.59	101.75	100.28	100.10	100.58	100.21	101.00	101.37	101.97	101.62	100.32	101.64	102.55	99.62	100.77	101.03
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																				
Mg	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	0.006	0.009	-	-	0.011	0.015	0.010	-	-	-
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	0.002
Fe ²⁺	0.002	-	-	-	-	0.010	-	-	0.005	0.010	-	0.003	0.019	0.003	-	-	0.012	0.004	0.010	-
Cu ²⁺	0.006	-	-	0.007	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.016	-	0.015	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	0.009	-	0.005	0.007	-	0.023	0.024	0.012	-	0.010	-	0.018	0.013	0.015	0.023
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ³⁺	0.001	-	0.005	0.009	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	0.010	-	0.009	-	-	-	0.004
Mn ³⁺	-	-	-	-	0.007	-	-	0.005	-	-	0.003	-	-	-	-	0.007	-	-	-	0.022
Fe ³⁺	1.981	2.000	1.995	1.984	1.993	1.965	1.989	1.988	1.982	1.981	1.954	1.953	1.949	1.960	1.969	1.941	1.936	1.980	1.965	1.947
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.010	0.010	0.001	0.007	-	0.006	0.005	-	0.004	-	0.002
Sn	0.009	-	-	-	-	0.013	0.003	-	0.005	-	-	0.010	0.012	0.005	0.005	-	0.023	-	0.010	-
Sb ⁵⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-	-

№ анализа	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
	H21-10_04	H21-17_07	O2021-19_01	TPT_01	O2021-54_01	GS11_01	GS5_01	H21-17_05	O2021-22_01	H21-12_01	O2021-52_01	O2021-48_01	T4707_01	O2021-47_01	H21-18_01	GS2_01	H22-18_01	H21-28_01	Th-225_01	T4707K_03	H21-28_04
Массовые %																					
MgO	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-	-	-	-	-
FeO	-	-	0.41	0.10	0.26	0.25	-	-	0.11	-	1.09	0.15	0.74	0.40	0.11	0.06	-	0.65	0.18	0.23	0.37
CuO	-	-	-	0.83	0.46	-	-	-	0.53	-	-	1.30	-	-	-	-	-	-	0.21	0.33	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.58	-	-	0.32	0.34	0.62	1.13	0.20	-	0.17	0.35	1.03	-	-	0.39	0.21	0.15	-	0.55	0.78	0.19
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.13	-	-	-	-	-	0.27	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.08	0.15	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-	0.12	-	-	-	0.17	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.42	-	-	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	98.78	98.78	98.67	98.66	98.65	98.59	98.56	98.52	98.44	98.33	98.31	98.26	98.25	98.23	98.15	98.14	98.10	98.01	97.99	97.99	97.97
TiO ₂	-	-	-	0.95	0.75	0.28	0.24	-	0.65	-	-	1.47	0.58	-	0.12	-	-	-	-	0.49	-
SnO ₂	-	-	0.85	-	-	-	0.23	-	-	-	2.29	-	0.46	0.83	-	0.57	-	1.37	0.77	0.19	0.77
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99.36	98.78	99.93	100.94	100.61	99.74	100.77	98.72	99.73	99.17	102.04	102.51	100.03	99.46	98.89	99.46	98.25	100.03	99.87	100.01	99.30
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов М = 2 и 3 атома О																					
Mg	-	-	-	-	-	-	0.007	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	-	-	0.009	0.002	0.006	0.006	-	-	0.002	-	0.024	0.003	0.016	0.009	0.002	0.001	-	0.015	0.004	0.005	0.008
Cu ²⁺	-	-	-	0.016	0.009	-	-	-	0.011	-	-	0.025	-	-	-	-	-	-	0.004	0.007	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.018	-	-	0.010	0.011	0.019	0.035	0.006	-	0.005	0.011	0.031	-	-	0.012	0.007	0.005	-	0.017	0.024	0.006
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	0.006	-	-	-	-	-
Cr ³⁺	-	-	-	0.002	0.003	-	-	-	-	-	-	0.006	-	-	0.003	-	-	-	0.004	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	0.008	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.982	2.000	1.982	1.951	1.957	1.969	1.942	1.994	1.974	1.978	1.941	1.906	1.967	1.982	1.980	1.975	1.995	1.971	1.963	1.952	1.978
Ti	-	-	-	0.019	0.015	0.006	0.005	-	0.013	-	-	0.029	0.012	-	0.002	-	-	-	-	0.010	-
Sn	-	-	0.009	-	-	-	0.002	-	-	-	0.024	-	0.005	0.009	-	0.006	-	0.015	0.008	0.002	0.008

№ анализа	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
	O2021-36_01	O2021-56_01	H21-27_01	H22-18_03	H22-2_01	TK-184_01	O2021-40_01	H22-17_02	TH115_02	H22-18_02	H21-3_01	GS9_01	H21-23_01	T4707H_02	H21-9_05	H21-5_01	H21-26_01	O2021-23_02	T4707_02	H21-17_02	TK-197_02
Массовые %																					
MgO	-	-	-	-	-	-	0.36	-	-	-	0.36	0.48	0.24	-	-	0.37	-	0.67	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	0.79	0.36	-	0.27	-	0.56	0.32	0.29	0.85	0.21	0.21	-	-	0.75	-	0.35	-	0.32	0.49	-	0.68
CuO	-	-	0.14	-	0.24	-	-	-	-	-	-	-	0.31	-	-	0.18	-	-	0.53	-	0.34
Al ₂ O ₃	-	-	0.21	-	0.19	-	0.78	-	0.52	0.10	0.45	0.87	0.63	-	-	0.50	0.43	1.17	-	-	1.10
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.47	0.07	-	-	-	0.21	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	97.96	97.92	97.91	97.87	97.81	97.79	97.77	97.69	97.67	97.66	97.59	97.59	97.51	97.50	97.47	97.46	97.43	97.42	97.41	97.40	97.24
TiO ₂	-	-	-	-	0.11	-	1.07	-	-	-	-	0.81	0.91	0.72	-	1.30	-	1.68	0.94	-	0.77
SnO ₂	1.65	0.76	-	0.56	-	1.17	-	0.61	1.79	0.45	1.78	-	-	0.22	-	-	-	-	0.26	-	0.61
Сумма	100.40	99.04	98.34	98.70	98.35	99.52	100.30	98.59	100.83	98.48	100.39	100.41	99.78	99.19	97.47	100.35	98.07	101.26	99.63	97.40	100.74
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов М = 2 и 3 атома О																					
Mg	-	-	-	-	-	-	0.014	-	-	-	0.014	0.019	0.009	-	-	0.015	-	0.026	-	-	-
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	0.018	0.008	-	0.006	-	0.013	0.007	0.007	0.019	0.005	0.005	-	-	0.017	-	0.008	-	0.007	0.011	-	0.015
Cu ²⁺	-	-	0.003	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	0.006	-	-	0.004	-	-	0.011	-	0.007
Al	-	-	0.007	-	0.006	-	0.024	-	0.016	0.003	0.014	0.027	0.020	-	-	0.015	0.014	0.036	-	-	0.034
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ³⁺	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009	0.001	-	-	-	0.004	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.965	1.984	1.989	1.988	1.988	1.975	1.934	1.987	1.946	1.986	1.948	1.925	1.943	1.966	2.000	1.929	1.982	1.899	1.957	2.000	1.923
Ti	-	-	-	-	0.001	-	0.021	-	-	-	-	0.016	0.018	0.015	-	0.026	-	0.033	0.019	-	0.015
Sn	0.018	0.008	-	0.006	-	0.013	-	0.007	0.019	0.005	0.019	-	-	0.002	-	-	-	-	0.003	-	0.006

№ анализа	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83
	T4707_H_03	GS10_02	O2021-50_01	O2021-32_01	H22-15_01	H21-8_01	TK-186_05	H21-17_04	TK-240_02	T14_02	T4707_H_03	H22-17_01	H22-2_03	H21-24_01	O2021-20_02	H21-9_01	TH1H_01	O2021-57_01	O2021-40_02	T4707_H_02	H21-17_01
Массовые %																					
MgO	-	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29	0.53	-	-	-	0.71	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	0.43	-	-	-	-	0.01	0.25	-	-	-	-	-	-
FeO	0.49	-	1.55	0.47	-	0.76	0.84	-	0.35	1.03	0.50	0.51	-	-	0.33	0.03	0.50	1.10	0.46	0.96	-
CuO	0.45	-	-	0.66	-	-	-	-	0.31	-	-	-	0.31	-	-	-	0.07	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	1.54	-	-	-	0.29	-	0.13	1.01	0.63	0.36	-	0.28	1.16	0.37	2.90	1.26	-	1.01	0.50	-
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.32	-	-	-	-	0.08	1.17	-	-	-	-	-	-	-	-	0.13	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	97.22	97.16	97.13	97.07	97.05	97.01	96.99	96.96	96.96	96.90	96.90	96.89	96.82	96.80	96.79	96.72	96.70	96.67	96.67	96.63	98.68
TiO ₂	0.79	0.66	-	1.18	-	-	-	-	1.07	1.14	-	-	-	0.59	-	-	-	-	1.92	-	-
SnO ₂	0.38	-	3.26	-	-	1.60	1.77	-	0.22	-	1.04	1.07	-	-	3.20	0.07	1.18	2.30	-	2.02	-
Сумма	99.33	99.83	101.94	99.70	97.05	99.66	99.60	97.09	100.43	100.87	98.80	98.47	97.41	99.15	101.47	99.72	99.71	100.07	100.90	100.11	98.68
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																					
Mg	-	0.018	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.011	0.021	-	-	-	0.028	-	-
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	0.010	-	-	-	-	0.000	0.006	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	0.011	-	0.034	0.010	-	0.017	0.019	-	0.008	0.022	0.011	0.012	-	-	0.007	0.001	0.011	0.025	0.010	0.021	-
Cu ²⁺	0.009	-	-	0.013	-	-	-	-	0.006	-	-	-	0.006	-	-	-	0.001	-	-	-	-
Al	-	0.048	-	-	-	0.009	-	0.004	0.031	0.019	0.011	-	0.009	0.036	0.012	0.090	0.040	-	0.031	0.016	-
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ³⁺	-	-	-	0.007	-	-	-	-	0.002	0.024	-	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.006	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.960	1.921	1.931	1.946	2.000	1.957	1.962	1.996	1.920	1.911	1.966	1.977	1.985	1.934	1.921	1.909	1.935	1.951	1.891	1.941	2.000
Ti	0.016	0.013	-	0.024	-	-	-	-	0.021	0.022	-	-	-	0.012	-	-	-	-	0.038	-	-
Sn	0.004	-	0.034	-	-	0.017	0.019	-	0.002	-	0.011	0.012	-	-	0.034	0.001	0.013	0.025	-	0.021	-

№ анализа	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
	H21-17_03	H21-17_06	T4709 O_03	H21-21_04	T4709 H_05	T2_04	T4711 H_02	TK-186_07	H21-5_01	T14_01	T12_01	H21-21_03	H21-20_01	TH114_01	Th-214_01	H21-25_01	T4711 M_01	O2021-39_01	Тр-194_02	TK-217_03	GS9_03
Массовые %																					
MgO	-	-	0.86	0.09	0.54	-	-	-	-	-	-	0.35	0.32	-	0.72	0.48	0.65	0.75	-	-	0.62
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.26	-	-	0.10	-	-	-	-	-
FeO	-	-	0.20	-	0.17	0.36	0.88	0.27	0.20	0.91	0.46	-	-	0.96	-	-	0.20	0.61	0.96	1.22	-
CuO	-	-	-	-	-	0.69	-	0.64	-	-	0.93	-	-	-	0.20	0.28	-	-	0.72	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	0.42	1.60	-	1.80	1.71	-	0.23	1.79	0.40	0.91	0.85	-	2.20	0.55	0.35	0.66	0.36	-	1.02
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.10	-	-	-	0.25	-	-	0.44	-	-	0.33	0.14	0.10	-	-	0.44	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	0.42	-	-	-	-	-	-	-	0.45	0.36	-	-	0.22	-	-	-	-	0.49
Fe ₂ O ₃	97.55	97.52	96.48	96.42	96.30	96.23	96.16	96.16	96.16	96.12	96.11	96.05	95.98	95.96	95.87	95.85	95.82	95.81	95.78	95.72	95.71
TiO ₂	-	-	-	0.15	-	1.09	0.34	0.94	-	1.01	1.45	0.67	0.93	0.98	0.78	1.34	-	0.29	1.79	-	1.13
SnO ₂	-	-	3.64	-	2.38	-	1.20	-	0.43	-	-	-	-	0.17	-	-	2.85	3.53	-	2.56	-
Сумма	97.55	97.52	101.60	98.78	99.39	100.17	100.29	98.26	97.02	99.83	99.79	98.43	98.70	98.40	99.91	98.92	99.87	101.65	100.05	99.50	99.26
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																					
Mg	-	-	0.034	0.004	0.022	-	-	-	-	-	-	0.014	0.013	-	0.028	0.019	0.026	0.029	-	-	0.024
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.006	-	-	0.002	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	-	-	0.004	-	0.004	0.008	0.019	0.006	0.005	0.020	0.010	-	-	0.022	-	-	0.004	0.013	0.021	0.028	-
Cu ²⁺	-	-	-	-	-	0.014	-	0.013	-	-	0.019	-	-	-	0.004	0.006	-	-	0.014	-	-
Al	-	-	0.013	0.050	-	0.056	0.053	-	0.007	0.056	0.013	0.029	0.027	-	0.068	0.017	0.011	0.020	0.011	-	0.032
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.006
Cr ³⁺	-	-	-	0.002	-	-	-	0.005	-	-	0.009	-	-	0.007	0.003	0.002	-	-	0.009	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-	-	0.009	0.007	-	-	0.004	-	-	-	-	0.010
Fe ³⁺	2.000	2.000	1.911	1.933	1.949	1.901	1.908	1.956	1.983	1.904	1.920	1.935	1.928	1.949	1.882	1.922	1.928	1.894	1.908	1.945	1.905
Ti	-	-	-	0.003	-	0.022	0.007	0.019	-	0.020	0.029	0.013	0.019	0.020	0.015	0.027	-	0.006	0.036	-	0.022
Sn	-	-	0.038	-	0.026	-	0.013	-	0.005	-	-	-	-	0.002	-	-	0.030	0.037	-	0.028	-

№ анализа	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124
	H21-4_01	O2021-34b_01	ТН1А_09	O2021-28_01	ТКН_05	T12_02	H21-7_01	T4709H_02	Тр-198_02	T4711B_01	ТК-230_01	T2_05	H21-17_08	H21-28_03	H22-15_03	T4711HM_01	ТК-199_02	T4711HM_03	T3_01	ТК-186_02
Массовые %																				
MgO	0.23	0.74	-	-	0.21	-	0.34	0.57	0.11	1.17	0.91	-	-	-	0.18	0.14	-	0.05	-	0.38
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	0.31	-	-	-	-	-
FeO	0.41	0.10	-	1.21	1.22	0.33	0.45	0.15	0.53	-	-	0.20	0.87	0.18	0.44	0.57	1.13	0.36	0.99	1.41
CuO	-	-	0.71	-	-	1.00	0.19	-	0.94	-	-	0.71	-	-	-	0.19	-	0.52	0.33	-
Al ₂ O ₃	0.45	-	1.49	-	0.25	-	-	0.38	2.18	-	0.36	2.00	-	0.28	-	1.33	0.85	1.05	1.35	1.27
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.14	-	0.17	-	-	-	-	-	-	1.55	-	2.09	0.19	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	95.71	95.70	95.65	95.60	95.60	95.57	95.56	95.50	95.46	95.45	95.42	95.28	95.23	97.19	95.12	95.12	95.12	95.08	95.08	95.04
TiO ₂	0.91	-	0.62	-	-	1.37	1.36	-	1.75	2.30	0.29	0.93	-	0.20	-	1.06	0.74	0.98	1.43	2.12
SnO ₂	-	2.98	-	2.54	3.35	-	-	2.44	-	-	2.97	-	1.82	-	2.25	0.07	0.97	0.07	-	0.37
Сумма	97.71	99.52	98.47	99.35	100.63	98.27	98.04	99.04	101.14	98.92	100.12	99.12	97.92	97.85	98.30	100.03	98.81	100.20	99.37	100.59
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов М = 2 и 3 атома О																				
Mg	0.009	0.030	-	-	0.008	-	0.014	0.023	0.004	0.046	0.036	-	-	-	0.007	0.005	-	0.002	-	0.015
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	0.009	0.002	-	0.027	0.027	0.007	0.010	0.003	0.011	-	-	0.004	0.020	0.004	0.010	0.012	0.025	0.008	0.022	0.031
Cu ²⁺	-	-	0.014	-	-	0.020	0.004	-	0.018	-	-	0.014	-	-	-	0.004	-	0.010	0.007	-
Al	0.014	-	0.047	-	0.008	-	-	0.012	0.067	-	0.011	0.062	-	0.009	-	0.041	0.027	0.033	0.042	0.039
Cr ³⁺	-	-	-	-	-	-	0.003	-	0.003	-	-	-	-	-	-	0.032	-	0.044	0.004	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.949	1.936	1.926	1.945	1.921	1.944	1.942	1.936	1.862	1.908	1.912	1.900	1.960	1.983	1.951	1.883	1.922	1.884	1.897	1.870
Ti	0.019	-	0.012	-	-	0.028	0.028	-	0.034	0.046	0.006	0.019	-	0.004	-	0.021	0.015	0.019	0.029	0.042
Sn	-	0.032	-	0.027	0.036	-	-	0.026	-	-	0.032	-	0.020	-	0.024	0.001	0.010	0.001	-	0.004

№ анализа	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
	GS4_0 2	T4711 HM_02	TK- 183_02	TK- 193_03	T4709 H_01	O2021- 25_01	T4711K _02	6378a_ 02	H21- 2_01	T4709 O_05	GS9_0 2	O2021- 36b_01	T4709 H_06	H21- 11_01	T4710 H_04	TK- 215_04	O2021- 20_01	Тр- 218_01	T4707K _02	O2021- 21_01
Массовые %																				
MgO	0.97	0.23	0.88	-	0.73	0.93	1.13	-	-	1.30	0.93	0.83	0.37	-	0.84	0.82	0.95	0.31	-	0.22
MnO	-	-	-	-	-	0.36	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36	0.61	0.55	-	-	-
FeO	0.07	0.34	0.18	1.15	0.07	0.47	0.50	1.22	1.76	-	-	1.01	0.95	0.69	0.24	-	0.04	0.46	1.79	2.00
CuO	-	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.04	-	-	-	0.23	-	-
Al ₂ O ₃	0.61	1.26	1.72	-	0.29	-	0.20	-	0.35	1.49	0.90	-	-	0.57	1.25	1.00	-	2.03	0.75	0.21
Cr ₂ O ₃	-	1.57	-	-	-	-	0.43	-	-	-	-	-	-	0.12	0.28	0.32	-	0.19	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.65	-	-	-	-	0.22	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	94.99	94.95	94.90	94.81	94.74	94.69	94.67	94.64	94.62	94.53	94.40	94.36	94.29	94.25	94.16	94.15	94.11	94.10	94.08	94.08
TiO ₂	-	1.02	1.62	1.28	-	-	2.45	0.80	-	1.15	1.55	-	-	1.69	2.13	2.01	-	1.36	-	-
SnO ₂	3.77	0.04	0.61	-	2.87	5.22	0.65	1.06	3.70	2.68	0.31	5.22	3.37	0.23	0.38	0.56	4.81	-	3.75	5.02
Сумма	100.41	99.62	99.91	97.24	98.70	101.67	100.03	97.72	100.43	101.15	98.74	101.42	98.98	98.59	99.64	99.69	100.46	98.68	100.37	101.53
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																				
Mg	0.038	0.009	0.034	-	0.029	0.037	0.044	-	-	0.050	0.037	0.033	0.015	-	0.033	0.032	0.038	0.012	-	0.009
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008	0.014	0.012	-	-	-
Fe ²⁺	0.002	0.007	0.004	0.026	0.002	0.010	0.011	0.028	0.040	-	-	0.022	0.022	0.016	0.005	-	0.001	0.010	0.040	0.045
Cu ²⁺	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.021	-	-	-	0.005	-	-
Al	0.019	0.039	0.053	-	0.009	-	0.006	-	0.011	0.046	0.028	-	-	0.018	0.039	0.031	-	0.063	0.024	0.007
Cr ³⁺	-	0.033	-	-	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-	0.003	0.006	0.007	-	0.004	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.013	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.901	1.887	1.870	1.947	1.929	1.890	1.874	1.944	1.910	1.853	1.888	1.889	1.927	1.906	1.863	1.867	1.897	1.878	1.896	1.887
Ti	-	0.020	0.032	0.026	-	-	0.048	0.016	-	0.023	0.031	-	-	0.034	0.042	0.040	-	0.027	-	-
Sn	0.040	0.000	0.006	-	0.031	0.055	0.007	0.012	0.040	0.028	0.003	0.055	0.036	0.002	0.004	0.006	0.051	-	0.040	0.053

№ анализа	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164
	O2021-38_01	TK-217_02	P2021-2_01	O2021-26_01	T4710B_01	T4711_03	TK-215_03	H21-10_03	T4710K_02	GS3_02	T4711H_01	TK-188_01	T4709_01	TH2Z_02	H21-17_09	T4707H_04	H21-22_01	T4710_01	TH1H_02	T4710H_05
Массовые %																				
MgO	-	-	-	-	0.60	0.96	0.81	-	0.48	1.18	0.14	0.69	0.34	0.71	-	-	1.38	0.77	-	0.79
MnO	-	-	-	-	-	-	0.70	-	0.29	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	0.35
FeO	1.98	1.61	-	0.46	0.30	0.03	-	-	0.97	0.11	0.79	0.23	0.70	0.42	2.34	2.16	-	0.70	2.30	0.38
CuO	-	-	1.61	0.97	0.42	0.25	-	-	-	-	0.65	-	0.47	0.59	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	2.76	1.92	1.40	0.43	0.90	2.12	0.31	1.21	1.27	2.78	1.32	1.22	-	0.33	0.73	1.39	0.41	1.12
V ₂ O ₃	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	0.17	-	0.26	0.22	0.29	-	-	0.17	0.28	-	1.24	0.11	-	-	0.12	0.34	-	0.18
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	1.60	-	-	-
Fe ₂ O ₃	94.04	94.03	94.01	93.97	93.94	93.91	93.85	94.84	93.77	93.74	93.66	93.65	93.61	93.51	93.48	93.38	93.27	93.23	93.20	93.07
TiO ₂	0.30	-	1.70	1.49	1.65	2.12	1.89	-	-	1.23	1.81	1.62	1.86	2.47	-	-	2.80	1.85	-	2.09
SnO ₂	3.59	3.38	-	-	0.55	0.12	0.92	-	4.45	2.32	-	-	0.12	-	4.90	4.54	-	0.86	4.82	0.56
Сумма	99.91	99.02	100.50	98.81	99.12	98.04	99.36	97.47	100.27	99.96	98.60	98.97	99.66	99.03	100.72	100.41	99.96	99.14	100.73	98.54
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																				
Mg	-	-	-	-	0.024	0.038	0.032	-	0.019	0.046	0.006	0.027	0.013	0.028	-	-	0.054	0.030	-	0.031
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	0.016	-	0.007	-	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	0.008
Fe ²⁺	0.045	0.037	-	0.010	0.007	0.001	-	-	0.022	0.002	0.018	0.005	0.015	0.009	0.053	0.049	-	0.016	0.052	0.009
Cu ²⁺	-	-	0.032	0.019	0.008	0.005	-	-	-	-	0.013	-	0.009	0.012	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	0.085	0.060	0.044	0.014	0.028	0.068	0.010	0.038	0.040	0.086	0.041	0.038	-	0.010	0.022	0.043	0.013	0.035
V ³⁺	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ³⁺	-	-	0.003	-	0.005	0.005	0.006	-	-	0.004	0.006	-	0.026	0.002	-	-	0.002	0.007	-	0.004
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	0.011	-	-	-	-	-	-	-	-	0.032	-	-	-
Fe ³⁺	1.911	1.927	1.842	1.880	1.873	1.894	1.871	1.921	1.895	1.861	1.881	1.850	1.857	1.861	1.895	1.892	1.833	1.858	1.884	1.865
Ti	0.006	-	0.033	0.030	0.033	0.043	0.038	-	-	0.024	0.036	0.032	0.037	0.049	-	-	0.055	0.037	-	0.042
Sn	0.039	0.037	-	-	0.006	0.001	0.010	-	0.048	0.024	-	-	0.001	-	0.053	0.049	-	0.009	0.052	0.006

№ анализа	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185
	O2021-16_01	H21-13_01	O2021-24_02	T5_02	T9_01	Тр-250_01	GS4_01	Th-227_03	O2021-37_01	T5_03	TK-181_01	O2021-33_01	Тр-241_01	O2021-23b_1	O2021-15_01	T4711_01	T4711 MO_04	T4711_02	T4711 H_03	T1_04	H21-21_01
Массовые %																					
MgO	0.27	-	0.57	0.58	0.96	1.46	0.41	1.66	0.87	0.38	-	0.50	0.47	0.61	0.52	1.46	0.63	1.25	0.54	-	1.53
MnO	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	0.28
FeO	2.14	0.68	1.86	0.38	-	-	1.71	-	1.32	0.27	1.32	2.08	0.11	1.86	2.07	0.37	1.25	0.46	1.91	0.94	-
CuO	-	-	-	0.55	0.60	1.32	-	0.09	-	0.60	0.62	-	0.51	-	-	0.20	-	0.25	-	1.47	-
ZnO	-	-	-	-	-	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.17	-	0.34	2.10	2.28	0.31	0.45	0.41	0.57	2.51	1.92	-	2.13	0.78	-	0.45	0.89	0.29	0.74	2.49	0.85
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.16	-	0.16	-	0.48	0.25	-	0.09	-	-	0.58	-	0.14	-	-	0.12
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	0.30	-	-	1.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.72
Fe ₂ O ₃	92.99	95.96	92.88	92.74	92.73	92.70	92.67	92.66	92.44	92.43	92.32	92.04	92.01	92.00	91.98	91.72	91.57	91.55	91.54	91.53	91.49
TiO ₂	-	0.76	-	2.12	2.64	3.87	-	3.05	-	1.66	2.09	-	1.64	-	-	3.22	-	3.03	-	2.52	3.35
SnO ₂	5.49	-	6.03	-	-	0.33	5.13	0.45	6.03	-	-	6.23	0.17	6.18	6.28	0.54	4.98	0.39	6.03	-	-
Сумма	101.06	97.40	101.68	98.47	99.63	100.62	100.37	99.50	101.23	98.33	98.52	100.85	97.28	101.43	100.85	98.54	99.32	97.36	100.76	98.95	98.34
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																					
Mg	0.011	-	0.023	0.023	0.037	0.057	0.016	0.065	0.035	0.015	-	0.020	0.019	0.024	0.021	0.058	0.025	0.050	0.022	-	0.060
Mn ²⁺	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-	0.006
Fe ²⁺	0.048	0.016	0.041	0.008	-	-	0.039	-	0.030	0.006	0.029	0.047	0.002	0.041	0.047	0.008	0.028	0.010	0.043	0.021	-
Cu ²⁺	-	-	-	0.011	0.012	0.026	-	0.002	-	0.012	0.012	-	0.010	-	-	0.004	-	0.005	-	0.029	-
Zn	-	-	-	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.005	-	0.011	0.066	0.070	0.010	0.014	0.013	0.018	0.078	0.060	-	0.067	0.024	-	0.014	0.028	0.009	0.023	0.078	0.027
Cr ³⁺	-	-	-	-	-	0.003	-	0.003	-	0.010	0.005	-	0.002	-	-	0.012	-	0.003	-	-	0.003
Mn ³⁺	-	-	-	-	0.006	-	-	0.020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.015
Fe ³⁺	1.877	1.968	1.861	1.850	1.820	1.816	1.876	1.832	1.854	1.845	1.851	1.866	1.861	1.844	1.865	1.834	1.864	1.857	1.848	1.822	1.823
Ti	-	0.016	-	0.042	0.052	0.076	-	0.060	-	0.033	0.042	-	0.033	-	-	0.064	-	0.061	-	0.050	0.067
Sn	0.059	-	0.064	-	-	0.003	0.055	0.005	0.064	-	-	0.067	0.002	0.066	0.067	0.006	0.054	0.004	0.064	-	-

№ анализа	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205
	T4710K_01	O2021-41_01	TH2_05	GS5_02	TH2Z_05	GS1_02	T4711K_03	T9_02	TH1H_04	5662_03	O2021-42_01	5662_11	5662_11	TK-201_02	GS8_01	O2021-27_01	T4711M_02	T4709O_04	O2021-18_01	O2021-32b_01
Массовые %																				
MgO	1.58	0.39	1.63	2.15	1.00	-	0.55	0.80	-	1.75	0.75	1.87	1.87	0.69	1.95	0.85	0.68	0.52	0.86	2.07
MnO	0.27	-	0.25	-	-	0.34	-	0.37	-	-	-	0.27	0.27	-	0.15	-	-	-	0.64	0.27
FeO	-	2.68	0.27	-	0.19	2.42	2.16	0.11	2.40	-	1.83	-	-	1.86	-	2.06	2.17	1.72	1.52	-
CuO	-	-	0.29	-	0.46	-	-	0.69	-	1.01	-	0.46	0.46	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.34	-	0.43	1.59	1.43	-	0.13	2.35	1.00	1.48	0.59	1.70	1.70	-	0.70	-	0.32	0.47	0.31	0.51
Cr ₂ O ₃	-	-	0.05	0.08	-	-	-	-	-	0.20	-	0.26	0.26	-	0.10	-	-	-	-	0.29
Mn ₂ O ₃	0.03	-	-	0.48	-	-	-	-	-	0.38	-	0.06	0.06	-	1.10	-	-	-	-	0.74
Fe ₂ O ₃	91.49	91.46	91.42	91.36	91.34	91.21	91.14	91.07	91.07	91.03	90.92	90.87	90.87	90.74	90.72	90.70	90.56	90.44	90.26	90.24
TiO ₂	-	-	4.10	3.89	2.65	-	0.83	2.82	-	3.72	-	4.19	4.19	-	3.19	-	-	-	0.31	3.63
SnO ₂	6.48	7.08	-	0.04	-	5.80	5.03	-	5.04	0.40	6.64	0.53	0.53	6.49	1.59	7.50	7.09	5.56	7.18	1.47
Сумма	100.19	101.61	98.44	99.59	97.07	99.77	99.84	98.21	99.51	99.97	100.73	100.21	100.21	99.78	99.50	101.11	100.82	98.71	101.08	99.22
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 2 и 3 атома O																				
Mg	0.063	0.016	0.064	0.083	0.040	-	0.022	0.032	-	0.068	0.030	0.072	0.072	0.028	0.076	0.034	0.027	0.021	0.034	0.081
Mn ²⁺	0.006	-	0.006	-	-	0.008	-	0.008	-	-	-	0.006	0.006	-	0.003	-	-	-	0.015	0.006
Fe ²⁺	-	0.060	0.006	-	0.004	0.055	0.049	0.002	0.055	-	0.041	-	-	0.042	-	0.046	0.049	0.039	0.034	-
Cu ²⁺	-	-	0.006	-	0.009	-	-	0.014	-	0.020	-	0.009	0.009	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.011	-	0.013	0.049	0.045	-	0.004	0.073	0.032	0.045	0.019	0.052	0.052	-	0.022	-	0.010	0.015	0.010	0.016
Cr ³⁺	-	-	0.001	0.002	-	-	-	-	-	0.004	-	0.005	0.005	-	0.002	-	-	-	-	0.006
Mn ³⁺	0.001	-	-	0.009	-	-	-	-	-	0.007	-	0.001	0.001	-	0.022	-	-	-	-	0.015
Fe ³⁺	1.850	1.848	1.822	1.781	1.848	1.874	1.854	1.814	1.859	1.779	1.839	1.768	1.768	1.859	1.795	1.839	1.837	1.863	1.824	1.789
Ti	-	-	0.082	0.076	0.054	-	0.017	0.056	-	0.073	-	0.081	0.081	-	0.063	-	-	-	0.006	0.072
Sn	0.069	0.076	-	0.000	-	0.063	0.054	-	0.055	0.004	0.071	0.005	0.005	0.070	0.017	0.081	0.076	0.061	0.077	0.015

№ анализа	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225
	O2021-35_01	GS3_01	T4711 M_01	Th-227_01	T4709 H_03	TH11_07	GS7_02	GS5_03	O2021-31_02	GS8_02	O2021-39_02	TH11_06	H21-28_02	TK-182_01	O2021-24_01	O2021-34b_02	T4711 HM_04	TK-184_02	GS3_03	TK_03
Массовые %																				
MgO	-	1.93	0.81	2.19	0.83	1.69	-	2.65	3.03	2.23	3.01	1.42	0.66	-	1.31	2.47	0.61	-	2.59	2.62
MnO	-	0.17	-	0.09	-	0.23	-	-	0.66	0.52	-	-	-	-	1.08	0.83	-	-	-	-
FeO	2.93	-	1.78	-	1.76	0.32	3.25	-	0.03	-	-	1.08	2.58	3.62	0.68	-	2.81	3.07	-	-
CuO	-	-	-	0.29	-	0.17	-	-	-	-	-	0.26	-	-	-	-	0.10	0.84	-	0.97
Al ₂ O ₃	0.50	1.28	0.77	0.51	0.20	1.67	0.42	1.76	0.62	0.71	0.78	2.61	0.31	-	0.23	0.51	2.24	-	0.83	0.70
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.15	-	0.06	-	0.18	0.20	-	0.43	0.09	-	-	-	0.17	0.08	-	2.87	0.26
Mn ₂ O ₃	-	0.31	-	1.02	-	-	-	0.53	-	0.67	1.32	-	-	-	-	0.19	-	-	0.66	2.40
Fe ₂ O ₃	90.19	90.02	89.95	89.90	89.41	89.31	89.09	89.08	88.87	88.86	88.59	88.37	88.09	87.89	88.51	87.43	86.98	86.87	86.33	84.16
TiO ₂	-	2.66	-	4.28	-	4.14	-	5.12	6.19	4.45	5.01	4.11	-	0.32	3.29	5.00	3.12	-	4.80	6.13
SnO ₂	6.15	2.56	6.76	0.86	6.79	-	6.82	0.17	1.12	1.04	1.63	0.31	7.89	6.99	2.41	1.56	2.48	8.03	-	-
Сумма	98.93	100.07	99.29	98.99	97.59	99.58	99.49	100.72	98.48	100.77	98.25	99.53	98.82	97.51	98.16	98.42	98.81	98.08	97.24	98.93
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M= 2 и 3 атома O																				
Mg	-	0.076	0.033	0.086	0.034	0.067	-	0.102	0.116	0.088	0.115	0.056	0.027	-	0.054	0.098	0.024	-	0.101	0.104
Mn ²⁺	-	0.004	-	0.002	-	0.005	-	-	0.014	0.012	-	-	-	-	0.025	0.019	-	-	-	-
Fe ²⁺	0.067	-	0.040	-	0.040	0.007	0.075	-	0.001	-	-	0.024	0.059	0.084	0.016	-	0.063	0.072	-	-
Cu ²⁺	-	-	-	0.006	-	0.003	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-	0.002	0.018	-	0.019
Al	0.016	0.040	0.025	0.016	0.006	0.052	0.014	0.054	0.019	0.022	0.024	0.081	0.010	-	0.007	0.016	0.071	-	0.026	0.022
Cr ³⁺	-	-	-	0.003	-	0.001	-	0.004	0.004	-	0.009	0.002	-	-	-	0.004	0.002	-	0.060	0.005
Mn ³⁺	-	0.006	-	0.020	-	-	-	0.010	-	0.013	0.026	-	-	-	-	0.004	-	-	0.013	0.049
Fe ³⁺	1.850	1.794	1.830	1.774	1.845	1.781	1.837	1.729	1.715	1.766	1.713	1.748	1.817	1.832	1.804	1.744	1.749	1.822	1.705	1.679
Ti	-	0.053	-	0.084	-	0.083	-	0.099	0.119	0.088	0.097	0.081	-	0.007	0.068	0.100	0.063	-	0.095	0.122
Sn	0.067	0.027	0.073	0.009	0.074	-	0.075	0.002	0.011	0.011	0.017	0.003	0.086	0.077	0.026	0.016	0.026	0.089	-	-

Минералы группы рутила

Касситерит (фум. Арсенатная)

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	T4710_02	T4711M_02	T4710_03	T4711MO_06	Тк-228_01	T4711H_04	T6372_03	T4710K_03	ТКН_02	T4709H_04	T4711M_03	ТК207_02	ТН115_01	ТН107_01	T4711H_05
Массовые %															
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	0.47
Fe ₂ O ₃	0.98	2.45	0.65	0.77	0.36	1.61	3.17	1.15	3.17	3.20	2.46	3.13	4.21	5.09	1.71
TiO ₂	-	-	-	-	-	0.31	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50
SnO ₂	100.72	100.46	100.43	100.20	100.13	99.86	99.74	99.40	99.33	98.98	98.65	97.68	97.38	97.06	95.30
Сумма	101.70	102.91	101.08	100.97	100.49	102.18	102.91	100.55	102.50	102.18	101.11	100.81	101.59	102.15	97.98
Формульные коэффициенты, рассчитанные на $\sum M = 1$															
Al	-	-	-	-	-	0.011	-	-	-	-	-	-	-	-	0.014
Fe ³⁺	0.018	0.044	0.012	0.014	0.007	0.029	0.056	0.022	0.057	0.057	0.045	0.057	0.076	0.090	0.032
Ti	-	-	-	-	-	0.006	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009
Sn	0.982	0.956	0.988	0.986	0.993	0.954	0.944	0.978	0.943	0.943	0.955	0.943	0.924	0.910	0.945
O	1.991	1.978	1.994	1.993	1.997	1.980	1.972	1.989	1.972	1.972	1.978	1.971	1.962	1.955	1.977
O[vac]*	0.009	0.022	0.006	0.007	0.003	0.020	0.028	0.011	0.029	0.029	0.023	0.029	0.038	0.045	0.023

*Здесь и далее: предполагаемое содержание кислородных вакансий.

№ анализа	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	T4707H_06	TH112_01	T4707_04	Тк-197_01	T6372_02	T4711H_M_05	T4707K_05	T4707_03	T4707H_01	T6372_01	TH113_01	6369_01	T6373_02	T6373_01	T6373_03
Массовые %															
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.20	-	-	0.22	-	0.15	0.26	-	-	0.42	0.53	-	-	-	0.55
Fe ₂ O ₃	3.37	5.41	2.46	4.63	5.22	3.55	3.19	2.84	1.86	3.22	5.26	3.12	7.13	8.14	8.62
TiO ₂	-	-	4.38	-	-	2.62	4.63	4.79	6.05	-	0.65	12.15	16.89	18.07	18.82
SnO ₂	94.95	94.80	94.64	94.59	94.18	92.54	91.31	91.10	90.65	85.91	84.17	82.81	61.09	55.97	55.88
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.77	15.20	13.90
Сумма	98.52	100.21	101.48	99.44	99.40	98.86	99.39	98.73	98.56	89.90	90.61	98.08	97.88	97.38	97.83
Формульные коэффициенты, рассчитанные на $\sum M = 1$															
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-
Al	0.006	-	-	0.006	-	0.004	0.007	-	-	0.013	0.016	-	-	-	0.013
Fe	0.063	0.097	0.043	0.084	0.095	0.047	0.056	0.051	0.033	0.065	0.102	0.053	0.115	0.130	0.135
Ti	-	-	0.077	-	-	0.064	0.082	0.086	0.108	-	0.012	0.205	0.271	0.288	0.296
Sn	0.931	0.903	0.880	0.910	0.905	0.885	0.855	0.863	0.859	0.922	0.869	0.742	0.512	0.464	0.448
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.101	0.119	0.108
O	1.966	1.951	1.979	1.955	1.953	1.975	1.969	1.975	1.984	1.968	1.941	1.974	1.993	1.995	1.981
O[vac]	0.035	0.049	0.022	0.045	0.047	0.026	0.032	0.026	0.017	0.032	0.059	0.026	0.007	0.005	0.019

Минералы ряда рутил-трипугиит* (фум. Арсенатная и фум. Ядовитая)

№ анализа	32*	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
	TP211_4	TP_04	TP_03	Ox35_2	Ox3-4_1	5683_1	4782_4	5678_2	4782_3	5691-1_3	5691-1_2	Ox3-1_3	5678_02	5691-1_1	Ox3-2_1	T11_3
Массовые %																
MgO	-	0.05	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	-	1.17	0.98	1.26	0.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.95	-
ZnO	-	-	-	-	-	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	0.41	0.31	0.58	0.79	1.03	-	-	0.32	-	-	0.39	-	-	1.90	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0.15	-	-	2.07	-	0.68	0.54	0.27	1.55	0.36	-	0.87
Fe ₂ O ₃	17.87	14.27	13.80	29.25	14.78	14.11	3.64	7.93	8.23	6.46	6.91	25.02	2.62	6.47	10.96	4.89
TiO ₂	30.83	42.87	48.38	31.43	45.34	46.98	88.80	74.49	84.66	75.62	74.74	24.76	87.22	76.65	56.98	81.25
SnO ₂	42.79	11.76	10.09	9.59	7.52	6.67	5.19	4.78	4.65	4.57	4.16	3.90	3.84	3.08	2.60	2.18
Sb ₂ O ₅	11.09	31.97	28.93	27.88	32.08	30.42	3.68	11.03	2.46	13.64	13.51	47.70	6.83	13.15	24.67	10.74
Сумма	102.58	102.50	102.52	99.99	101.33	99.42	101.31	100.30	100.32	100.97	99.86	102.04	102.06	99.71	98.06	99.93
Формульные коэффициенты, рассчитанные на $\sum M = 1$																
Mg	-	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0.014	0.012	0.016	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.011	-
Zn	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	0.008	0.006	0.011	0.015	0.020	-	-	0.005	-	-	0.008	-	-	0.035	-
Cr	-	-	-	-	0.001	-	-	0.018	-	0.006	0.005	0.003	0.013	0.003	-	0.008
Fe	0.233	0.186	0.165	0.358	0.180	0.173	0.038	0.086	0.085	0.070	0.076	0.328	0.027	0.071	0.128	0.053
Ti	0.401	0.522	0.580	0.384	0.553	0.576	0.917	0.809	0.873	0.824	0.822	0.325	0.904	0.837	0.667	0.876
Sn	0.295	0.076	0.064	0.062	0.049	0.043	0.028	0.028	0.025	0.026	0.024	0.027	0.021	0.018	0.016	0.012
Sb	0.071	0.192	0.171	0.168	0.193	0.184	0.017	0.059	0.011	0.073	0.073	0.309	0.035	0.071	0.143	0.051
O	1.919	1.982	1.985	1.882	1.989	1.990	1.990	1.978	1.959	1.997	1.996	1.985	1.998	1.999	1.979	1.995
O[vac]	0.081	0.018	0.015	0.119	0.011	0.011	0.011	0.023	0.041	0.003	0.004	0.015	0.002	0.002	0.021	0.005

* Рутил из Арсенатной – ан. 32, 38-42, 44, 45, 47; рутил из Ядовитой – ан. 33, 34, 36, 37 и 46; трипугиит – ан. 35 и 43.

Шпинелиды

Магнезиоферрит: фум. Арсенатная и ЮФП г. 1004 (ан. 18, 20 и 32)

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	H22-25_01	243_02	H22-51_14	H22-51_06	H22-51_04	H22-51_08	257_03	245_01	H22-51_13	H22-51_07	252_02	167_03	H22-51_09	6477_03	246_01	260_02	167_01	H22-47_08	140_03	H22-48_08
Массовые %																				
MgO	13.82	22.91	19.53	19.42	19.05	19.52	20.32	22.97	20.04	19.02	19.37	19.67	18.34	21.53	21.05	17.91	20.19	17.92	10.56	14.53
MnO	4.56	-	-	0.26	0.54	-	3.81	0.35	-	0.71	0.94	0.65	0.36	-	-	1.35	0.47	3.05	1.05	-
FeO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.48	-	-	-
CoO	1.20	-	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.73	-	-	-	-	-	-	-
NiO	1.12	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	0.28	0.17	-	0.58	-	0.43	0.35	-
CuO	0.41	0.61	1.15	1.74	1.70	1.45	1.64	0.44	1.37	1.60	0.57	0.80	1.19	-	-	2.03	0.53	0.41	14.73	11.88
ZnO	3.83	0.77	0.35	0.21	0.27	0.36	0.75	0.82	0.57	0.11	0.41	0.49	0.45	-	-	0.86	-	0.32	0.94	0.55
Al ₂ O ₃	1.02	20.01	-	-	-	-	11.30	27.64	-	-	1.29	3.94	-	-	-	1.93	7.66	2.66	5.51	6.46
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.07	-	-	-	-	-	-	0.31	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29	-	0.77	-	0.31
Mn ₂ O ₃	2.83	1.10	3.34	1.73	1.62	1.90	5.14	0.28	3.63	0.73	0.32	0.02	3.10	0.77	-	1.67	-	2.81	0.49	0.52
Fe ₂ O ₃	73.86	56.60	77.16	78.21	78.23	77.57	58.56	48.29	74.81	77.89	78.07	74.73	75.76	77.72	78.98	73.58	70.50	71.06	66.64	63.46
TiO ₂	-	0.64	-	-	-	-	1.24	0.51	-	-	-	0.26	-	-	-	-	0.17	0.34	-	2.02
SnO ₂	-	-	0.37	0.70	0.36	0.59	0.51	-	-	0.83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0.18	-	-	0.31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	102.65	102.64	102.40	102.27	101.77	101.57	103.27	101.32	100.99	100.89	100.97	100.56	100.21	100.19	100.03	100.51	100.00	99.77	100.27	99.73
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O																				
Mg	0.699	0.988	0.956	0.953	0.941	0.962	0.886	0.976	0.985	0.948	0.950	0.957	0.921	1.046	1.037	0.876	0.966	0.893	0.548	0.734
Mn ²⁺	0.131	-	-	0.007	0.015	-	0.094	0.008	-	0.020	0.026	0.018	0.010	-	-	0.038	0.013	0.086	0.031	-
Fe ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.013	-	-	-
Co	0.033	-	0.013	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.020	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.031	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	0.008	0.004	-	0.015	-	0.012	0.010	-
Cu	0.011	0.013	0.029	0.043	0.043	0.036	0.036	0.009	0.034	0.040	0.014	0.020	0.030	-	-	0.050	0.013	0.010	0.387	0.304
Zn	0.096	0.016	0.008	0.005	0.007	0.009	0.016	0.017	0.014	0.003	0.010	0.012	0.011	-	-	0.021	-	0.008	0.024	0.014
Al	0.041	0.682	-	-	-	-	0.390	0.928	-	-	0.050	0.152	-	-	-	0.075	0.290	0.105	0.226	0.258
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.002	-	-	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008	-	0.020	-	0.008
Mn ³⁺	0.073	0.054	0.083	0.043	0.041	0.048	0.255	0.014	0.091	0.019	0.018	0.001	0.079	0.042	-	0.093	-	0.071	0.029	0.013
Fe ³⁺	1.886	1.232	1.906	1.938	1.950	1.930	1.289	1.036	1.857	1.959	1.932	1.835	1.921	1.907	1.963	1.817	1.702	1.786	1.745	1.617
Ti	-	0.014	-	-	-	-	0.027	0.011	-	-	-	0.006	-	-	-	-	0.004	0.009	-	0.051
Sn	-	-	0.005	0.009	0.005	0.008	0.006	-	-	0.011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb ⁵⁺	-	-	-	-	-	0.002	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

№ анализа	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
	260_03	5907_0 2	6477_0 6	6477_0 9	265_01	H22- 51_11	265_03	H22- 51_01	6477_0 2	6477_0 5	6477_1 0	H22- 47_01	5655_0 3	6477_0 4	245_02	5674_0 3	5907_0 6	5655_0 1	118- 5_03
Массовые %																			
MgO	18.57	17.31	21.62	20.09	20.96	19.09	21.35	19.32	20.88	21.50	20.73	17.53	16.25	20.29	21.98	15.92	16.86	14.08	20.22
MnO	0.98	4.89	-	-	1.06	-	0.91	-	-	-	-	3.09	-	-	0.49	-	5.14	-	1.32
CoO	-	-	-	-	-	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	0.36	0.79	-	0.12	-	-	-	-	0.12	0.28	-	0.58	0.44	0.17	-	-	1.03	0.59	-
CuO	1.56	1.19	-	-	0.51	1.23	0.55	1.29	-	-	1.26	0.44	6.30	0.85	0.44	6.28	1.14	8.78	0.57
ZnO	0.83	0.64	-	0.25	0.77	0.75	0.80	0.48	-	-	0.60	0.32	0.74	-	0.73	2.43	0.50	1.63	0.59
Al ₂ O ₃	1.32	-	-	-	15.19	-	18.82	-	-	-	5.70	3.39	1.81	0.46	24.51	4.29	-	2.57	14.44
V ₂ O ₃	0.80	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.69	-	-	-	0.24	-	-	0.20
Mn ₂ O ₃	2.09	6.08	2.00	0.47	0.96	3.87	0.99	3.42	2.04	3.38	1.24	2.02	1.58	1.24	0.30	0.38	6.07	1.37	0.04
Fe ₂ O ₃	73.34	71.25	76.00	78.38	59.51	73.41	55.45	74.37	75.76	73.59	69.20	70.50	71.40	75.48	49.82	68.05	70.17	68.76	59.80
TiO ₂	-	-	-	-	0.63	-	0.54	-	-	-	-	0.15	-	-	0.40	0.83	-	-	0.67
Сумма	100.19	102.15	99.62	99.31	99.59	99.05	99.41	98.88	98.80	98.75	98.73	98.71	98.52	98.49	98.70	98.42	100.91	97.78	97.85
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O																			
Mg	0.905	0.808	1.042	0.998	0.958	0.963	0.959	0.974	1.019	1.030	0.995	0.881	0.822	1.003	0.971	0.809	0.797	0.729	0.953
Mn ²⁺	0.027	0.130	-	-	0.028	-	0.023	-	-	-	-	0.088	-	-	0.012	-	0.138	-	0.035
Co	-	-	-	-	-	0.015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.009	0.020	-	0.003	-	-	-	-	0.003	0.007	-	0.016	0.012	0.005	-	-	0.026	0.016	-
Cu	0.039	0.028	-	-	0.012	0.031	0.013	0.033	-	-	0.031	0.011	0.161	0.021	0.010	0.162	0.027	0.230	0.014
Zn	0.020	0.015	-	0.006	0.017	0.019	0.018	0.012	-	-	0.014	0.008	0.019	-	0.016	0.061	0.012	0.042	0.014
Al	0.051	-	-	-	0.549	-	0.668	-	-	-	0.216	0.135	0.072	0.018	0.856	0.172	-	0.105	0.538
V ³⁺	0.021	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-
Cr	0.009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.018	-	-	-	0.006	-	-	0.005
Mn ³⁺	0.116	0.322	0.110	0.026	0.050	0.100	0.051	0.088	0.113	0.184	0.067	0.052	0.091	0.069	0.015	0.022	0.326	0.081	0.002
Fe ³⁺	1.804	1.678	1.849	1.966	1.372	1.869	1.257	1.893	1.865	1.779	1.676	1.788	1.823	1.884	1.111	1.746	1.674	1.797	1.423
Ti	-	-	-	-	0.015	-	0.012	-	-	-	-	0.004	-	-	0.009	0.021	-	-	0.016

Шпинель (фум. Арсенатная)

№ анализа	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
	147_03	5675_03	5648_03	256_02	243_05	256_01	257_01	5670_03	232_01	5648_01	243_01	263_01	5660_02	121_01	252_03	255_01	5667_04	232_02	5701_02
Массовые %																			
MgO	24.87	19.42	25.19	25.98	25.27	26.68	24.84	12.32	21.94	21.91	23.79	23.57	19.54	20.53	26.58	24.69	21.90	19.06	19.84
MnO	0.89	0.72	-	0.53	0.81	0.13	1.43	2.06	1.53	-	0.96	1.02	-	0.36	-	0.17	-	3.00	-
FeO	1.07	0.18	0.22	-	-	-	-	-	-	3.23	0.19	2.54	-	-	-	-	3.91	2.91	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	0.70	-	-	-	-	-	0.95	-	-	-	-	-
CuO	0.70	6.29	1.22	0.44	0.41	0.42	0.51	10.26	2.18	1.71	0.34	0.62	4.81	1.74	-	0.58	2.56	2.07	6.70
ZnO	3.72	7.12	3.19	1.14	1.17	1.22	0.80	7.19	5.24	3.23	1.16	1.48	9.34	2.57	1.04	1.59	2.09	4.70	5.69
Al ₂ O ₃	63.71	63.38	63.18	54.16	49.18	59.42	43.67	36.36	59.10	59.13	44.07	63.10	48.27	31.82	59.75	53.46	62.75	60.11	44.98
V ₂ O ₃	-	-	-	-	0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18	0.12	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.09	-	-	0.22	-	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.41	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	1.62	0.14	1.37	2.59	0.42	0.79	-	-	-	0.93	1.45	-	0.93	-	-	0.81
Fe ₂ O ₃	6.65	4.98	8.57	17.46	23.40	11.37	27.20	30.81	8.76	8.80	28.05	6.66	13.83	38.94	9.89	16.13	3.07	5.99	17.74
TiO ₂	1.15	0.33	0.37	0.27	1.04	0.38	0.70	0.24	0.48	0.59	0.68	-	2.01	0.18	0.86	-	0.84	0.50	1.35
Сумма	102.85	102.42	101.94	101.82	101.59	101.18	101.74	100.36	100.02	98.60	99.24	98.99	98.73	98.54	98.30	98.08	97.12	98.34	97.11
Формульные коэффициенты. рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O																			
Mg	0.901	0.733	0.922	0.965	0.972	0.974	0.957	0.547	0.835	0.846	0.958	0.885	0.794	0.881	0.999	0.954	0.842	0.747	0.825
Mn ²⁺	0.018	0.015	-	0.011	0.018	0.003	0.031	0.052	0.033	-	0.022	0.022	-	0.009	-	0.004	-	0.067	-
Fe ²⁺	0.022	0.004	0.005	-	-	-	-	-	-	0.070	0.004	0.054	-	-	-	-	0.084	0.064	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	0.017	-	-	-	-	-	0.022	-	-	-	-	-
Cu	0.013	0.120	0.023	0.008	0.008	0.008	0.010	0.231	0.042	0.033	0.007	0.012	0.099	0.038	-	0.011	0.050	0.041	0.141
Zn	0.067	0.133	0.058	0.021	0.022	0.022	0.015	0.158	0.099	0.062	0.023	0.028	0.188	0.055	0.019	0.030	0.040	0.091	0.117
Al	1.835	1.893	1.828	1.590	1.496	1.716	1.330	1.277	1.779	1.805	1.402	1.874	1.551	1.079	1.775	1.634	1.908	1.862	1.478
V ³⁺	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.004	0.002	-	-	-
Cr	0.002	-	-	0.004	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008	-	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	0.068	0.006	0.057	0.113	0.021	0.034	-	-	-	0.043	0.071	-	0.041	-	-	0.038
Fe ³⁺	0.122	0.095	0.158	0.327	0.454	0.210	0.529	0.691	0.168	0.172	0.570	0.126	0.284	0.843	0.188	0.315	0.060	0.118	0.372
Ti	0.021	0.006	0.007	0.005	0.020	0.007	0.014	0.005	0.009	0.011	0.014	-	0.041	0.004	0.016	-	0.016	0.010	0.028

Ганит (фум. Арсенатная)

№ анализа	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
	5659_0 1	5664_0 2	5666_0 2	5672_0 1	5669_0 5	5676_1 4	166_03	5676_0 1	5671_1 3	5669_0 3	5666_0 4	140_02	5671_1 0	5676_1 2	5659_0 3	5671_1 2	5669_0 2	5674_0 1	5671_1 1	5669_0 2
Массовые %																				
MgO	6.32	-	0.68	-	-	0.08	-	-	0.42	-	0.80	5.49	0.46	0.14	1.48	0.46	-	6.64	0.36	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	1.82	-	-	-	-	1.41	-	4.17	-	1.07	2.17	0.93	-	1.84	0.16	-	0.68	-	-	-
CuO	8.33	20.03	13.01	13.11	20.07	12.55	21.43	17.55	13.72	19.06	12.07	14.97	13.22	9.39	6.80	12.29	13.91	1.93	12.48	17.05
ZnO	24.73	24.22	29.32	32.02	23.79	29.50	22.41	21.71	30.66	22.24	27.61	18.25	29.38	31.81	33.42	29.59	27.91	30.96	29.31	24.68
Al ₂ O ₃	56.17	49.49	45.11	54.30	49.05	52.30	47.83	56.08	44.70	47.81	47.16	53.79	44.49	53.17	49.52	44.50	50.64	55.57	42.29	44.48
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0.22	0.19	-	0.15	0.10	-	-	0.19	0.18	-	0.03	-	-	0.15	0.09	-	0.32	0.14	0.19
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	-	-	-	0.16	-	-	0.20	-	-	0.24	-
Fe ₂ O ₃	4.73	7.59	10.24	1.76	7.72	4.07	8.23	-	8.82	9.22	8.95	4.95	10.57	1.56	6.51	10.74	4.89	2.21	12.46	11.05
TiO ₂	0.41	-	0.79	0.11	-	0.11	0.29	0.24	1.06	-	0.90	0.22	0.35	0.27	0.31	0.29	-	0.26	0.35	-
Сумма	102.51	101.55	99.34	101.30	100.78	100.12	100.19	99.75	99.73	99.58	99.66	98.83	98.63	98.18	98.35	98.16	98.03	97.89	97.63	97.45
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O																				
Mg	0.268	-	0.032	-	-	0.004	-	-	0.020	-	0.037	0.243	0.022	0.006	0.069	0.022	-	0.292	0.018	-
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	0.043	-	-	-	-	0.036	-	0.106	-	0.028	0.057	0.023	-	0.048	0.004	-	0.018	-	-	-
Cu	0.179	0.467	0.313	0.300	0.471	0.292	0.508	0.402	0.330	0.454	0.286	0.335	0.321	0.221	0.161	0.300	0.332	0.043	0.309	0.420
Zn	0.519	0.552	0.690	0.717	0.546	0.671	0.520	0.486	0.721	0.518	0.640	0.399	0.698	0.731	0.773	0.705	0.650	0.673	0.709	0.594
Al	1.881	1.800	1.695	1.940	1.798	1.898	1.771	2.002	1.678	1.777	1.746	1.879	1.686	1.951	1.828	1.692	1.884	1.930	1.632	1.710
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	0.005	0.005	-	0.004	0.002	-	-	0.005	0.004	-	0.001	-	-	0.004	0.002	-	0.007	0.004	0.005
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009	-	-	-	0.009	-	-	0.011	-	-	0.013	-
Fe ³⁺	0.101	0.176	0.246	0.040	0.181	0.094	0.195	-	0.211	0.219	0.211	0.110	0.256	0.037	0.153	0.261	0.116	0.049	0.307	0.271
Ti	0.009	-	0.019	0.003	-	0.003	0.007	0.005	0.025	-	0.021	0.005	0.008	0.006	0.007	0.007	-	0.006	0.009	-

Купрошпинель: фум. Арсенатная

№ анализа	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
	125_0 1	142_0 1	145_0 1	139_0 2	141_0 1	136_0 1	5663_ 01	134_0 1	149_0 2	5666_ 03	5670_ 01	5666_ 04	134_0 3	5666_ 05	134_0 2	119_0 1	5677_ 21	5662_ 12	5661_ 02	5648_ 03	5661_ 03
Массовые %																					
MgO	4.77	4.13	3.49	2.65	4.67	4.45	2.32	4.71	0.75	0.63	2.46	0.98	3.52	0.75	3.79	2.39	4.81	4.39	2.60	5.05	2.76
MnO	1.17	1.05	1.14	0.71	1.22	1.01	0.64	0.65	0.95	0.72	2.82	-	0.83	0.04	3.72	0.75	-	1.42	0.86	0.76	0.32
FeO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.89	-	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	0.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	24.35	23.78	25.49	23.30	23.60	23.85	25.92	23.62	28.55	27.13	21.86	27.13	25.47	26.84	21.75	23.52	24.39	22.98	23.31	23.44	23.26
ZnO	1.57	3.24	2.45	6.90	3.03	3.67	4.53	3.55	3.51	7.76	3.99	7.84	3.23	8.43	3.26	7.07	4.32	3.59	7.73	1.94	8.65
Al ₂ O ₃	2.19	1.97	2.25	1.76	3.74	3.66	4.12	3.74	4.82	7.52	4.56	8.24	1.63	8.16	3.09	1.61	8.05	4.34	3.35	3.46	4.16
V ₂ O ₃	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	0.44	0.33	-	0.28	-	0.56	-	0.22	-	0.20	0.23	-	0.12	-	0.40	0.15	0.40	0.27	0.37
Mn ₂ O ₃	1.06	1.16	1.03	1.29	1.22	1.45	1.06	1.56	1.17	0.58	-	1.10	1.66	0.89	-	1.18	1.27	1.23	1.65	0.82	2.40
Fe ₂ O ₃	66.31	66.22	65.30	63.91	63.20	61.55	61.51	60.85	59.49	53.49	62.76	52.51	62.25	53.00	64.16	61.89	54.82	58.87	58.08	63.40	55.44
TiO ₂	0.23	0.23	0.19	0.62	0.36	1.04	0.30	0.93	0.28	1.75	0.53	1.35	1.13	1.43	1.10	1.30	1.24	1.12	1.69	0.41	1.90
SnO ₂	0.22	-	-	-	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33	-	-	-
Сумма	101.87	101.78	101.78	101.49	101.67	100.96	100.40	100.17	100.22	99.80	100.87	99.35	99.95	99.54	101.20	99.71	99.30	98.42	99.67	99.55	99.26
Формульные коэффициенты. рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O																					
Mg	0.260	0.226	0.192	0.148	0.253	0.242	0.130	0.257	0.042	0.036	0.137	0.055	0.196	0.042	0.210	0.136	0.259	0.244	0.145	0.279	0.153
Mn ²⁺	0.036	0.033	0.036	0.022	0.038	0.031	0.020	0.020	0.030	0.023	0.089	-	0.026	0.001	0.117	0.024	-	0.045	0.027	0.024	0.010
Fe ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.059	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	0.021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.671	0.660	0.711	0.657	0.647	0.657	0.733	0.653	0.816	0.775	0.618	0.768	0.720	0.763	0.611	0.678	0.667	0.648	0.661	0.656	0.653
Zn	0.042	0.088	0.067	0.190	0.081	0.099	0.125	0.096	0.098	0.217	0.110	0.217	0.089	0.234	0.090	0.199	0.115	0.099	0.214	0.053	0.237
Al	0.094	0.085	0.098	0.077	0.160	0.157	0.182	0.161	0.215	0.335	0.201	0.364	0.072	0.362	0.135	0.072	0.343	0.191	0.148	0.151	0.182
V ³⁺	-	-	-	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	0.013	0.010	-	0.008	-	0.016	-	0.007	-	0.006	0.007	-	0.004	-	0.011	0.004	0.012	0.008	0.011
Mn ³⁺	0.066	0.072	0.065	0.082	0.075	0.090	0.067	0.096	0.075	0.037	-	0.070	0.105	0.057	-	0.076	0.078	0.078	0.105	0.051	0.151
Fe ³⁺	1.821	1.830	1.814	1.796	1.727	1.688	1.734	1.675	1.694	1.522	1.769	1.482	1.753	1.501	1.796	1.777	1.492	1.654	1.640	1.767	1.550
Ti	0.006	0.006	0.005	0.017	0.010	0.028	0.008	0.026	0.008	0.050	0.015	0.038	0.032	0.040	0.031	0.037	0.034	0.031	0.048	0.011	0.053
Sn	0.003	-	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-

№ анализа	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119
	5681_0 1	5662_0 4	139_01	5672_0 2	5666_0 6	H22- 4_07	5662_1 3	5662_0 1	5661_0 1	5662_1 4	5662_1 5	119_02	5677_1 6	5662_1 6	5663_0 2	5677_1 9	5662_1 0	131_01	5681_0 2	5661_0 2
Массовые %																				
MgO	3.68	4.31	4.36	4.38	0.56	4.36	3.91	4.43	2.07	4.14	4.23	2.48	3.86	4.14	1.93	4.85	3.99	0.66	3.15	2.34
MnO	0.67	0.97	-	0.46	0.15	-	1.31	0.77	1.21	2.07	1.23	0.92	0.74	1.63	0.38	-	1.45	0.87	0.75	0.75
FeO	-	-	-	-	-	0.92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	24.36	24.48	20.97	24.21	23.80	22.55	24.08	24.08	23.38	23.17	23.53	23.13	24.40	23.57	25.96	24.14	23.81	24.71	24.80	23.00
ZnO	2.48	3.39	8.52	3.67	12.80	2.71	3.60	3.45	7.41	3.57	3.81	6.76	3.67	3.54	4.48	4.58	3.32	8.63	2.09	8.53
Al ₂ O ₃	1.69	3.44	6.58	4.51	8.61	-	3.78	3.70	3.87	3.69	3.95	1.65	4.45	3.82	4.29	7.69	3.66	4.32	1.16	3.63
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.23	-	-	-	0.13	-	-	-	-	-	-	-	0.37	-	-	0.30	-	-	0.07	0.46
Mn ₂ O ₃	0.51	1.67	2.21	1.59	0.44	-	1.30	1.65	1.41	0.88	1.36	1.12	0.80	1.08	1.14	1.24	1.07	1.39	0.48	2.52
Fe ₂ O ₃	65.82	59.77	55.50	60.37	49.69	66.76	59.83	59.69	58.62	59.35	58.92	61.33	59.08	58.71	60.13	53.86	59.93	55.75	65.09	54.41
TiO ₂	-	1.54	0.82	0.80	2.79	-	1.00	1.30	1.14	1.12	1.28	1.29	1.23	1.07	-	1.42	1.33	1.37	-	1.91
SnO ₂	-	-	0.01	-	-	1.49	0.56	-	-	1.42	0.45	-	-	1.39	-	-	-	-	-	-
Сумма	99.44	99.57	98.97	99.99	98.97	98.79	99.37	99.07	99.11	99.41	98.76	98.68	98.60	98.95	98.31	98.08	98.56	97.70	97.59	99.44
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов М = 3 и 4 атома О																				
Mg	0.209	0.237	0.236	0.239	0.032	0.253	0.217	0.244	0.117	0.232	0.235	0.142	0.216	0.232	0.110	0.265	0.223	0.038	0.183	0.132
Mn ²⁺	0.022	0.030	-	0.014	0.005	-	0.041	0.024	0.039	0.066	0.039	0.030	0.024	0.052	0.012	-	0.046	0.029	0.025	0.024
Fe ²⁺	-	-	-	-	-	0.030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.700	0.683	0.576	0.669	0.684	0.662	0.678	0.673	0.669	0.657	0.663	0.673	0.693	0.669	0.751	0.668	0.676	0.725	0.731	0.659
Zn	0.070	0.092	0.229	0.099	0.359	0.078	0.099	0.094	0.207	0.099	0.105	0.192	0.102	0.098	0.127	0.124	0.092	0.248	0.060	0.239
Al	0.076	0.150	0.282	0.195	0.386	-	0.166	0.161	0.173	0.163	0.174	0.075	0.197	0.169	0.194	0.332	0.162	0.198	0.053	0.162
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	0.007	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	0.011	-	-	0.009	-	-	0.002	0.014
Mn ³⁺	0.033	0.104	0.136	0.098	0.029	-	0.082	0.104	0.091	0.056	0.086	0.073	0.051	0.068	0.074	0.077	0.068	0.092	0.032	0.162
Fe ³⁺	1.884	1.661	1.518	1.663	1.422	1.954	1.679	1.663	1.672	1.676	1.655	1.777	1.671	1.660	1.732	1.486	1.694	1.631	1.912	1.553
Ti	-	0.043	0.022	0.022	0.080	-	0.028	0.036	0.032	0.032	0.036	0.037	0.035	0.030	-	0.039	0.038	0.040	-	0.054
Sn	-	-	0.000	-	-	0.023	0.008	-	-	0.021	0.007	-	-	0.021	-	-	-	-	-	-

Термаэрогенит (фум. Арсенатная)

№ анализа	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130
	149_05	166_02	5664_01	149_01	5664_03	5696_02	166_01	5673_01	5669_06	5666_03	5669_02
Массовые %											
MgO	0.46	-	-	3.90	-	5.38	-	-	-	0.44	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.46	-
FeO	2.94	-	-	1.78	-	-	-	-	-	-	3.23
NiO	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	21.12	25.81	24.07	17.06	26.86	16.67	21.49	24.16	24.42	20.25	20.02
ZnO	17.20	15.53	18.71	16.89	14.46	15.09	21.64	16.24	17.50	18.99	18.70
Al ₂ O ₃	43.66	36.13	40.13	46.95	34.59	35.89	43.18	29.43	42.50	22.79	49.75
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0.30	0.32	0.18	0.27	-	-	0.86	0.18	-	0.18
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.96	-	0.28	-	0.13	-
Fe ₂ O ₃	15.98	22.96	17.45	11.87	22.21	24.15	11.50	23.65	13.21	34.29	5.17
TiO ₂	0.18	0.36	-	0.30	-	0.19	0.39	2.48	-	2.61	-
Сумма	101.81	101.09	100.68	98.93	98.39	98.33	98.20	97.10	97.81	99.96	97.05
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 4 атома O											
Mg	0.022	-	-	0.179	-	0.256	-	-	-	0.023	-
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.014	-
Fe ²⁺	0.077	-	-	0.046	-	-	-	-	-	-	0.086
Ni	0.007	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.500	0.640	0.589	0.397	0.687	0.402	0.529	0.645	0.605	0.539	0.473
Zn	0.398	0.377	0.447	0.385	0.361	0.356	0.521	0.424	0.423	0.494	0.441
Al	1.614	1.399	1.531	1.706	1.379	1.350	1.659	1.195	1.642	0.946	1.871
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	0.008	0.008	0.004	0.007	-	-	0.024	0.005	-	0.005
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	0.052	-	0.017	-	0.008	-
Fe ³⁺	0.377	0.568	0.425	0.276	0.566	0.580	0.282	0.629	0.326	0.908	0.124
Ti	0.004	0.009	-	0.007	-	0.005	0.010	0.066	-	0.069	-

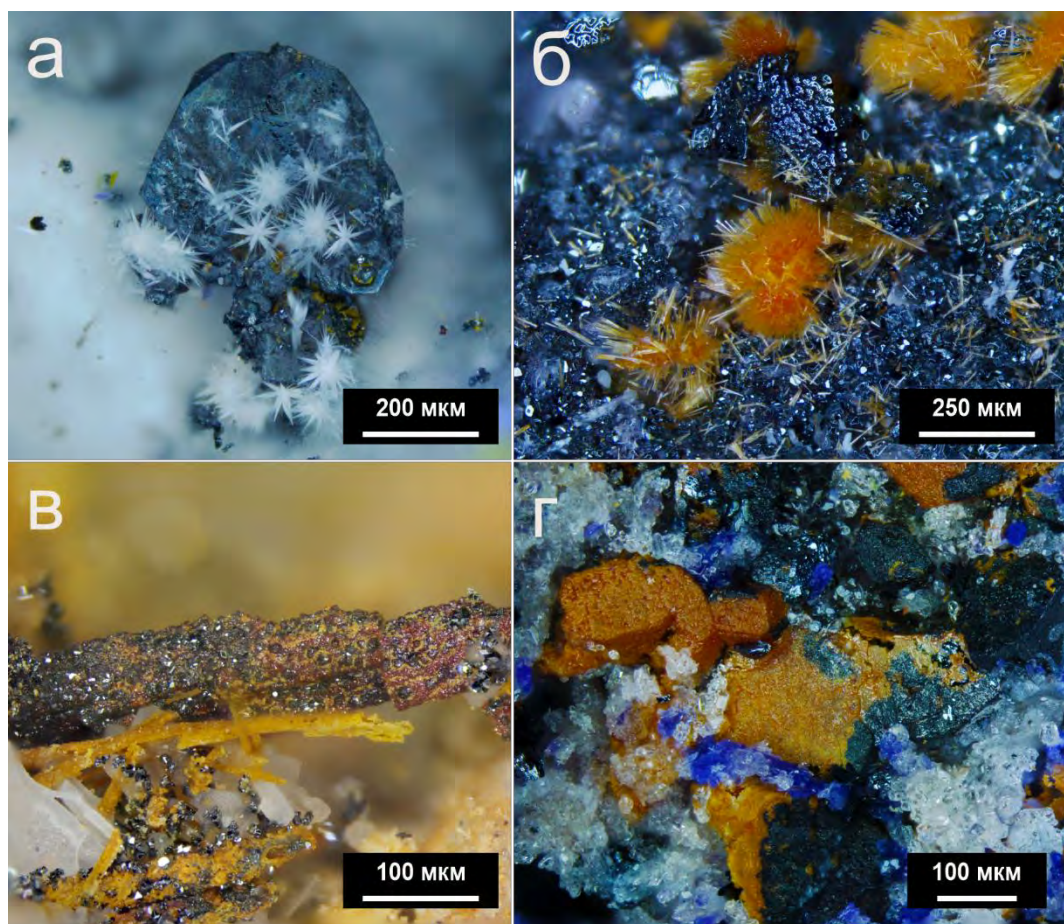
Псевдобрукит (фум. Арсенатная)

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	5713_1	5713_1	T6366_9	Тр-198_3	T10_01	O2021-51_01	T8_02	T10_02	T6366_08	ТН107_01	5695_1	5695_1	5695_2	5695_2	O2021-22_02	O2021-28_02
Массовые %																
MgO	-	-	3.32	0.16	2.39	-	0.38	3.12	5.49	3.10	-	-	-	-	-	5.17
MnO	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	-	-	0.14	-	0.63	-	0.36	0.95	3.16	0.75	0.74	0.74	0.24	0.24	-	3.12
CuO	0.57	0.57	-	1.07	-	0.83	-	-	-	-	-	-	1.40	1.40	0.56	0.70
Al ₂ O ₃	4.13	4.13	2.32	2.24	4.46	1.91	3.00	4.00	2.38	0.77	2.31	2.31	4.28	4.28	1.06	2.36
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.11	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	62.19	62.19	53.21	61.88	51.84	63.34	60.11	48.62	38.33	53.32	61.64	61.64	57.70	57.70	64.15	37.58
TiO ₂	34.46	34.46	41.12	34.93	39.54	33.53	34.35	41.06	49.27	40.78	33.77	33.77	35.34	35.34	32.88	48.68
ZrO ₂	-	-	0.49	-	0.39	-	0.24	0.83	0.28	-	-	-	-	-	-	0.85
SnO ₂	0.55	0.55	0.93	-	1.03	0.57	1.21	1.02	0.80	0.92	1.03	1.03	0.49	0.49	0.49	0.58
Сумма	101.90	101.90	101.53	100.28	100.28	100.18	99.91	99.90	99.71	99.64	99.49	99.49	99.45	99.45	99.14	99.04
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O																
Mg	-	-	0.187	0.009	0.136	-	0.022	0.177	0.307	0.179	-	-	-	-	-	0.292
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	-	-	0.004	-	0.020	-	0.012	0.030	0.099	0.024	0.025	0.025	0.008	0.008	-	0.099
Cu ²⁺	0.017	0.017	-	0.032	-	0.025	-	-	-	-	-	-	0.041	0.041	0.017	0.020
Al	0.187	0.187	0.104	0.104	0.200	0.089	0.139	0.180	0.105	0.035	0.108	0.108	0.198	0.198	0.050	0.105
V ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	0.003	0.009	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.795	1.795	1.514	1.826	1.488	1.882	1.779	1.395	1.082	1.557	1.843	1.843	1.703	1.703	1.935	1.072
Ti	0.993	0.993	1.168	1.029	1.133	0.995	1.015	1.177	1.389	1.190	1.008	1.008	1.042	1.042	0.990	1.387
Zr	-	-	0.009	-	0.007	-	0.005	0.015	0.005	-	-	-	-	-	-	0.016
Sn	0.008	0.008	0.014	-	0.016	0.009	0.019	0.016	0.012	0.014	0.016	0.016	0.008	0.008	0.008	0.009

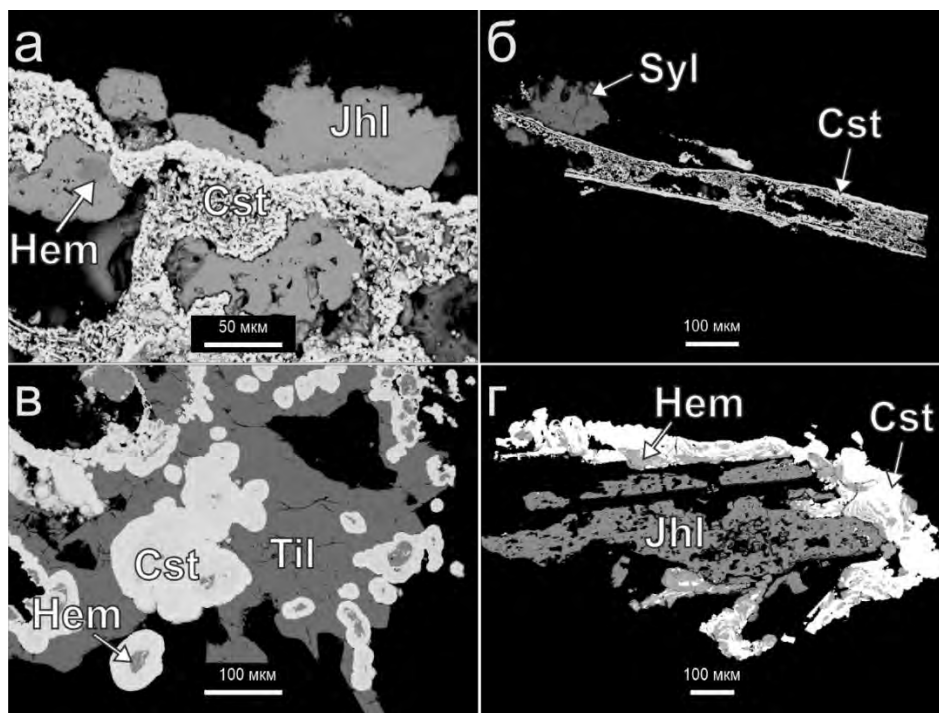
№ анализа	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	T6366_10	6360_02	Тр-198_01	118-1_01	T4707_03	T4707_06	T6368_01	TP208_01	T4707_04	T5_01	T6366_06	T10_03	T1_03
Массовые %													
MgO	5.51	3.60	-	-	0.27	-	0.25	-	0.34	0.97	-	3.32	-
MnO	-	0.50	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-
FeO	5.51	-	0.11	-	-	0.34	0.86	-	0.30	-	1.10	1.39	-
CuO	-	-	1.32	0.99	0.40	-	-	1.15	1.49	0.54	-	-	1.54
Al ₂ O ₃	2.25	0.71	1.29	0.38	0.46	0.14	0.34	0.96	0.48	2.83	0.49	3.26	4.20
V ₂ O ₃	-	-	-	0.14	0.24	-	-	-	0.25	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0.06	-	-	-	0.05	0.13	-	-	-
Mn ₂ O ₃	-	1.55	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	32.91	50.43	61.33	63.71	63.54	64.45	62.24	62.14	59.85	57.75	62.25	47.09	57.30
TiO ₂	51.75	41.81	34.51	32.98	33.26	32.66	33.70	33.75	35.58	35.51	33.63	41.49	35.04
ZrO ₂	0.38	0.29	-	-	-	-	0.47	-	-	-	-	0.76	-
SnO ₂	0.65	-	0.22	0.42	0.26	0.89	0.62	0.38	-	0.54	0.69	0.80	-
Сумма	98.96	98.89	98.78	98.62	98.51	98.48	98.48	98.38	98.37	98.27	98.16	98.11	98.08
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O													
Mg	0.309	0.208	-	-	0.016	-	0.015	-	0.020	0.057	-	0.192	-
Mn ²⁺	-	0.016	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-
Fe ²⁺	0.174	-	0.004	-	-	0.011	0.029	-	0.010	-	0.037	0.045	-
Cu ²⁺	-	-	0.040	0.030	0.012	-	-	0.035	0.045	0.016	-	-	0.046
Al	0.100	0.032	0.061	0.018	0.022	0.007	0.016	0.046	0.023	0.132	0.024	0.149	0.197
V ³⁺	-	-	-	0.005	0.008	-	-	-	0.008	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	0.002	-	-	-	0.002	0.004	-	-	-
Mn ³⁺	-	0.046	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	0.934	1.473	1.851	1.938	1.928	1.970	1.895	1.889	1.814	1.723	1.902	1.376	1.712
Ti	1.466	1.219	1.040	1.002	1.008	0.997	1.025	1.024	1.077	1.058	1.026	1.211	1.045
Zr	0.007	0.005	-	-	-	-	0.009	-	-	-	-	0.014	-
Sn	0.010	-	0.004	0.007	0.004	0.014	0.010	0.006	-	0.009	0.011	0.012	-

№ анализа	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
	TP211_03	T8_03	T1_01	T2_02	T5_04	5692_01	T4711_04	T14_03	T8_01	T12_03
Массовые %										
MgO	-	6.26	-	-	-	-	0.70	-	5.88	-
MnO	-	0.47	-	-	-	-	-	-	0.49	-
FeO	-	0.37	-	-	5.11	-	-	0.81	1.30	0.12
CuO	0.45	0.52	1.54	0.71	-	1.32	-	-	0.56	0.76
Al ₂ O ₃	0.81	0.59	7.06	3.33	3.74	4.85	3.26	1.36	0.51	0.99
V ₂ O ₃	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	63.22	40.35	54.61	59.92	49.63	56.97	59.30	61.39	39.44	61.83
TiO ₂	32.48	47.47	34.68	33.44	38.85	34.58	33.70	33.24	47.84	33.52
ZrO ₂	-	0.53	-	-	0.45	-	-	0.35	0.39	-
SnO ₂	0.77	1.28	-	0.47	0.02	-	0.48	0.26	0.95	-
Сумма	97.95	97.94	97.89	97.87	97.80	97.72	97.44	97.41	97.36	97.22
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O										
Mg	-	0.359	-	-	-	-	0.042	-	0.339	-
Mn ²⁺	-	0.015	-	-	-	-	-	-	0.016	-
Fe ²⁺	-	0.012	-	-	0.170	-	-	0.028	0.042	0.004
Cu ²⁺	0.014	0.015	0.046	0.021	-	0.040	-	-	0.016	0.023
Al	0.039	0.027	0.326	0.157	0.175	0.227	0.154	0.065	0.023	0.048
V ³⁺	0.007	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	1.935	1.168	1.609	1.807	1.485	1.702	1.784	1.880	1.149	1.898
Ti	0.993	1.372	1.020	1.007	1.161	1.032	1.013	1.016	1.392	1.027
Zr	-	0.010	-	-	0.009	-	-	0.007	0.007	-
Sn	0.013	0.020	-	0.008	0.000	-	0.008	0.004	0.015	-

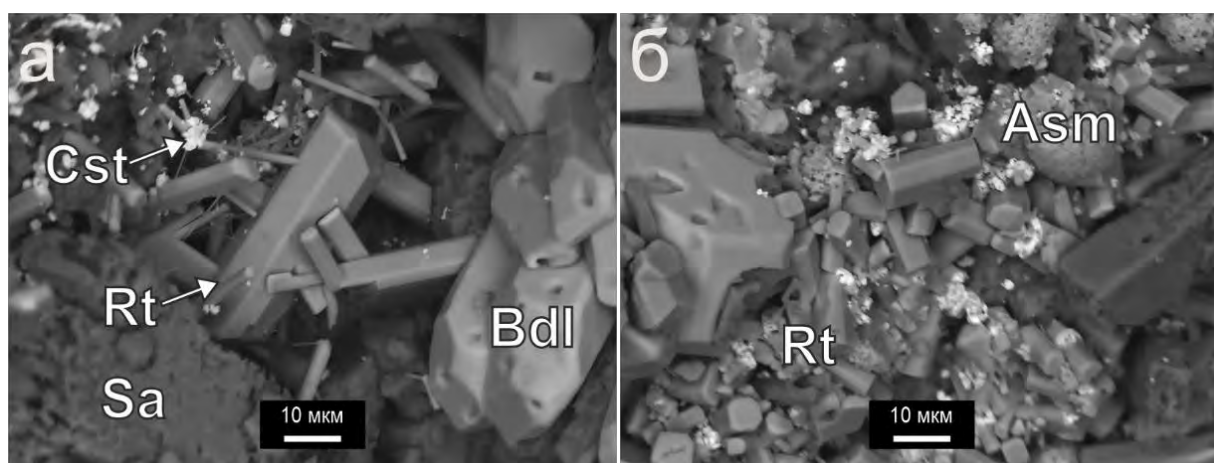
Приложение 3. Иллюстрации (РЭМ-изображения, фотографии под бинокулярной лупой) и результаты спектроскопических исследований



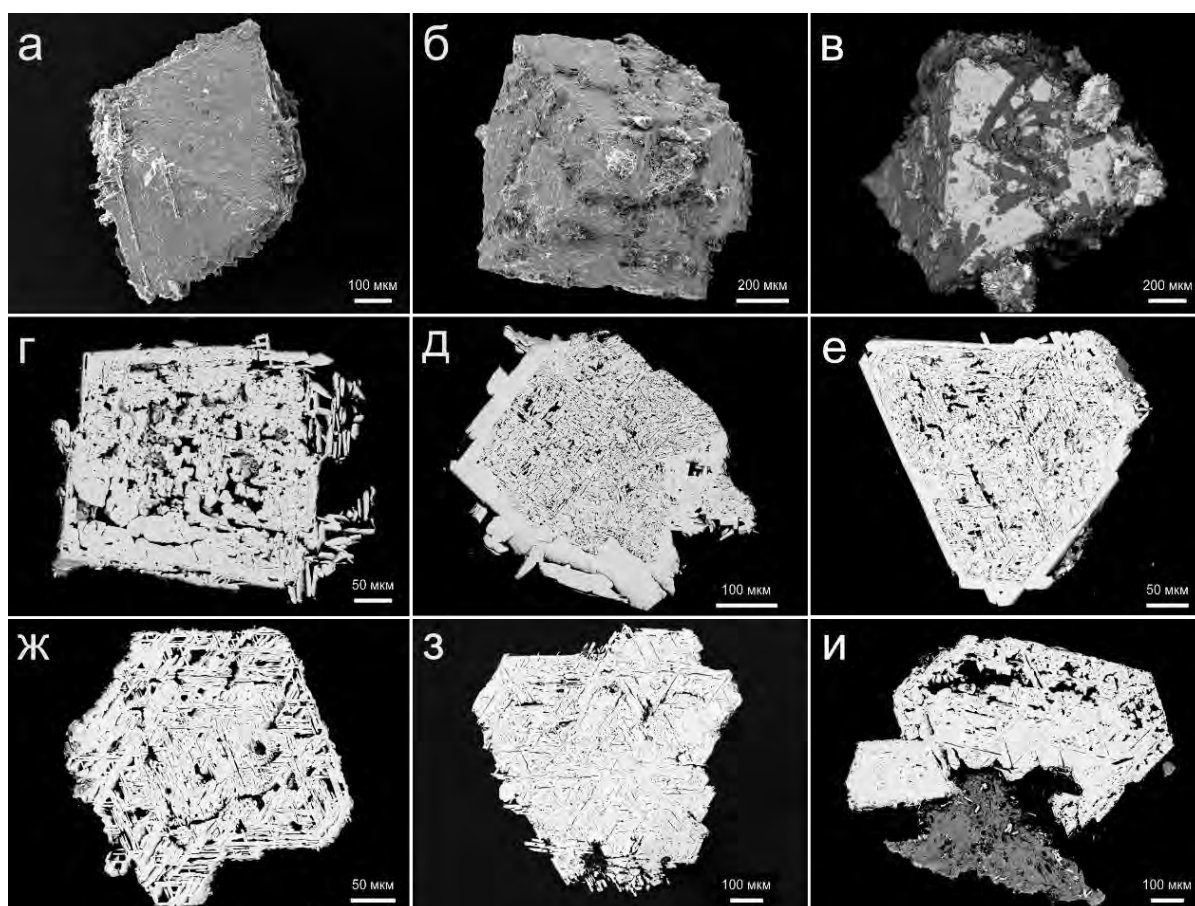
ПЗ-1. Гематит и касситерит из отложений фумаролы Арсенатная: а – стально-серый таблитчатый кристалл гематита, на который нарастают радиально-лучистые белые агрегаты флюоборита и жёлтые обособления касситерита; б – «пушистые» агрегаты оранжевого касситерита на гематитовой корке; в – желтые игольчатые кристаллы касситерита, а также касситерит-гематитовые толстые иглы в ассоциации с белым сильвинном; г – частичная псевдоморфоза желто-оранжевого касситерита по кристаллам гематита в ассоциации с тёмно-синим йохиллеритом и бесцветным афтиталитом.



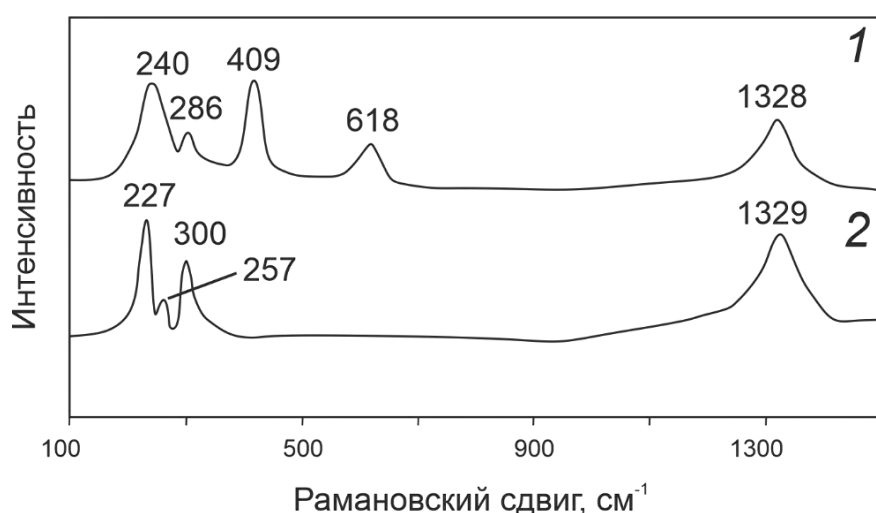
ПЗ-2. Взаимоотношения касситерита с фумарольными арсенатами: а и б – касситерит (Cst) в тесном сростании с йохиллеритом (Jhl) и гематитом (Hem) слагает псевдоморфозы по неустановленному игольчатому минералу, предположительно, медному арсенату, в ассоциации – сильвин (Syl); в – массивная касситеритовая корка замещает гематит и нарастает на тилазит (Til); г – агрегат гематита и касситерита обрастает досковидные кристаллы йохиллерита. РЭМ-изображения в отражённых электронах.



ПЗ-3. Теллурсодержащий рутил (Rt) в ассоциации с фумарольными арсенатами (бадаловитом – Bdl, армирандитом – Asm), касситеритом и мышьяксодержащим санидином (Sa). РЭМ-изображение в отражённых электронах.

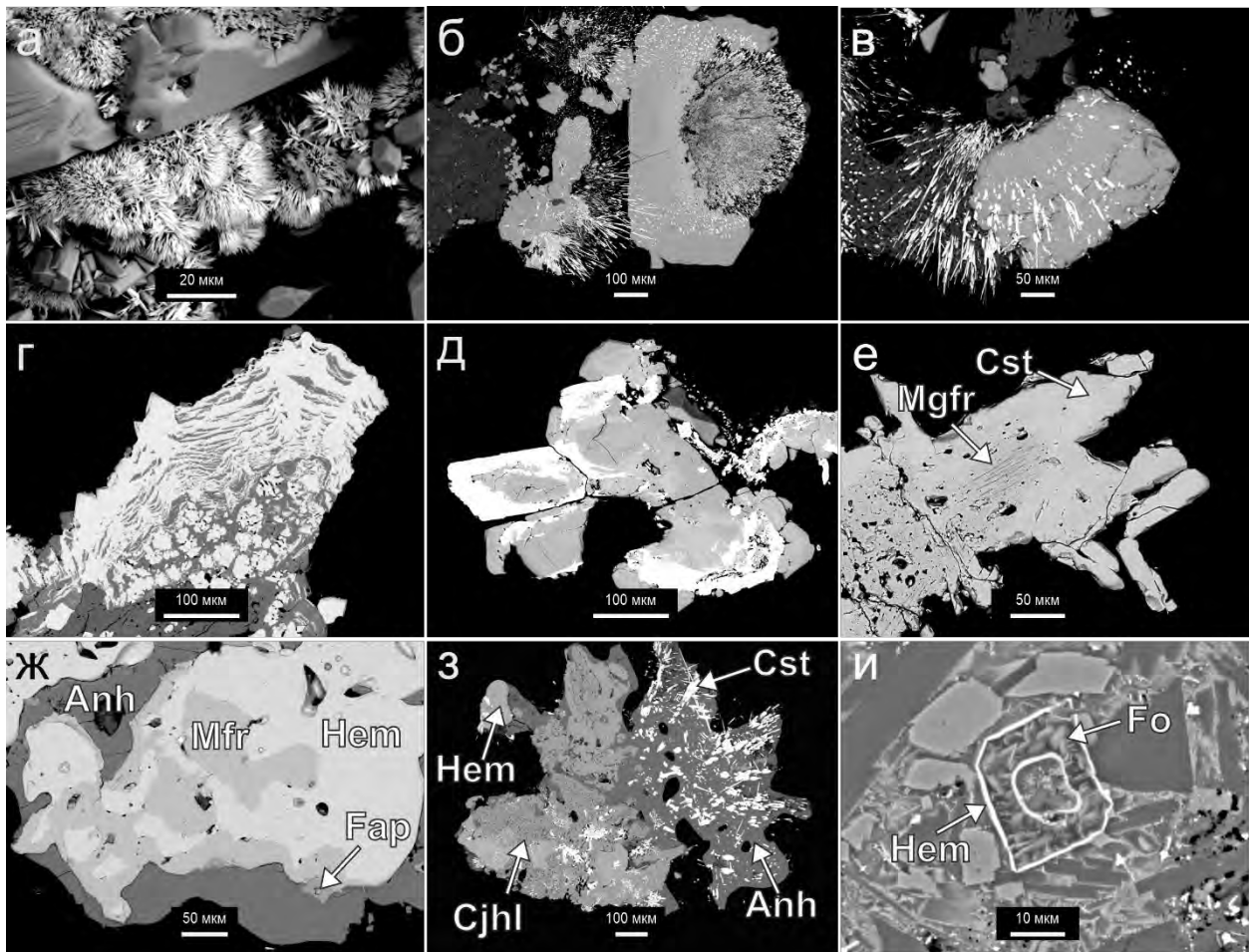


ПЗ-4. Мартит из отложений fumarолы Главная Теноритовая: а–в – октаэдры магнетита, полностью замещённые гематитом, тёмно-серые пластинки на грани октаэдра (в) – ангидрит; г–и – срезы таких октаэдров с характерной решётчатой структурой высокотемпературного окисления магнетита. А, б – РЭМ-изображения во вторичных электронах, в–и – в отражённых.

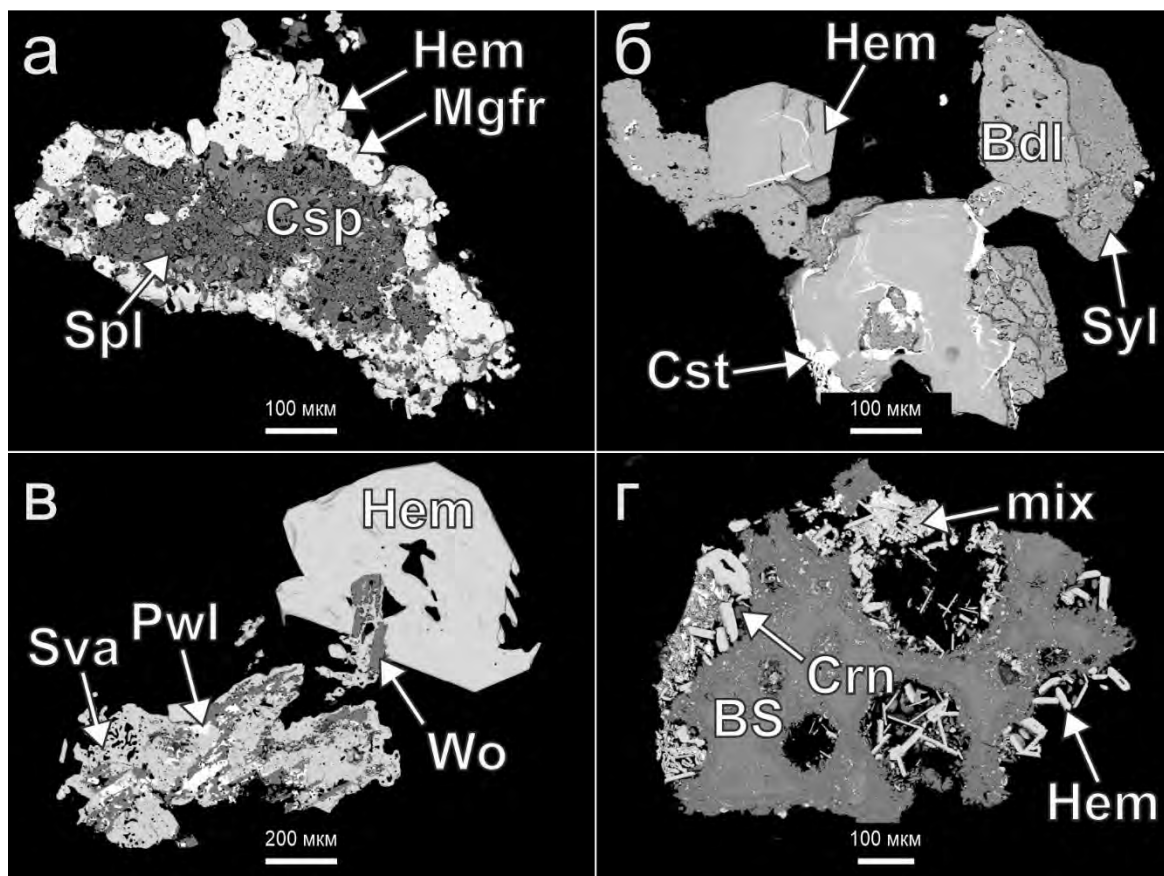


ПЗ-5. Типичные КР-спектры мартита из fumarолы Главная Теноритовая (№1, образец Н21-17) и палеофумарол ЮФП Высоты 1004 (№2, образец Н22-7). Все полосы на спектрах отвечают гематиту² (De Faria, Lopes, 2007).

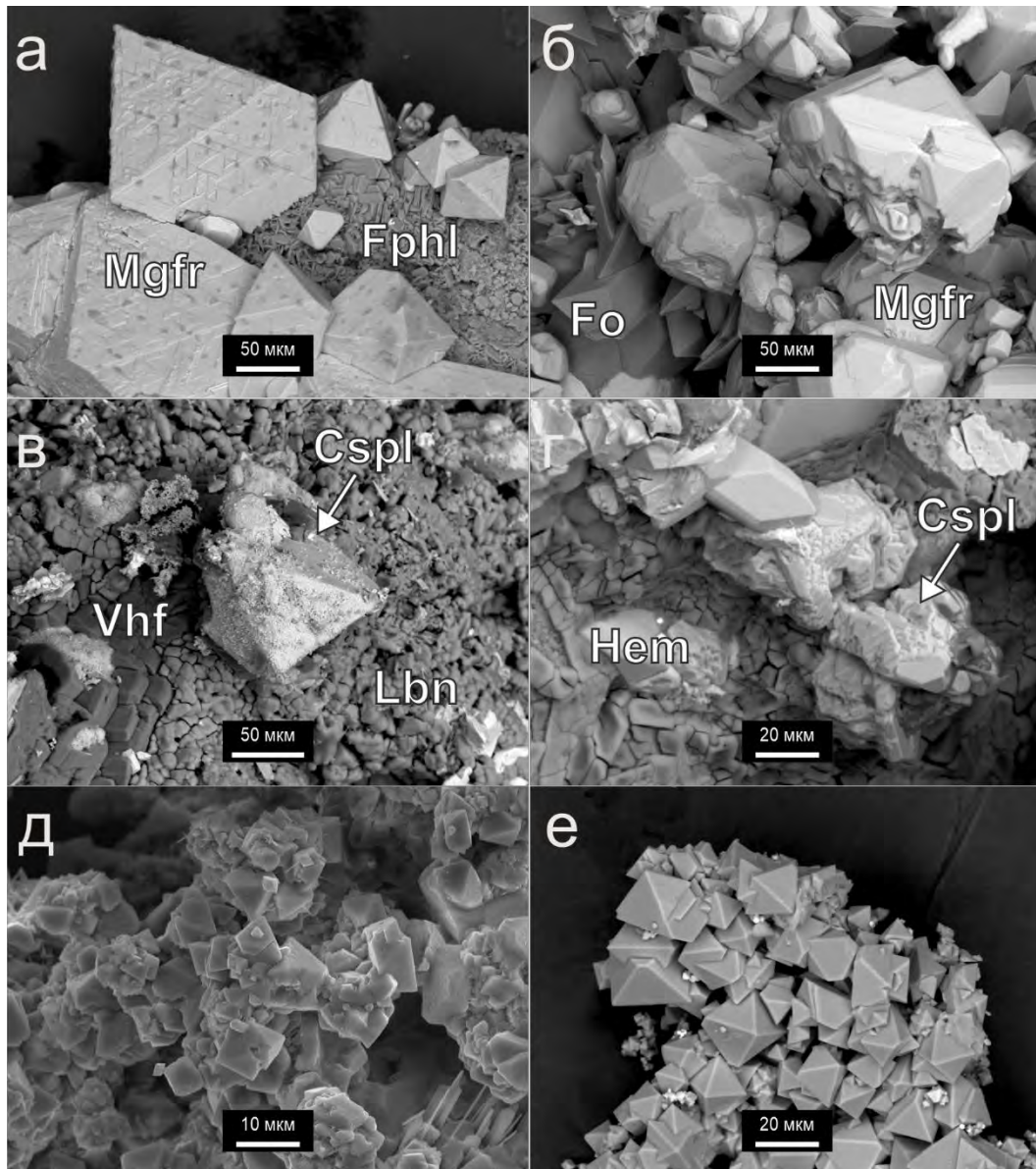
² De Faria D.L.A., Lopes F.N. Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? Vibrational Spectroscopy. 2007. Vol. 45. N 2. P. 117–121.



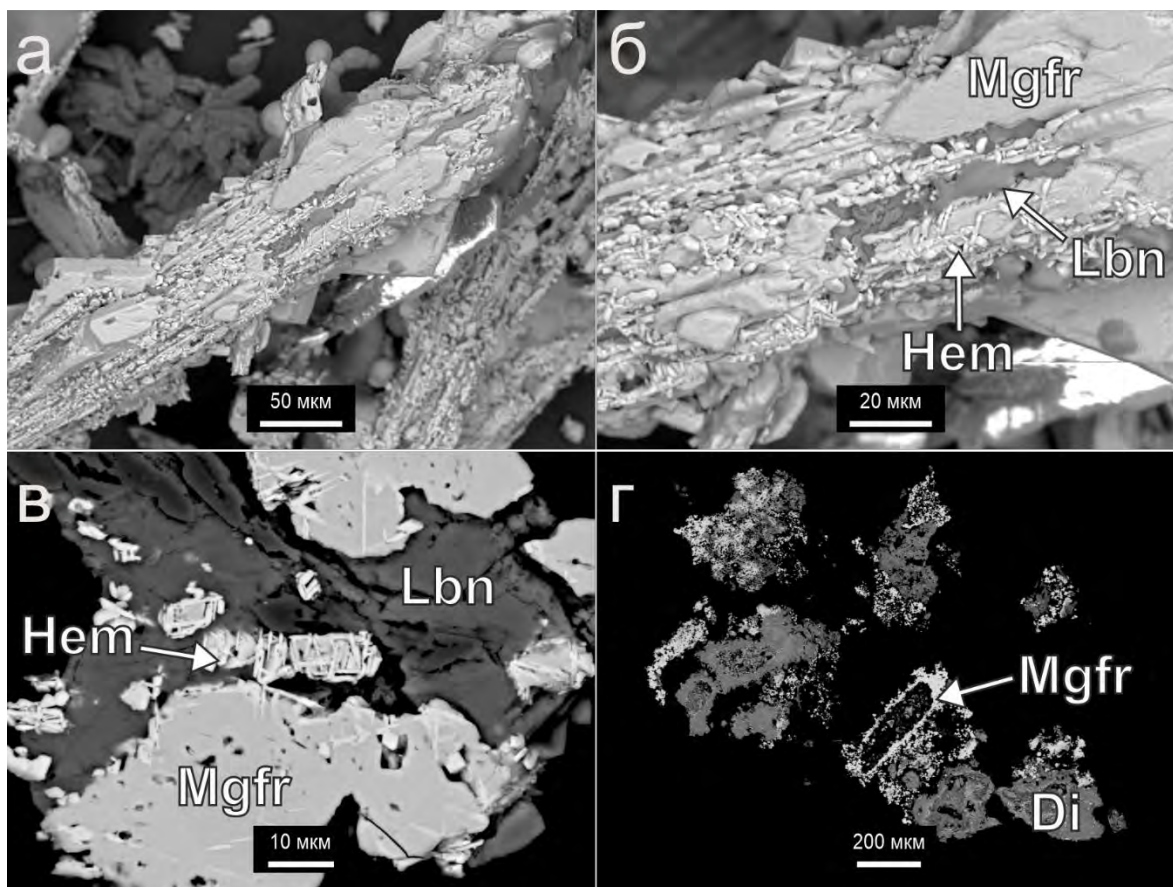
ПЗ-6. Оксиды из отложений фумаролы Арсенатная: а–в – игольчатые кристаллы касситерита (светлые) в тесном сростании с гематитом (темный); г – сложный гематит-касситеритовый агрегат; д – касситерит частично замещает кристаллы оловосодержащего гематита; е – тонкие ламели магнезиоферрита (Mgfr) и касситерита (Cst) в гематите; ж – гематит в тесном сростании с магнезиоферритом на ангидритовой корке (Anh) в ассоциации со фторапатитом (Fap); з – гематит и касситерит нарастают на кальцийохиллерит (Cjhl) и ангидрит; и – тонкие каймы гематита вокруг агрегатов форстерита (Fo). РЭМ-изображения в отражённых электронах.



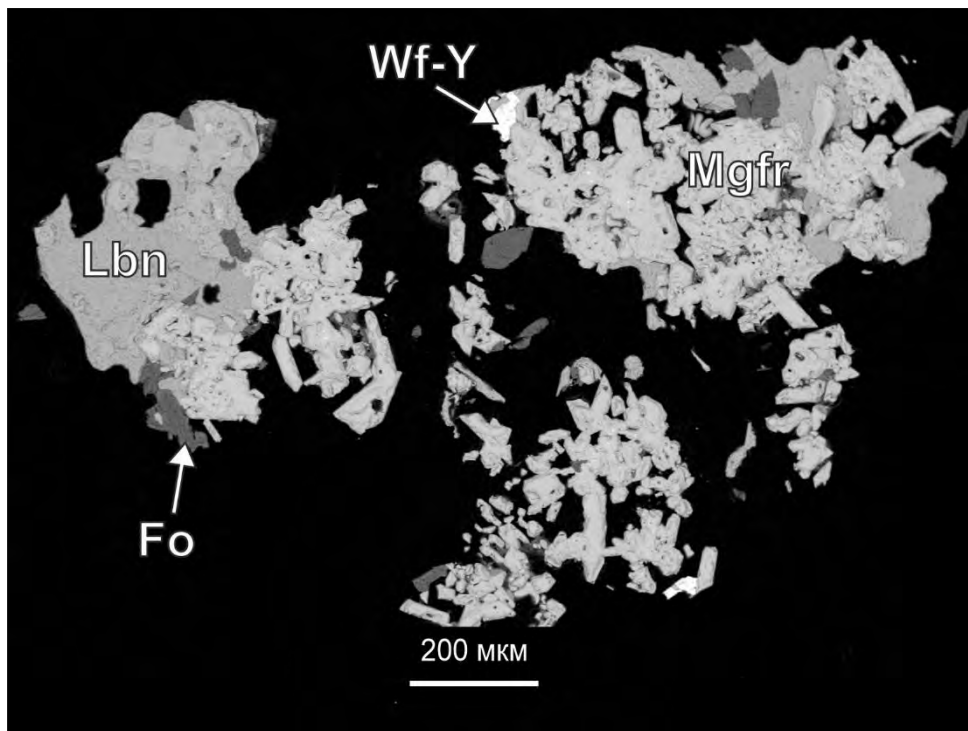
ПЗ-6. Оксиды из отложений fumarолы Арсенатная (а–в) и ЮФП г. 1004 (г): а – вростки магнезиоферрита (Mgfr) в гематите в ассоциации с куспидином (Csp) и шпинелью (Spl); б – гематит-касситеритовые агрегаты в ассоциации с бадаловитом (Bdl) и сильвином (Syl); в – кристалл гематита нарастает на корку, сложенную свабитом (Sva), волластонитом (Wo) и повеллитом (Pwl); г – таблитчатые кристаллы гематита в ассоциации с корундом (Crn) на базальтовом шлаке (BS), покрытые коркой (Mix), состоящей из атакамита, фторопатита, тенорита. РЭМ-изображение в отражённых электронах.



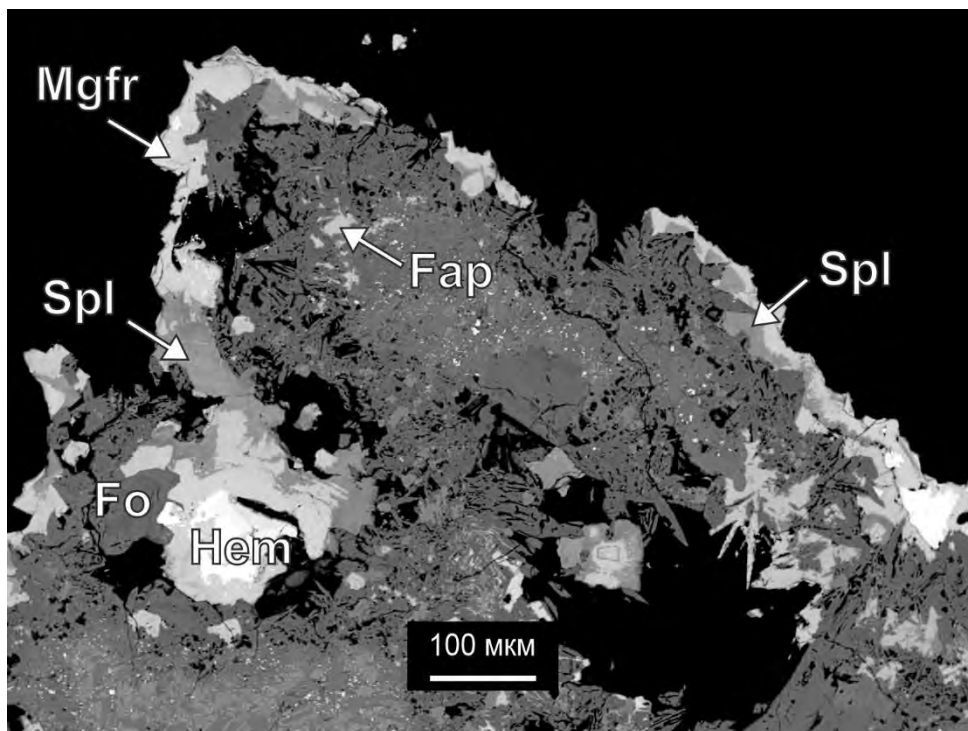
ПЗ-7. Шпинелиды из отложений фумаролы Арсенатная (а–д) и ЮФП г. 1004 (е): а, б – кристаллы магнезиоферрита (Mgfr) нарастают на фторфлогопит (Fphl) и форстетрит (Fo); в – купрошпинель (Cspl) нарастает сульфатную корку (Vhf – вантгоффит, Lbn – лангбейнит); г – корка купрошпинели обрастает таблитчатые кристаллы гематита; д, е – хорошо огранённые кристаллы гематита (д) и шпинели (е) и их сростки. А–г, е – РЭМ-изображения в отражённых электронах; д – во вторичных.



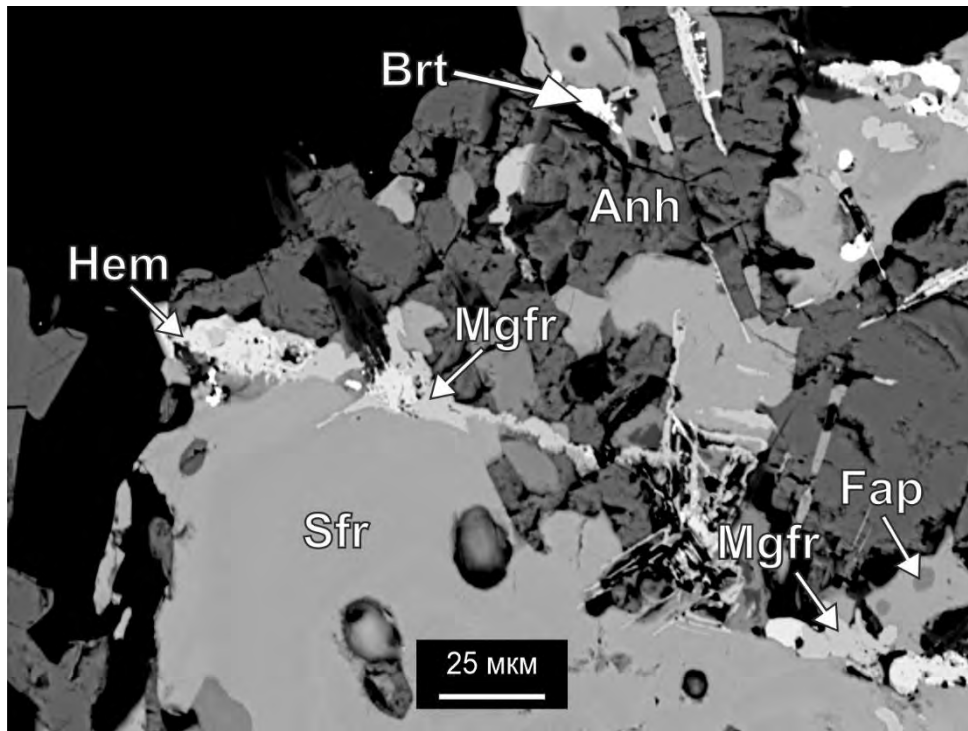
ПЗ-8. Магнезиоферрит из отложений фумаролы Арсенатная: а, б – псевдоморфоза гематита (Hem) и магнезиоферрита (Mgfr) по игольчатым кристаллам неустановленного минерала с более поздним лангбейнитом (Lbn) в ассоциации; в – ламелли гематита в магнезиоферритовых агрегатах; г – обильный безмедистый магнезиоферрит в ассоциации с диопсидом из нижней части ангидритовой зоны. РЭМ-изображения в отражённых электронах.



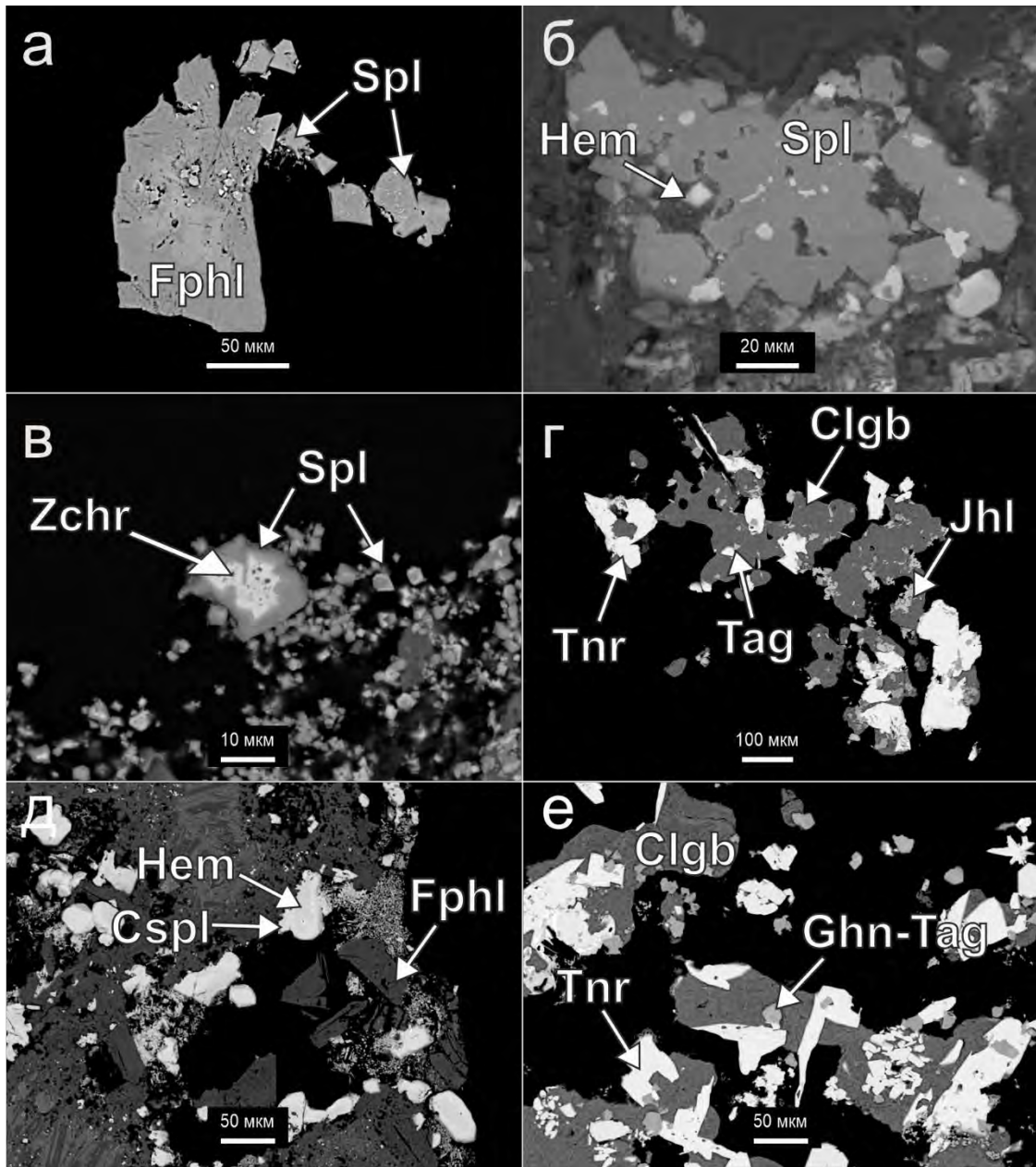
ПЗ-9. Магнезиоферрит (Mfr) в ассоциации с лангбейнитом (Lbn), форстеритом (Fo) и уэксфилдитом-У (Wf-У), фумарола Арсенатная. РЭМ-изображение в отражённых электронах.



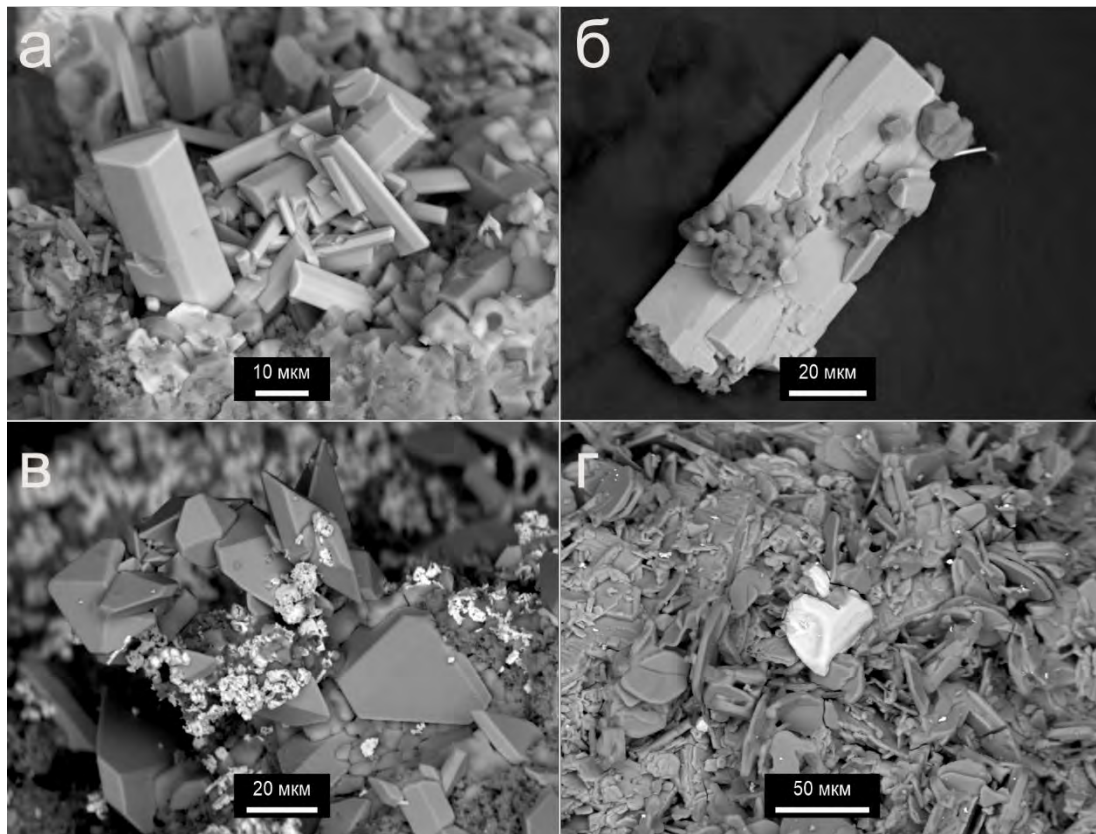
ПЗ-10. Магнезиоферрит (Mfr) и шпинель (Spl) нарастают на форстерит (Fo) в ассоциации с гематитом (Hem) и фторapatитом (Fap). РЭМ-изображение в отражённых электронах.



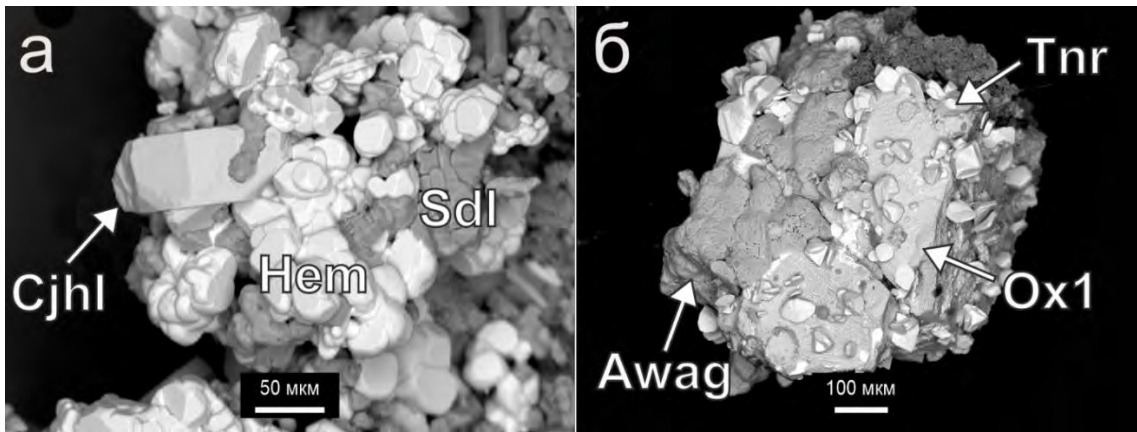
ПЗ-11. Магнезиоферрит (Mfr) в тесном срастании с гематитом (Hem) обрастает шеферит (Sfr) и ассоциирует с ангидритом (Anh), баритом (Brt) и фторапатитом (Fap). РЭМ-изображение в отражённых электронах.



ПЗ-12. Шпинелиды из отложений фумаролы Арсенатная (а, б, г, д, е) и ЮФП г. 1004 (в): а – кристаллы шпинели (Spl) и их сростки на более раннем фторфлогопите (Fphl); б – агрегат октаэдрических кристаллов шпинели в тесном срастании с гематитом (Hem); в – зональный шпинелид, ядро которого представлено цинкохромитом (Zchr), а кайма – шпинелью; г – одиночные кристаллы термаэрогенита (Tag) и тенорит (Tnr) в ассоциации с кальцилангбейнитом (Clgb) и йохиллеритом (Jhl); д – купрошпинель (Cspl) обрастает гематит в ассоциации со фторфлогопитом; е – шпинелиды ряда ганит-термаэрогенит (Ghn-Tag) нарастают на кальцилангбейнит в ассоциации с теноритом. РЭМ-изображения в отражённых электронах.



ПЗ-13. Псевдобрукит из фумаролы Арсенатная: а – короткопризматические уплощённые кристаллы псевдобрукита на санидине; б – блочный кристалл псевдобрукита, покрытый санидиновой коркой; в – сростки кристаллов псевдобрукита бипирамидального габитуса, на которые нарастает более поздний касситерит (светлый); г – кристалл псевдобрукита в ассоциации с пластинчатыми кристаллами кристобалита и их сростками. РЭМ-изображения в отражённых электронах.



ПЗ-14. Оксиды из отложений фумаролы Арсенатная: а – гематит в тесном срастании с кальцийоохиллеритом (Cjhl) и содалитом (Sdl); б – одиночные нередко сдвойникованные кристаллы тенорита нарастают на высокомарганцевую оксидную фазу (Ox1) в ассоциации с арсеновагнеритом (Awag). РЭМ-изображения в отражённых электронах.