

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Булах Мария Олеговна

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

МОСКВА-2023

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

Научный руководитель

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

Официальные оппоненты

Хисина Наталия Рафаиловна – доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ведущий научный сотрудник

Сийдра Олег Иоханнесович – доктор геолого-минералогических наук, ФГБОУ ВО “Санкт-Петербургский государственный университет”, Институт наук о Земле, кафедра кристаллографии, профессор

Щербаков Василий Дмитриевич – кандидат геолого-минералогических наук, ФГБОУ ВО “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «10» марта 2023 года в 14.30 на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, сектор «А», аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/016.5/2405>

Автореферат разослан «2» февраля 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.016.5
доктор химических наук

Белоконева Е.Л.



Актуальность темы исследования

Минералообразование в наземных вулканических фумаролах характеризуется своеобразными условиями, уникальными для природных систем – сочетанием высоких температур (до 1000°C), низкого (атмосферного) давления, специфической геохимии и газового транспорта вещества. Особый минералогический и геохимический интерес представляют фумарольные системы, эксгаляции которых обогащены “рудными” компонентами – редкими и малыми элементами, в первую очередь – халькофильными. Наиболее распространены в природе фумаролы восстановительного типа, где агентом минералообразования является глубинный вулканический газ, богатый водяным паром, CO₂, SO₂, H₂S, HCl, HF, но не свободным кислородом; возникающая здесь “рудная” минерализация в основном представлена сульфидами, сульфосолями и галогенидами (Bernard, Le Guern, 1986; Korzhinsky et al., 1996; Symonds et al., 1993; Africano, Bernard, 2000; Africano et al., 2002, 2003; Зеленский, 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005; Чаплыгин, 2009; Campostrini et al., 2011; Balić-Žunić et al., 2016). Иной минералого-геохимический тип наземных вулканогенно-эксгаляционных систем – фумаролы окислительного типа, где главной газовой составляющей является разогретый атмосферный воздух, смешанный с подчиненным количеством вулканического газа. Высокие температуры и низкое давление в таких фумаролах сочетаются с очень высоким окислительным потенциалом, вследствие чего здесь развиты почти исключительно кислородные и галогидные соединения, в т.ч. меди, свинца, ванадия (Набоко, Главатских, 1983; Большое..., 1984; Hughes, Stoiber, 1985; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Taran et al., 2000, 2001; Pekov et al., 2018a,б; Пеков и др., 2020). Несмотря на минералогическую и геохимическую уникальность, фумарольные системы этого типа изучены слабее по сравнению с восстановительными. Эталонным для наземных вулканогенно-эксгаляционных систем окислительного типа объектом можно считать фумарольные поля вулкана Толбачик на Камчатке, где эксгаляции существенно обогащены Cu, Zn, Pb, Sn, V, As, Se, Sb, Tl, Mo, W, Au, Cs, B и рядом других элементов (Пеков и др., 2020). Толбачинские фумарольные системы характеризуются уникальным минеральным разнообразием: на сегодня в них достоверно установлено более 300 минеральных видов, среди которых почти полторы сотни впервые здесь открыты.

Однако, при детальной изученности отдельных минеральных видов и групп, генетическая минералогия фумарольных систем как Толбачика, так и других похожих объектов разработана явно недостаточно. В частности, требуют исследования вопросы, связанные с источниками вещества, механизмами мобилизации, переноса, фракционирования и концентрирования разных химических элементов в этих системах, весьма слабо изучены процессы и продукты газового метасоматоза. Между тем, активные фумаролы – уникальная “природная лаборатория”, где минералообразующие процессы можно исследовать *in situ* и, помимо прочего, использовать полученные результаты для лучшего понимания техносферных процессов, протекающих в сходных условиях.

Одним из важнейших в геохимическом и минералого-генетическом аспектах элементов в фумарольных системах является магний. Он имеет очень низкую летучесть даже в высокотемпературном вулканическом газе (Symonds, Reed, 1993; Taran et al., 1995, 2001; Чураков и др., 2000; Zelenski et al., 2013, 2014) и обычно не образует собственных сублимационных фаз в экспериментах по кристаллизации возгонов из фумарольного газа *in situ* в кварцевых трубках (см.: Bernard, Le Guern, 1986; Symonds et al., 1987, 1992; Taran et al., 2000, 2001; Africano et al., 2002,

2003). Однако в толбачинских фумаролах минералы магния не только разнообразны, но и дают обильные скопления, нередко выступая главными компонентами эксгальционных инкрустаций. Представлены они в основном силикатами, сульфатами, арсенатами, боратами. Минералогические и кристаллохимические данные опубликованы для большинства магнезиальных силикатов (Shchipalkina et al., 2019б, 2020б; Щипалкина, 2020) и арсенатов (Pekov et al., 2018а; Кошлякова, 2019) из этого объекта, тогда как минералогия фумарольных сульфатов и боратов Mg практически не изучалась, за исключением описания новых видов.

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

Терминологические замечания. Для обозначения любых продуктов фумарольного минералообразования в отечественной научной литературе обычно используют термины *возгоны*, *сублиматы* или *эксгальциии*. В зарубежных работах терминология несколько иная: термин *sublimates* принято применять только к минералам, кристаллизовавшимся непосредственно из компонентов вулканического газа путем конденсации (десублимации); для обозначения же в целом продуктов фумарольной деятельности используют более широкое понятие *инкрустации* (*incrustations / encrustations*), которое включает в т.ч. минералы, образовавшиеся с вовлечением вещества вмещающей камеру породы. Четкого разграничения между минеральными агрегатами, возникшими путем замещения вулканической породы (в нашей терминологии, газовой метасоматическими образованиями), и теми, что сформировались в свободном пространстве, в зарубежных работах, как правило, не делается. Здесь мы будем называть *инкрустациями* только продукты кристаллизации в свободном пространстве фумарольных камер.

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

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

Конкретные задачи работы:

- ❖ Формирование представительной рабочей коллекции, минералогическое и петрографическое описание и типизация апобазальтовых газовых метасоматитов из современных (активных) и древних фумарол Толбачинского дола.
- ❖ Детальное исследование характера и продуктов изменения оливина толбачинских базальтов в ходе газового метасоматоза в фумаролах окислительного типа, реконструкция процессов этого изменения.
- ❖ Получение представительных данных по химическому составу минералов газовых метасоматитов разных типов, выявление типоморфных минеральных ассоциаций и установление вероятных химических механизмов (реакций), приводящих к их возникновению, сравнительный анализ вещественного состава газовых метасоматитов и сопряженных с ними эксгальционных инкрустаций.
- ❖ Оценка физико-химических условий преобразования базальтов при формировании различных типов газовых метасоматитов и сопряженных с ними инкрустаций, выявление общих закономерностей минералогенеза при газовой метасоматическом процессе.
- ❖ Минералогическая и кристаллохимическая характеристика щелочно-магнезиальных сульфатов (группа лангбейнита, вантгоффит), магнезиальных и железно-магнезиальных боратов (флюоборит, людвигит, юаньфулиит) из фумарольных эксгальций Толбачика.

Фактический материал, методы исследования и личный вклад автора

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

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

полиминеральных агрегатов), так и с целью изучения кристаллохимических особенностей сульфатов и боратов. Съёмка спектров КРС (всего их получено более сотни) выполнена автором на спектрометре *EnSpectr R532* на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ. Рентгенографическое изучение монокристаллов проведено на дифрактометре *XCaliburS CCD* на $MoK\alpha$ -излучении на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ, а исследования методом порошковой рентгенографии осуществлены на дифрактометре *Rigaku R-Axis Rapid II* с использованием $CoK\alpha$ -излучения в ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ. Обработка результатов аналитических исследований, их интерпретация и обсуждение выполнены автором.

Научная новизна

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

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

халькофильными элементами: лангбейнит, содержащий в сумме до 30 мол. % миналов $K_2Zn_2(SO_4)_3$ и $K_2Cu_2(SO_4)_3$, и вантгоффит, в котором суммарное содержание компонентов $Na_6Cu(SO_4)_4$ и $Na_6Zn(SO_4)_4$ достигает 20 мол. %.

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

Практическая и теоретическая значимость

Установление и характеристика ранее неизвестных типов метасоматитов и выявление механизмов их формирования расширяют представления о геохимии постмагматических процессов. Результаты работы могут быть полезны при палеореконструкциях на древних вулканических комплексах. Полученные минералого-генетические данные значимы и для лучшего понимания процессов, происходящих в искусственных и техногенных системах, близких по физико-химическим параметрам к вулканическим фумаролам окислительного типа, например, в металлургических печах, шлакоотвалах, горящих отвалах угледобывающих предприятий, при высокотемпературном лабораторном синтезе различных соединений с участием газовой фазы. Проведенные исследования пополняют сведения о катионном изоморфизме в системах магниезальных сульфатов и боратов.

Защищаемые положения

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

2. Для высокотемпературных фумарольных систем Толбачика характерна магниезально-боратная минерализация, участками весьма богатая. Минералы бора здесь – это только бораты с

изолированными треугольными группами VO_3^{3-} . В средних частях вертикального разреза фумарольной системы окислительного типа главным концентратором бора является флюоборит, представленный практически конечным фтористым членом $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3$, ранее достоверно не известным в природе, а с глубиной, в наиболее высокотемпературных зонах, его сменяют высокомагнезиальная разновидность людвигита и Mg-фторбораты группы рабдорита.

3. В фумарольной системе окислительного типа в температурном интервале от 800–850 до 450–500°C происходит развитие по базальту специфических, не имеющих аналогов существенно силикатных газовых метасоматитов разного состава, среди которых выделяются пять типов: (1) диопсид-эссенеитовые, (2) гаюин-диопсидовые, (3) анортоклазовые / Na-санидиновые, (4) санидиновые и (5) санидин-фторфлогопитовые / фторфлогопитовые. Первые четыре типа последовательно сменяют друг друга в вертикальном разрезе фумарольных камер на фоне снижения температуры. При температурах ниже 450–500°C образуются высококремнистые газовые метасоматиты. С каждым типом метасоматитов сопряжены эксгаляционные инкрустации определенного минерального состава.

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

Апробация работы

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

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

Объем и структура работы

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

Благодарности

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

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

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НАЗЕМНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ФУМАРОЛАХ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСГАЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ)

В главе рассмотрены литературные данные об особенностях переноса вещества и минералообразования в наземных вулканогенно-эксгаляционных системах; дана сравнительная характеристика вулканических фумарол разных типов – окислительного и восстановительного, – а также приведены сведения о вулкане Толбачик и его фумарольных полях.

Толбачик – вулканический массив, входящий в состав Ключевской группы вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки и включающий потухший вулкан Острый Толбачик, действующий вулкан Плоский Толбачик, а также региональную зону моногенных вулканов – шлаковых конусов – общей площадью 875 км², южная часть которой именуется Толбачинским долом. Продукты извержений Плоского Толбачика и шлаковых конусов Толбачинского дола представлены базальтами и андезибазальтами нескольких петрологических разновидностей (Большое..., 1984).

Наиболее интересные и богатые в минералогическом отношении активные фумаролы приурочены ко Второму шлаковому конусу Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (ниже – СП БТТИ) 1975–76 гг. В 1976–77 гг фумарольный газ на 95–97 об. % состоял из смеси азота и кислорода, 2–4 об. % приходилось на водяной пар, остальное – на СО₂, НСl, HF и SO₂, а температура в устьях фумарол достигала 700°С (Меняйлов и др., 1980; Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 2016). В настоящее время доля атмосферных компонентов возросла до 99 об. % (Zelenski et al., 2011), а максимальная зафиксированная температура в фумарольных камерах, по данным замеров 2012–2022 гг, составляет около 500°С.

Главным объектом Второго конуса, исследованным в настоящей работе, является фумарола Арсенатная, общие сведения о которой приведены в работах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020a). Фумарольная деятельность в настоящее время сохраняется также на Первом конусе СП БТТИ и на конусе имени С.И. Набоко, возникшем при извержении 2012-13 гг (ТТИ-50). Палеофумаролы, представляющие существенный интерес с точки зрения минералогии, известны на древнем конусе Высота 1004 (Набоко, Главатских, 1992).

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе приведены краткие сведения об изученных образцах и методах исследования.

ГЛАВА 3. МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЛАНГБЕЙНИТА И ВАНТГОФФИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

Минералы группы лангбейнита весьма распространены в фумаролах Второго конуса СП БТТИ и представлены лангбейнитом с идеализированной формулой $K_2Mg_2(SO_4)_3$ и двумя полиморфными модификациями кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3$ – кубической ($P2_13$: кальциолангбейнит-С) и ромбической ($P2_12_12_1$: кальциолангбейнит-О – Pekov et al., 2022). Они наблюдаются в зонах развития санидиновых, а также высококремнистых газовых метасоматитов (см. ниже) и в разных фумарольных камерах ассоциируют с гематитом, теноритом, сульфатами группы афтиталита, ангидритом, сульфатами Cu (эвхлорин, вульфит, федотовит, пийпит и др.), крашенинниковитом, пальмиеритом, арсенатами группы аллюодита, медными арсенатами (ламмерит, ламмерит-β, поповит, козыревскит, эриклаксманиит), лионситом, санидином, кристобалитом.

Для лангбейнита и кальциолангбейнита-С характерны кристаллы тетраэдрического и псевдооктаэдрического габитуса (рис. 1а) величиной до 2 мм, нередко расщепленные, искаженные или скелетные (рис. 1б), собранные в гроздья и щётки площадью до десятков см², а также корки толщиной до 2 мм. Кальциолангбейнит-О встречен только в виде корок. Цвет минералов снежно-белый, светло-серый, желтоватый, розовый, нежно-коричневый; лангбейнит часто бесцветный водяно-прозрачный. Лангбейнит и кальциолангбейнит нередко образуют совместные агрегаты, состоящие из индивидов разных зарождений.

Для эксгальационных сульфатов группы лангбейнита характерны широкие вариации химического состава, связанные как с изменением величины отношения Ca : Mg, так и с присутствием разнообразных примесей: Na, Rb, Cs, Mn, Cu, Zn, Cd, Al, Fe (табл. 1). Между лангбейнитом и кальциолангбейнитом зафиксирована серия твёрдых растворов (рис. 2), в которой резко преобладающая часть составов относится к краевым диапазонам ($Mg_{2.0-1.6}Ca_{0.0-0.4}$) и ($Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0}$); небольшое число анализов лежит в области ($Ca_{1.0-1.2}Mg_{1.0-0.8}$). КР-спектры показывают, что к кальциолангбейниту-О относятся члены ряда с содержанием менее 5–10 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$: переход к ромбической структуре отчетливо выражен появлением в спектре дублета с частотами 994–1000 и 1011–1012 см⁻¹ в области полносимметричных валентных колебаний ν_1 вместо асимметричного или слабо расщепленного синглета у кубического диморфа (рис. 3). В кальциолангбейните-С с содержанием свыше 20 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$ может осуществляться распад на лангбейнит и низкомагнезиальный кальциолангбейнит-С (рис. 4). Мы считаем, что распад

происходит при медленном остывании, тогда как при быстром охлаждении образец остается фазово однородным (Булах и др., 2022). Образованию твердого раствора между $K_2Mg_2(SO_4)_3$ и $K_2Ca_2(SO_4)_3$ способствовали высокие температуры кристаллизации (400–550°C), а разрыв в смешимости обусловлен значительной разницей в ионных радиусах Mg^{2+} и Ca^{2+} (0.72 и 1.00 Å при КЧ = VI: Shannon, 1976). Примесь Mg^{2+} определенно стабилизирует кубическую структуру кальциолангбейнита-С, что косвенно подтверждается данными для синтетических лангбейнитов с разным катионным составом (Speer, Salje, 1986).

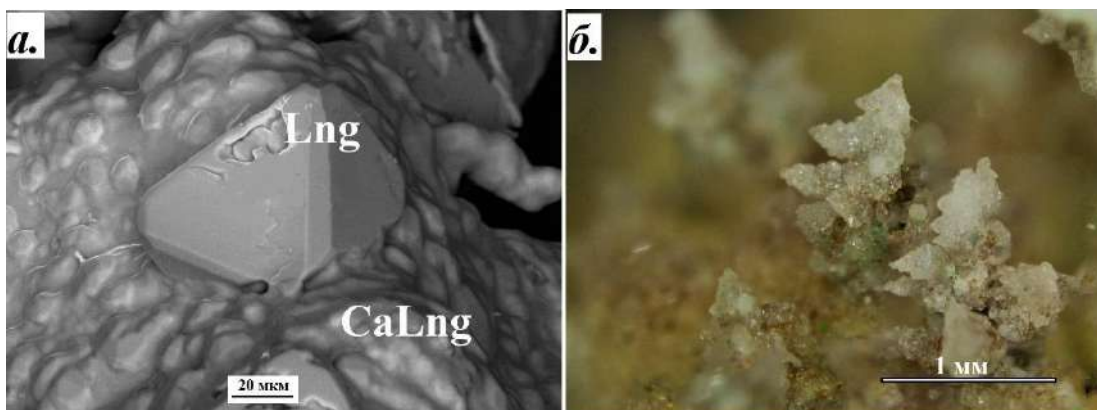


Рис. 1. Лангбейнит (*Lng*) и кальциолангбейнит (*CaLng*) из инкрустаций fumarолы Арсенатной: а) псевдооктаэдрический кристалл кальциолангбейнита с гранями {111}, {11-1} и {110}, нарастающий на корку кальциолангбейнита-С (РЭМ-изображение в отраженных электронах); б) вершинные скелетные кристаллы кальциолангбейнита-С, обрастающие рёберными кристаллами лангбейнита.

Для лангбейнита (особенно с низким содержанием Ca), характерны существенные примеси замещающих магний цинка – до 9.9 мас. % ZnO (0.53 атома на формулу = а.ф. Zn) и меди – до 3.3 мас. % CuO (0.18 а.ф. Cu); в кальциолангбейните эти элементы присутствуют реже и в меньших концентрациях – в сумме до 0.25 а.ф. Cu и Zn. Калий может в ощутимой мере замещаться натрием; наибольшее зафиксированное количество Na, замещающего K, судя по стехиометрии, составляет 0.29 а.ф. для лангбейнита и 0.22 а.ф. для кальциолангбейнита. Концентрация Rb достигает 0.06 а.ф., Mn и Fe – 0.05 а.ф., Cs, Cd и Al – не более 0.02 а.ф. Вхождение в структуру этих минералов Na, Cu и Zn подтверждается уменьшением размеров элементарных ячеек у соответствующих разновидностей (табл. 2) и данными КРС (Булах и др., 2022).

Вантгоффит, имеющий идеальную формулу $Na_6Mg(SO_4)_4$, в fumarольных инкрустациях ассоциирует с бескальциевым лангбейнитом, крашенинниковитом, ангидритом, сульфатами Cu, англезитом, гематитом, теноритом, селлаитом, иногда с фторфлогопитом, сильвином. Он образует пластинчатые, таблитчатые или псевдоромбоздрические кристаллы величиной до 0.2 мм, обычно расщепленные или слабо искаженные, собранные в “почки” величиной 0.5–1 мм или корочки (рис. 5). Цвет минерала меняется от белого до светло-коричневого. Для него характерны примеси Zn – до 0.14 а.ф. и Cu – до 0.12 а.ф. (табл. 1). Параметры ромбической элементарной ячейки: $a = 9.83(3)$ Å, $b = 9.22(2)$ Å, $c = 8.19(5)$ Å, $\beta = 113.2(2)^\circ$, $V = 682(4)$ Å³ (Булах и др., 2022). Вантгоффит, определенно, кристаллизовался при температурах ниже 490°C, что связано с верхним пределом его температурной устойчивости (Yazhenskikh et al., 2021a).

Таблица 1. Химический состав изученных в настоящей работе сульфатов и боратов из fumarолевых эксгалляций вулкана Толбачик: лангбейнита (1-5), кальциолангбейнита-О (6), кальциолангбейнита-О (7-8), вантгоффита (9-10), людвигита (11-12) и юаньфулиита (13-14)

	Сульфаты											Бораты			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	13	14
	мас. %														
Na₂O	0.47	0.43	0.32	2.00	2.27	0.35	0.53	0.16	30.24	31.13	MgO	41.60	41.01	27.47	28.48
K₂O	22.49	21.45	20.71	17.44	20.09	20.50	19.71	21.12	0.28		CuO	0.29	0.57		
Rb₂O	0.25	0.24	0.16	0.96		0.47	1.27	0.47			Al₂O₃	0.10		0.14	0.08
Cs₂O							0.40				V₂O₃	0.14			
MgO	18.50	15.85	14.87	13.02	17.54		3.41	5.07	6.03	6.58	Cr₂O₃	0.18	0.35		
CaO	0.20	2.96	5.25	0.30	0.13	24.30	18.88	17.76			Mn₂O₃	4.85	11.25	0.06	0.13
MnO		0.41	0.37	0.49				0.21	0.33	0.28	Fe₂O₃	31.31	28.02	50.77	46.77
CuO		0.81	0.64	1.52				0.24	0.65	0.27	SnO₂	0.77		0.23	2.72
ZnO			0.41	9.99	1.31		0.57		2.01	1.57	As₂O₅	0.85			
CdO							0.68				Sb₂O₅	0.82			
Fe₂O₃		0.19	0.27							0.51	B₂O₃	17.30	16.58	20.27	21.78
SO₃	57.49	56.22	57.74	55.16	57.59	53.07	53.62	55.07	59.32	59.47	Сумма	98.21	97.78	98.94	99.96
Сумма	99.40	98.56	100.74	100.88	98.92	98.69	99.07	100.10	98.86	99.81					
<i>Эмпирические формулы в расчете на:</i>															
	<i>12 атомов O</i>							<i>16 атомов O</i>				<i>5 атомов O</i>		<i>4 атома O</i>	
K	2.00	1.95	1.84	1.61	1.79	1.97	1.88	1.96	0.03		Mg	2.05	2.05	1.10	1.14
Na	0.06	0.06	0.04	0.28	0.31	0.05	0.08	0.02	5.38	5.50	Cu	0.01	0.01		
Rb	0.01	0.01	0.01	0.04		0.02	0.06	0.02			Al	0.00		0.00	0.00
Cs							0.01				V	0.00			
Ca	0.01	0.23	0.39	0.02	0.01	1.96	1.51	1.39			Cr	0.01	0.01		
Mg	1.92	1.68	1.54	1.40	1.83		0.38	0.55	0.83	0.89	Mn	0.12	0.29	0.00	0.00
Mn		0.02	0.02	0.03				0.01	0.03	0.02	Fe	0.78	0.71	0.91	0.92
Cu		0.04	0.03	0.08				0.01	0.05	0.02	Sn	0.01		0.03	0.05
Zn			0.02	0.53	0.07		0.03		0.14	0.11	As	0.01			
Cd							0.02				Sb	0.01			
Fe		0.01	0.01							0.02	ΣM	3.00	3.07	2.04	2.11
ΣM	4.00	4.00	3.90	3.99	4.01	4.00	3.97	3.96	6.45	6.56	B	0.99	0.96	0.98	0.91
S	3.01	3.00	3.01	2.99	3.02	3.00	3.01	3.01	4.09	4.06					

Примечание. Пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения. ΣM – сумма всех металлов

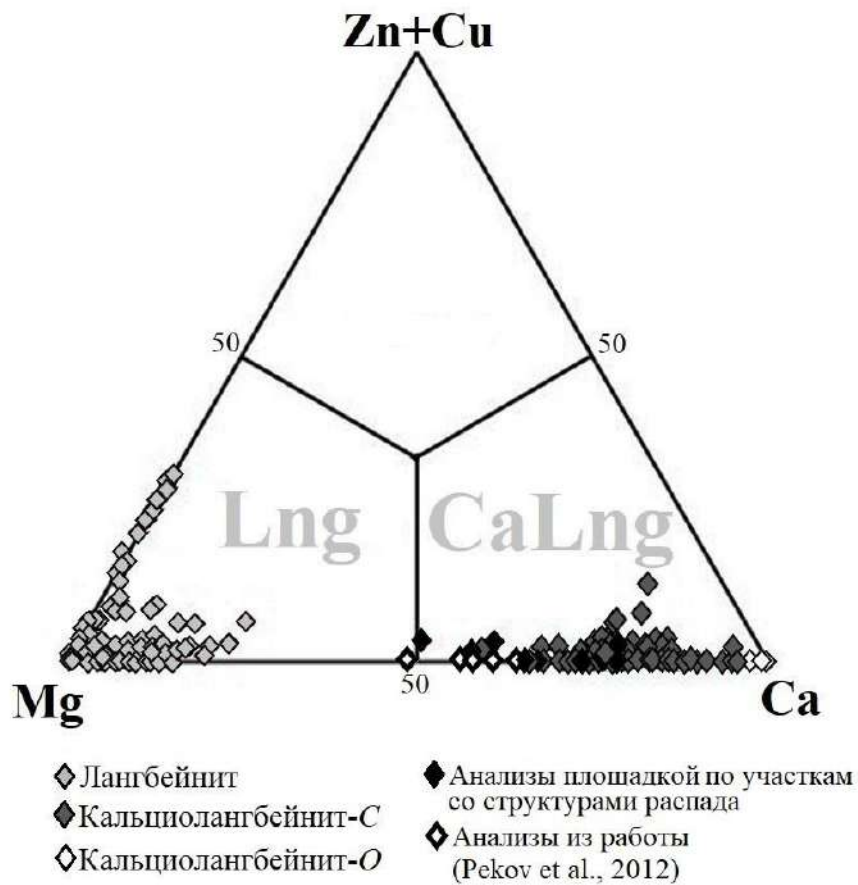


Рис. 2. Соотношения Mg, Ca, а также суммарного количества Zn и Si в лангбейните и кальциолангбейните из fumarol вулкана Толбачик.

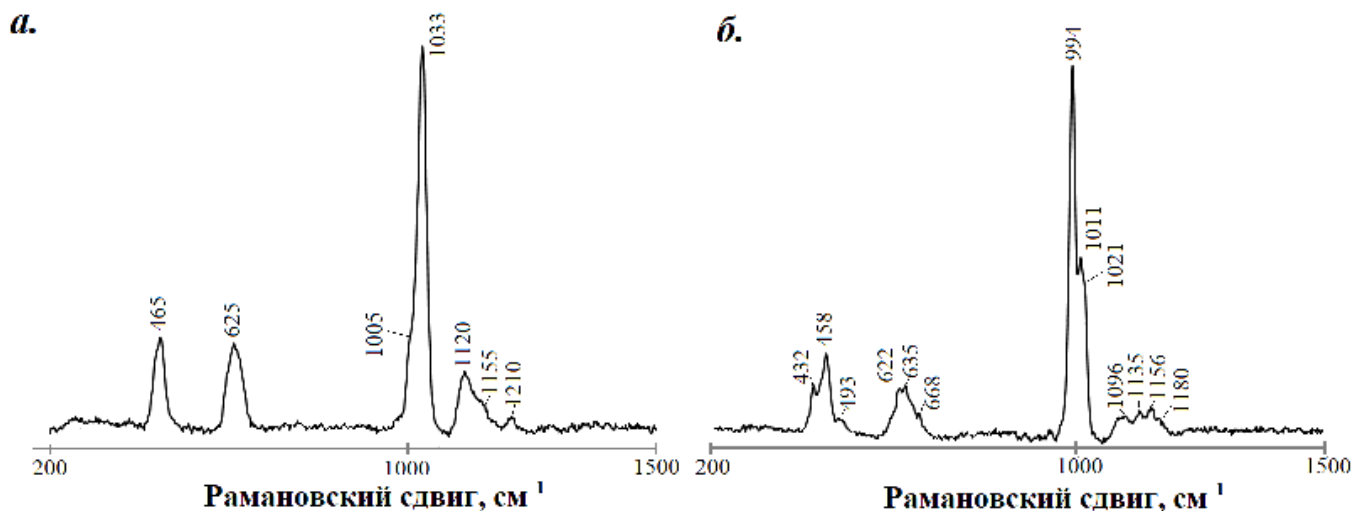


Рис. 3. КР-спектры полиморфных модификаций кальциолангбейнита: а) кубической модификации состава $(K_{1.98}Rb_{0.02})\Sigma_{2.00}(Ca_{1.44}Mg_{0.45}Na_{0.06}Mn_{0.02})\Sigma_{1.97}S_{3.02}O_{12}$; б) ромбической модификации состава $(K_{1.97}Rb_{0.02}Na_{0.01})\Sigma_{2.00}(Ca_{1.96}Na_{0.04})\Sigma_{2.00}S_{3.00}O_{12}$.

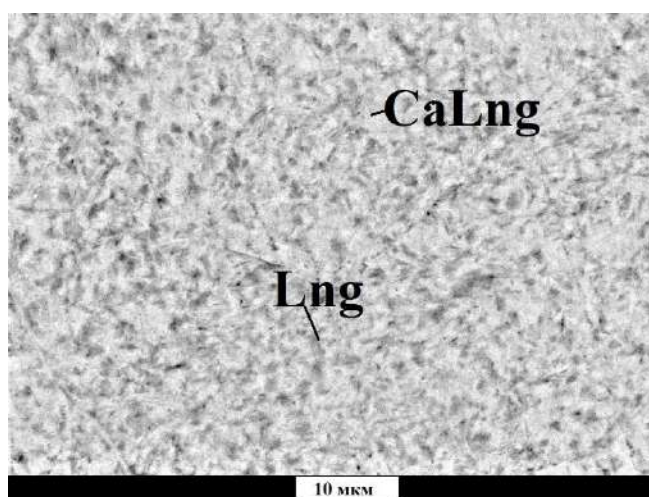


Рис. 4. Ламелли лангбейнита (Lng) в матрице низкомагнезиального кальциолангбейнита-С (CaLng) – результат распада высокомагнезиального кальциолангбейнита-С. РЭМ-изображение в отраженных электронах.

Таблица 2. Связь параметров кубических элементарных ячеек с химическим составом лангбейнита и кальциолангбейнита-С

Минерал и его разновидность	a , Å	V , Å ³
Лангбейнит, обогащенный Na (K _{1.79} Na _{0.22})Σ _{2.01} (Mg _{1.83} Na _{0.09} Zn _{0.07} Ca _{0.01})Σ _{2.00} S _{3.02} O ₁₂	8.887(1)	966.4(2)
Лангбейнит, обогащенный Zn и Na (K _{1.71} Na _{0.22} Rb _{0.04} Ca _{0.02})Σ _{1.99} (Mg _{1.45} Zn _{0.45} Cu _{0.08} Mn _{0.03})Σ _{1.99} S _{3.01} O ₁₂	9.90(1)	970.6(7)
Лангбейнит с наименьшим содержанием примесей (K _{2.00} Rb _{0.01})Σ _{2.01} (Mg _{1.92} Na _{0.06} Ca _{0.01})Σ _{1.99} S _{3.01} O ₁₂	9.9320(2)	979.75(7)
Лангбейнит, в разной мере обогащенный Ca (K _{1.95} Na _{0.04} Rb _{0.01})Σ _{2.00} (Mg _{1.68} Ca _{0.23} Cu _{0.04} Mn _{0.02} Na _{0.02} Fe _{0.01})Σ _{2.00} S _{3.00} O ₁₂	9.976(2)	992.7(5)
(K _{1.84} Na _{0.04} Ca _{0.01} Rb _{0.01})Σ _{1.90} (Mg _{1.54} Ca _{0.38} Cu _{0.03} Mn _{0.02} Zn _{0.02})Σ _{1.99} S _{3.01} O ₁₂	10.01(6)	1003.5(5)
Кальциолангбейнит-С, в разной мере обогащенный Mg (K _{1.98} Rb _{0.02})Σ _{2.00} (Ca _{1.44} Mg _{0.45} Na _{0.06} Mn _{0.02})Σ _{1.97} S _{3.02} O ₁₂	10.21(1)	1063(3)
(K _{1.97} Na _{0.01} Rb _{0.01})Σ _{1.99} (Ca _{1.51} Mg _{0.35} Na _{0.09} Zn _{0.03} Mn _{0.01} Cu _{0.01})Σ _{2.00} S _{3.02} O ₁₂	10.23(1)	1071.5(7)

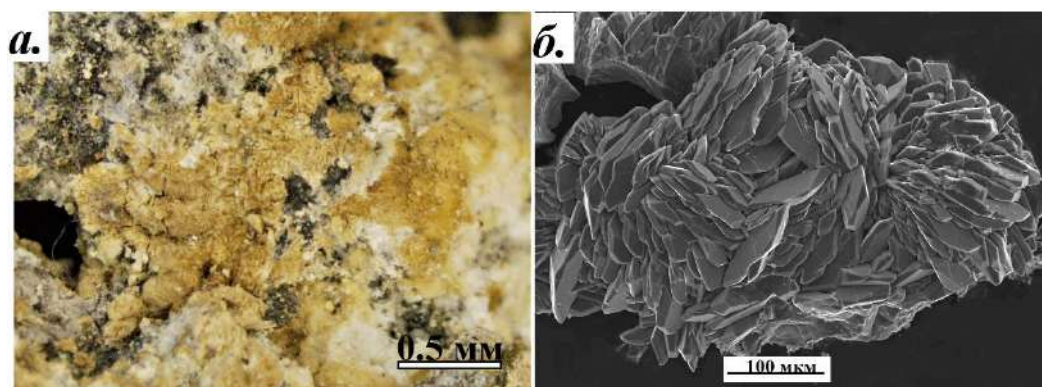


Рис. 5. Вантгоффит из fumarol вулкана Толбачик: а) агрегаты светло-коричневых расщепленных таблитчатых кристаллов на корочке белого лангбейнита; б) сrostок расщепленных кристаллов вантгоффита (РЭМ-изображение во вторичных электронах).

ГЛАВА 4. МАГНЕЗИАЛЬНАЯ БОРАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ФУМАРОЛАХ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

В эксгальциях фумаролы Арсенатной на Втором конусе СП БТТИ выявлена богатая борная минерализация, представленная магнезиальными боратами с дополнительными анионами – недавно открытыми здесь членами группы рабдоборита $Mg_{12}M_{1/3}O_6[(BO_3)_{6-x}(PO_4)_xF_{2-x}]$ ($M = V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}; x < 1$) (Rekov et al., 2020a) и изученными в настоящей работе людвицитом $Mg_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$, юаньфулиитом $MgFe^{3+}[BO_3]O$ и флюоборитом $Mg_3[BO_3]F_3$. Для трех последних минералов фумарольный генетический тип является новым.

Флюоборит встречается в ассоциациях с гематитом, теноритом, санидином, фторфлогопитом, “сильвинитом” [высокотемпературный твердый раствор $(K,Na)Cl$], сульфатами группы афтиталита и арсенатами группы аллюодита в зоне распространения санидиновых газовых метасоматитов. Для него характерны волосовидные или игольчатые кристаллы, собранные в радиальные сростки диаметром до 1 см (рис. 6а) или хаотические агрегаты.

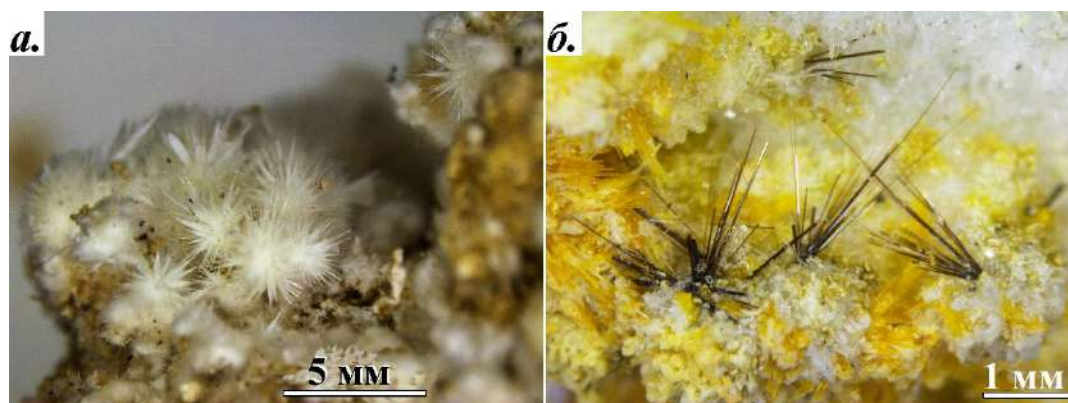


Рис. 6. Бораты из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик: а) скопление звездчатых агрегатов флюоборита на измененном базальтовом шлаке; б) темно-коричневые игольчатые кристаллы людвигита, нарастающие на агрегат белого ангидрита с мелкими “почками” лимонно-желтого берцелиита и оранжево-желтыми игольчатыми кристаллами бората группы рабдоборита.

Химический состав флюоборита таков: Mg 38.71, B 5.90, O 25.52, F 30.83, сумма 100.96 (мас. %). Эмпирическая формула (в расчете на сумму всех атомов, равную 10): $Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$. Параметры гексагональной элементарной ячейки: $a = 8.808(4)$, $c = 3.098(2)$ Å, $V = 208.1(3)$ Å³. Параметр a , который в боратах ряда флюоборит-гидроксилборит зависит от величины отношения F : OH (Cámara, Ottolini, 2000; Руднев и др., 2007), очень близок к параметру a безгидроксильного синтетического аналога флюоборита ($a = 8.805$ Å: Okazaki et al., 1965; Бровкин и др., 1967). В КР-спектрах толбачинского флюоборита не проявлены полосы, соответствующие валентным колебаниям OH-групп (рис. 7), ИК-спектр позволяет предположить незначительную (не более 1 мол. %) долю минала $Mg_3[BO_3](OH)_3$ (Булах и др., 2021а).

Людвицит и **юаньфулиит** встречаются в более глубоких зонах, где развиты диопсид-эссенеитовые и гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты. Эти оксобораты образуют длиннопризматические или игольчатые кристаллы коричневого цвета разных оттенков (рис. 6б). В людвиците зафиксированы примеси Mn^{3+} [установлена разновидность людвигита, где доля минала фредрикссонита $Mg_2Mn^{3+}(BO_3)O_2$ составляет 29 мол.%], Sn, Sb, Cu, Al, V, Cr (табл. 1); расчет

кристаллохимических формул показывает, что железо в составе этого минерала (как и юаньфулиита) находится в форме Fe^{3+} . Такое обеднение Fe^{2+} крайне редко встречается у людвигита и подчеркивает высокоокислительные условия в минералообразующей системе. Юаньфулиит содержит примеси Sn (до 5.2 мас.% SnO_2 : это новая разновидность минерала), Mn и Al (табл. 1). Параметры ромбических элементарных ячеек этих боратов: $a = 9.297(6)$, $b = 12.349(7)$, $c = 3.021(2)$ Å, $V = 346.5(4)$ Å³ для людвигита с малым содержанием примесей; $a = 9.30(4)$, $b = 9.43(3)$, $c = 3.051(13)$ Å, $V = 268(2)$ Å³ для юаньфулиита (Булах и др., 2021б).

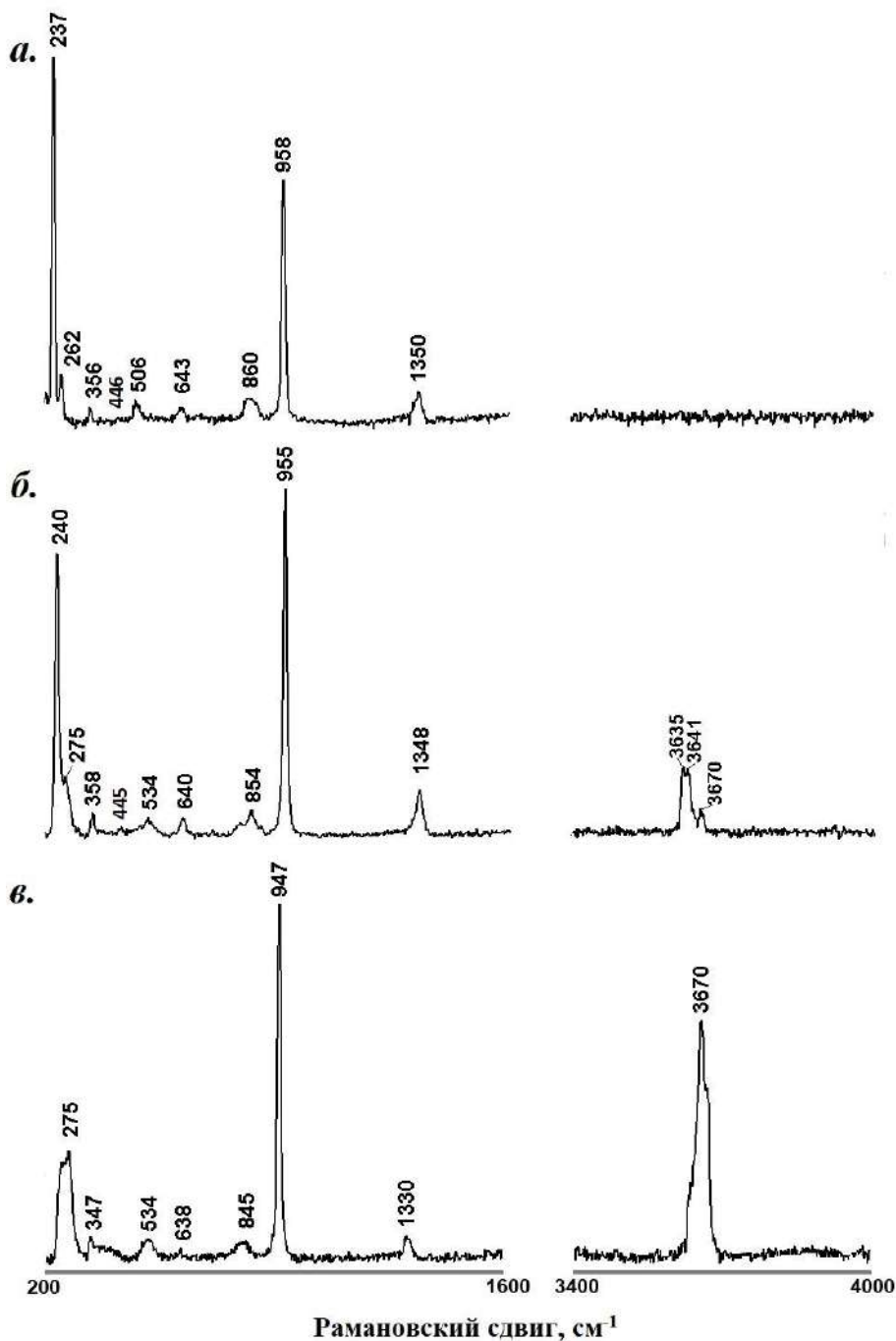


Рис. 7. КР-спектры (а) флюоборита из fumarолы Арсенатной, (б) ОН-содержащего флюоборита из месторождения Франклин (Нью-Джерси, США) и (в) гидроксилборита из проявления Кэбиринья (хребет Тас-Хаяхта, Полярная Якутия).

ГЛАВА 5. АПОБАЗАЛЬТОВЫЕ ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ И СОПРЯЖЕННЫЕ С НИМИ ЭКСГАЛЯЦИОННЫЕ ИНКРУСТАЦИИ ФУМАРОЛ ВТОРОГО КОНУСА СЕВЕРНОГО ПРОРЫВА БТТИ

Полости, вмещающие эксгаляционную минерализацию, заключены среди обломков вулканического шлака и вулканических бомб, сложенных афировыми базальтами различной степени пористости. Основная масса породы состоит главным образом из стекла, микролитов основного плагиоклаза An_{60-72} (преимущественно лабрадора An_{65-69}) (30–60 об. % в породе) и диопсид-авгита (15–40 %) с подчиненным количеством оливина (Fo_{76-87}), а её структура варьирует от интерсертальной до гиалопилитовой, реже гиалиновой. Субфенокристаллы (размером 0.1–1.0 мм) представлены оливином состава Fo_{82-87} . В базальте в пределах фумарольного поля в различной мере проявлены начальные изменения, связанные с длительным нахождением породы в высокоокислительной обстановке: развитие гематита по акцессорному магнетиту и окислительный распад в оливине.

Последнее явление, хотя и мало распространено в природе, изучено хорошо, в основном экспериментальными методами (Haggerty, Baker, 1967; Kohlstedt et al., 1976; Хисина и др., 1993; Gualteri et al., 2003). Оно заключается в почти изохимическом (меняется только содержание кислорода) изменении фазового состава в пределах первичного кристалла. В оливине из наших фумарол окислительный распад в большинстве случаев выражен появлением форстерита состава Fo_{90-94} (т.е. более магнезиального по сравнению с первичным) с тонкозернистым гематитом и тонкими ламеллями (толщиной <5 мкм) фазы, соответствующей по стехиометрии “магнезиальному лайхуниту” $Mg_{0.5}Fe^{3+}_{1.0}[Si_{1.0}O_4]$ (рис. 8а).

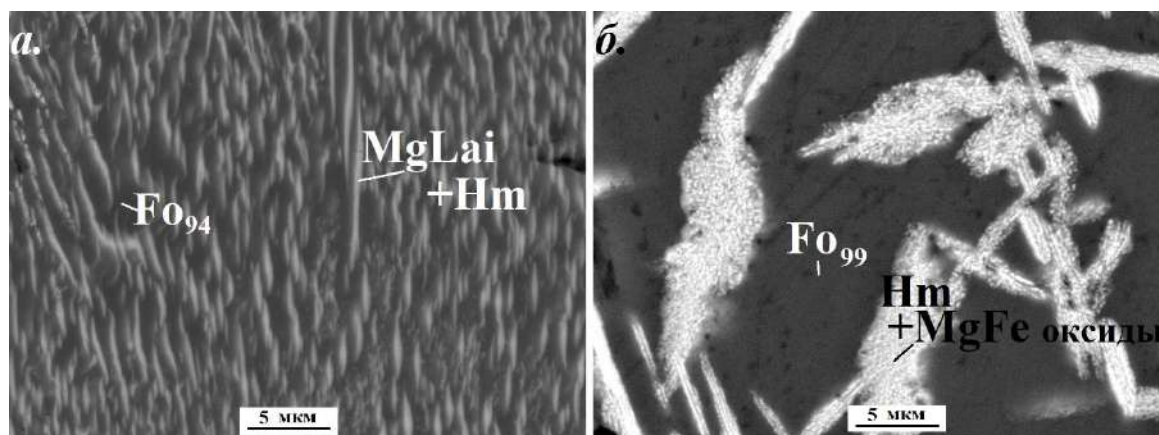


Рис. 8. Продукты окислительного распада магматического оливина: (а) ламелли “магнезиального лайхунита” ($MgLai$) с гематитом (Hm) в матрице форстерита состава Fo_{94} ; (б) хлопьевидные обособления, состоящие из агрегатов гематита с другими $Mg-Fe$ оксидами в матрице форстерита состава Fo_{99} . Полированные срезы, РЭМ-изображения в отраженных электронах.

В нижних горизонтах фумаролы Арсенатной продукты такого распада представлены еще более магнезиальным форстеритом (Fo_{97-99}) с хлопьевидными фазово неоднородными обособлениями, состоящими из тонкого агрегата гематита с другими $Mg-Fe$ оксидами, а также, предположительно, с кристобалитом или с энстатитоподобной фазой (рис. 8б).

Изучение фумаролы Арсенатной позволило нам выделить и охарактеризовать ранее неизвестные типы относительно высокотемпературных апобазальтовых **газовых метасоматитов** и сопряженных с ними **инкрустаций**, которые последовательно сменяют друг друга в вертикальном разрезе фумаролы в интервале глубин от 3.5–4 до 0.8–1 м от дневной поверхности.

1. Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты развиты на глубине свыше 2.5–3 м. Изменение базальта визуально выражено развитием по нему желтовато-зелёного, песочно- или горчично-жёлтого агрегата (рис. 9а), наследующего макроскопические текстурные особенности исходной породы и состоящего преимущественно из пироксенов системы диопсид-эссенеит [с высоким содержанием минала кушироита $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$, или молекулы Чермака (рис. 10)] с реликтами магматического (An_{65-69}) и обособлениями новообразованного (An_{90-98}) плагиоклаза. В сколах вулканических бомб, сложенных базальтом высокой степени пористости, метасоматический агрегат прослеживается на глубину до 10–12 см. Процесс преобразования породы происходит последовательно: сначала метасоматический пироксен развивается по раскристаллизованной стекловатой матрице, затем им постепенно вытесняются магматические лабрадор и диопсид-авгит; микролиты лабрадора частично замещаются анортитом (рис. 11а). Среди продуктов замещения микролитовой матрицы встречаются ксеноморфные выделения куспидина размером не более 20 мкм. По магматическому оливину образуются псевдоморфозы энстатита с гематитом и магнезиоферритом; иногда вместе с энстатитом наблюдаются фторэденит (рис. 12а) и почти безглиноземистый диопсид (рис. 10).

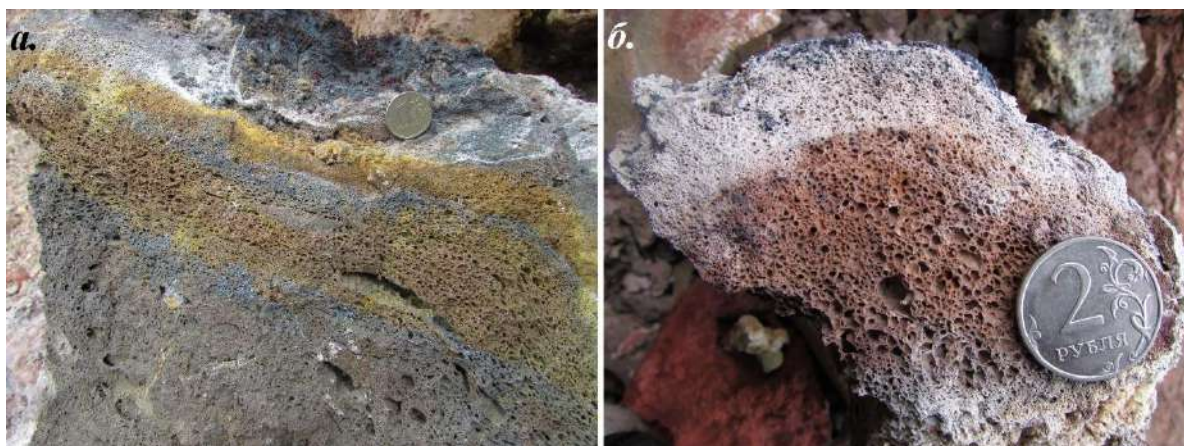


Рис. 9. Развитие диопсид-эссенеитовых (а) и Na-санидиновых газовых метасоматитов по пористому базальту (сколы вулканических бомб).

Инкрустации, сопутствующие диопсид-эссенеитовым газовым метасоматитам, представлены такими минеральными ассоциациями: а) пироксены ряда диопсид-эссенеит + гематит ± ангидрит ± минералы изоморфной системы фторapatит-свабит-плиниусит; б) андрадит + волластонит + анортит + W-содержащий повеллит + минералы группы апатита + гематит; в) гематит + магнезиоферрит + красный форстерит (с признаками окислительного распада) + анортит + шпинель ± минералы группы апатита ± фторфлогопит.

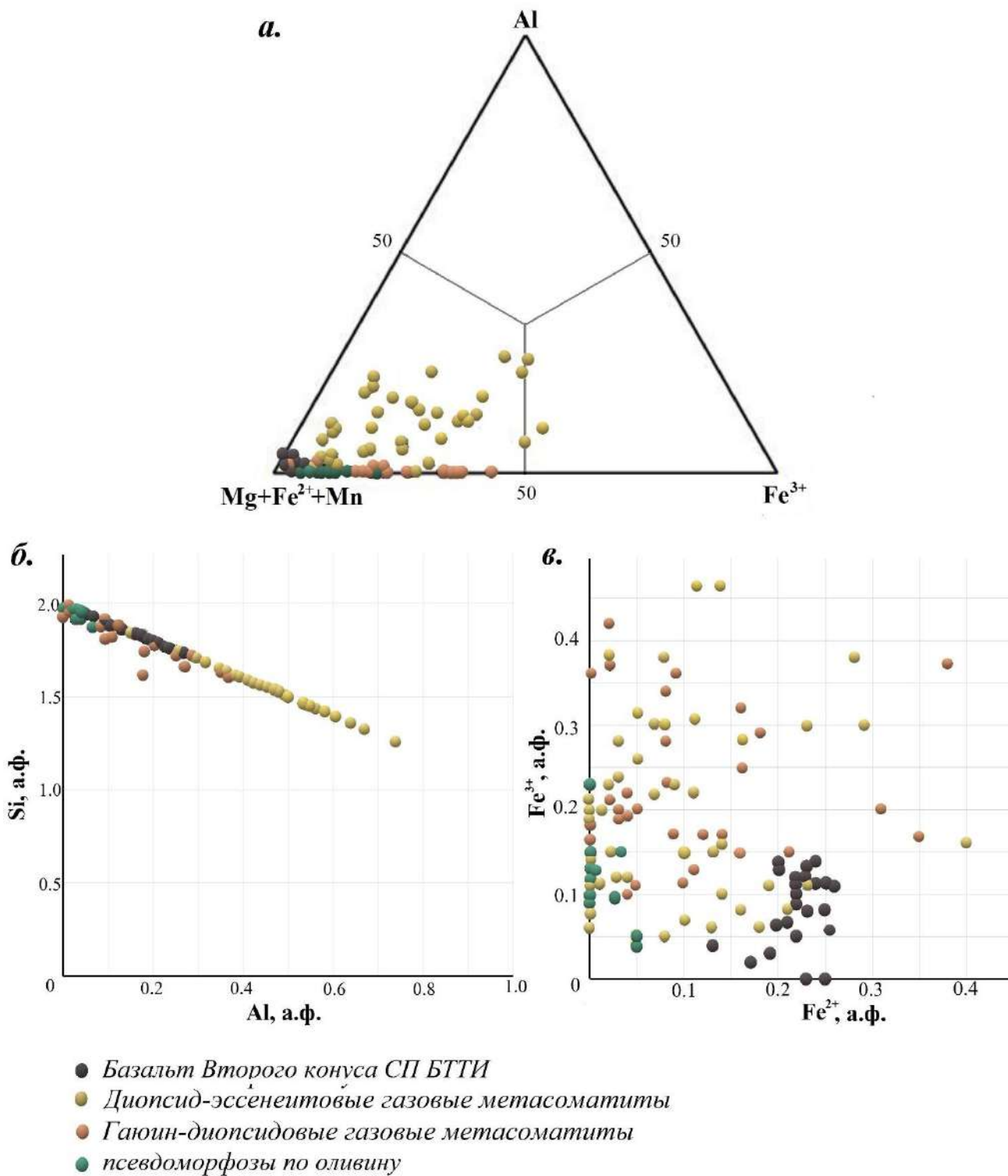


Рис. 10. Соотношения между (а) $[Mg+Fe^{2+}+Mn]$, Al и Fe^{3+} в позициях М, (б) Si и Al в позициях Т и (в) двух- и трехвалентного железа (по результатам расчета зарядово сбалансированных формул) для клинопироксенов из неизменных базальтов Второго конуса СП БТТИ, диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов fumarолы Арсенатной.

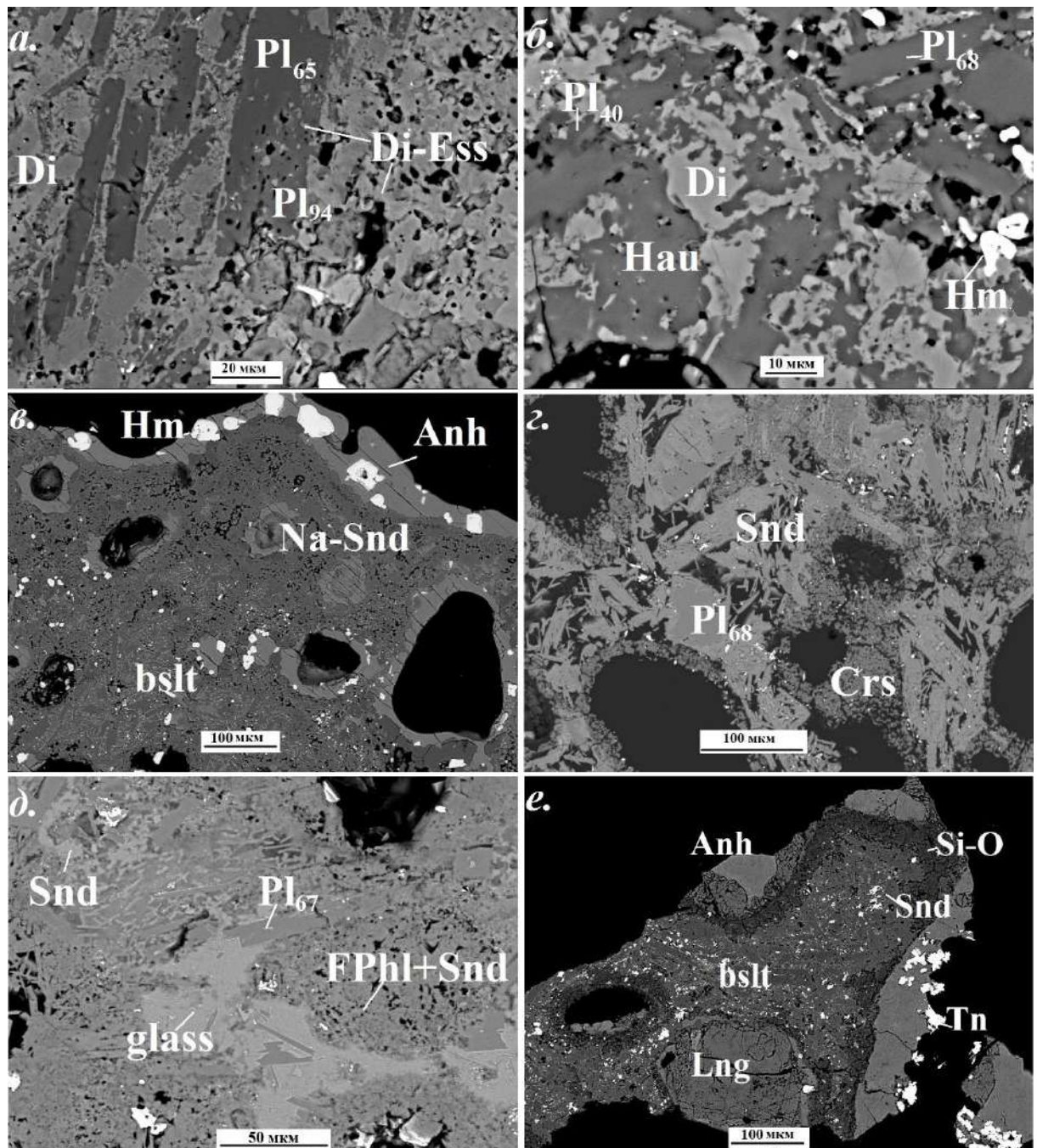


Рис. 11. Строение апобазальтовых газово-метасоматических агрегатов: а) диопсид-эссенеитовый метасоматит с реликтами магматических диопсид-авгита и лабрадора (последний частично замещен диопсидом и анортитом); б) гаюин-диопсидовый метасоматит с реликтами магматического лабрадора, частично замещенного андезином; в) Na-санидиновый метасоматит с реликтами основной массы базальта под коркой ангидрита и гематита; г) санидиновый метасоматит с реликтами лабрадора и инкрустациями кристобалита в порах; д) санидин-фторфлогопитовый метасоматит с реликтами вулканического стекла и лабрадора; е) высококремнистый метасоматит, развивающийся по санидиновому метасоматическому агрегату с реликтами основной массы базальта под корками ангидрита, лангбейнита и тенорита. Полированные срезы, РЭМ-изображения в отраженных электронах. Anh – ангидрит, Crs – кристобалит, Di – диопсид, Ess – эссенеит, FPhl – фторфлогопит, Hau – гаюин, Hm – гематит, Lng – лангбейнит, Pl – плагиоклаз, Snd – санидин, Tn – тенорит, bslt – основная масса базальта; glass – стекло, Si-O – фазы кремнезема.

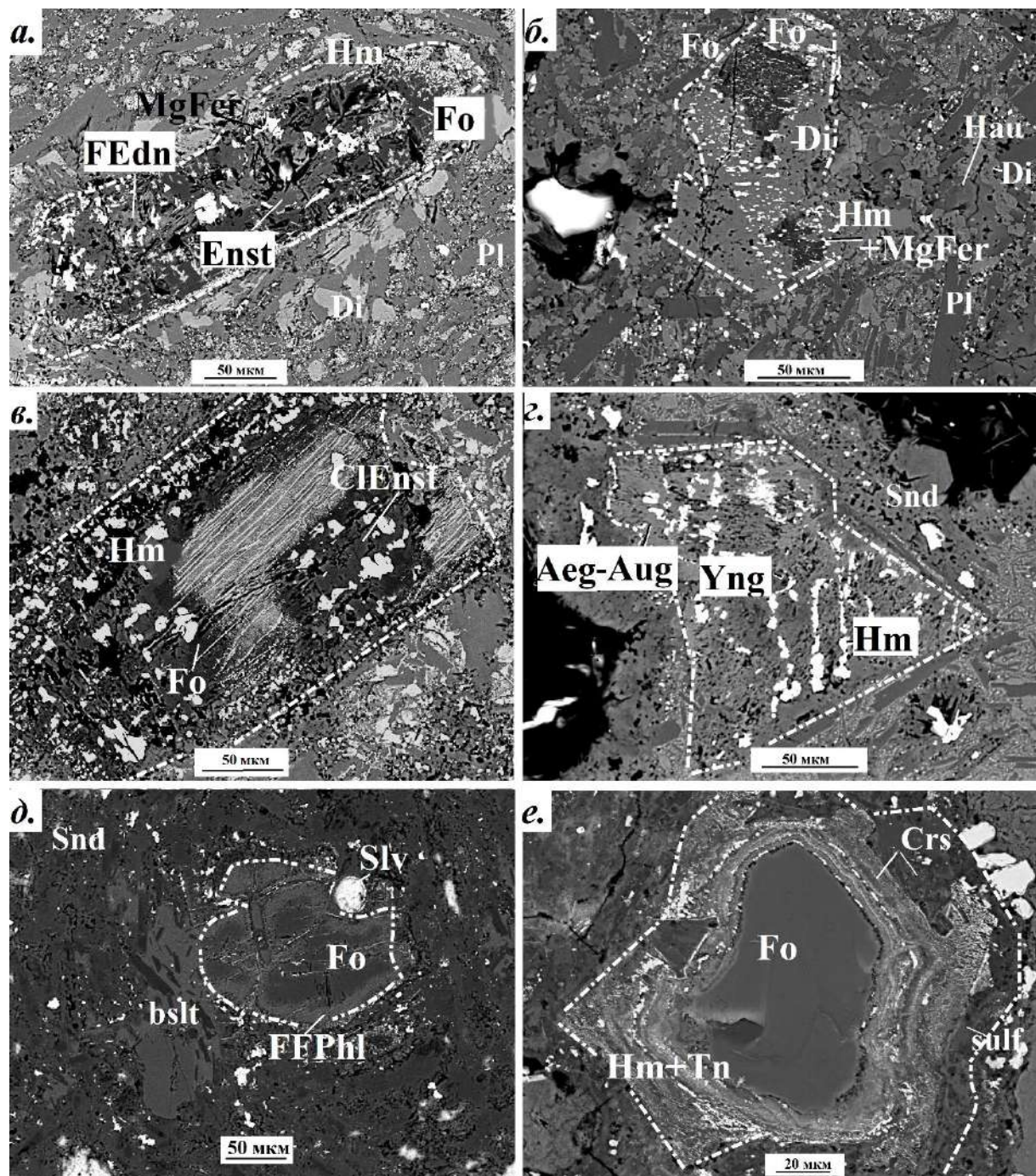


Рис. 12. Псевдоморфозы по кристаллам оливина в апобазальтовых газовых метасоматитах. Их слагают: (а) энстатит и фторэденит с гематитом и магнезиоферритом; (б) диопсид, гематит и магнезиоферрит; (в) клиноэнстатит и гематит; (г) эгирин-авгит, янжуминита и гематит; (д) фтортетраферрифлогонит; (е) кристобалит, гематит и тенорит (с включениями неидентифицированных К-Са-сульфатов). Случаи (а-в) – с реликтами продуктов окислительного распада. Пунктиром показаны приблизительные границы исходных кристаллов оливина. Полированные срезы, РЭМ-изображения в отраженных электронах. ClEnst – клиноэнстатит; Aeg-Aug – эгирин-авгит; Crs – кристобалит, Di – диопсид, Enst – энстатит; FFPhl – фтортетраферрифлогонит, Fo – форстерит; Hau – гаюин, Hm – гематит, MgFer – магнезиоферрит; Pl – плагиоклаз, Snd – санидин, Tn – тенорит, Yng – янжуминит; bslt – основная масса базальта.

2. Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты проявлены чуть выше по разрезу, чем диопсид-эссенеитовые. В процессе изменения породы магматические лабрадор и диопсид-авгит (как и раскристаллизованная стекловатая матрица) сменяются агрегатом диопсида [с большой долей эссенеитового минала (рис. 10)] и гаюина. Гаюин обрастает кристаллы лабрадора, но не образует отчетливых псевдоморфоз по ним. Лабрадор частично замещается плагиоклазом более кислого состава – от андезина до олигоклаза (рис. 11б). По оливину возникают гематит-магнезиоферрит-диопсидовые псевдоморфозы (рис. 12б).

С этим типом метасоматитов пространственно связаны следующие инкрустации: а) диопсид + гаюин + форстерит + гематит + ангидрит ± энстатит ± минералы группы апатита; б) гематит + ангидрит + гаюин + диопсид ± форстерит + арсенаты, ванадаты и фосфаты серий фторапатит-свабит, берцелиит-шеферит, тилазит-изоцит, удинаит-арсенудинаит + кальцийохиллерит / параберцелиит + людвигит + минералы группы рабдоборита; в) гематит + магнезиоферрит + красный форстерит + гаюин + шпинель ± минералы группы апатита ± фторфлогопит ± юаньфулиит.

3. Выше по разрезу появляются **анортоклазовые / Na-санидиновые газовые метасоматиты** [в данной работе мы используем классификацию полевых шпатов из работы (Deer et al., 2001), согласно которой щелочные полевые шпаты состава $Or_{100}Ab_0-Or_{70}Ab_{30}$ ($Or = K[AlSi_3O_8]$, $Ab = Na[AlSi_3O_8]$) относятся к санидину, $Or_{40}Ab_{60}-Or_{10}Ab_{90}$ – к анортоклазу, $(Or_{40}Ab_{60}-Or_{70}Ab_{30})$ – к Na-санидину; санидин в наших образцах идентифицирован комплексом методов (см.: Shchipalkina et al., 2020a)]. Эти метасоматиты образованы агрегатами тонко сросшихся K-Na полевых шпатов (рис. 11в) состава от $Or_{70}Ab_{30}$ до $Or_{20}Ab_{80}$, в которых на площади 1 мм^2 содержание минала $Na[AlSi_3O_8]$ может варьировать в пределах 10–20 мол. %.

Визуально такой метасоматит представляет собой пористую породу кремово-белого цвета с тем или иным количеством коричнево-красных реликтов незамещенного базальта (рис. 9б). В срезах области замещения наблюдаются в виде белых или светло-жёлтых тонкопористых кайм толщиной от 0.05 до 2 мм, развитых вокруг пор и под корками возгонов на глубину до 5 см от поверхности образца. Магматический оливин здесь замещается клинопироксенами – диопсидом и/или клиноэнстатитом – с вкрапленным гематитом (рис. 12в).

На эти метасоматиты нарастают инкрустации, представленные ассоциацией кальцийохиллерит / параберцелиит + свабит + тилазит + гематит + касситерит + ангидрит ± минералы ряда гаюин-содалит ± беломаринаит.

4. Санидиновые газовые метасоматиты развиты на глубине приблизительно 0.8–1.5 м. Метасоматический санидин нередко обогащен As^{5+} (вплоть до “As-санидина” с 0.96 а.ф. As). Его агрегаты имеют кремово-белый, светло-жёлтый или палевый цвет. Их микростроение во многом определяется текстурными и структурными особенностями замещаемой матрицы базальта (рис. 11г). Среди санидина встречаются реликты магматического лабрадора. Переходы от щелочнополевошпатового агрегата к неизменному базальту осуществляются в пределах зон шириной 0.01–0.15 мм, в которых диопсид-авгит уже отсутствует, а пространство между микролитами плагиоклаза и редкими фрагментами стекловатой массы заполнено кристобалитом с обильно вкрапленным гематитом. По оливину развиваются в разных случаях: а) клиноэнстатит с включениями гематита; б) эгирин-авгит (рис. 12г); в) высококремнистые слюды – янжуминит

$\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ (+ гематит) или фтортетраферрифлогопит $\text{KMg}_3[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$ (рис. 12д); г) кристобалит + гематит + тенорит (рис. 12е).

Наиболее распространенные инкрустации здесь представлены следующими типами, которые последовательно сменяют друг друга вверх по разрезу в пределах этой зоны: а) гематит + касситерит + бадаловит, кальцийохиллерит + тилазит + свабит + сульфаты группы афтиталита / “сильвинит” + кристобалит / тридимит + санидин + фторфлогопит + минералы ряда гаюин-содалит; б) гематит + бадаловит, никенихит, йохиллерит + свабит + тилазит + сульфаты группы афтиталита / “сильвинит” + кальциолангбейнит + кристобалит / тридимит + санидин + фторфлогопит; в) гематит + тенорит + арсенаты Cu (ламмерит, ламмерит-β, козыревскит, поповит, эриклаксманит) + йохиллерит, брадачекит + сульфаты групп лангбейнита и афтиталита + санидин + кристобалит / тридимит ± Cu-Zn-шпинелиды ± фторфлогопит ± “сильвинит” ± флюоборит; г) гематит + тенорит + арсенаты Cu + сульфаты Cu + сульфаты группы лангбейнита + ангидрит + метатенардит ± вантгофит ± англезит ± селлаит ± флюорит.

5. Среди санидиновых газовых метасоматитов встречаются золотисто-желтые и густо-рыжие участки – **санидин-фторфлогопитовые или фторфлогопитовые метасоматиты**, где апобазальтовый агрегат сложен тонко срастающимися санидином и фторфлогопитом или же состоит только из фторфлогопита (рис. 11д). По лабрадору здесь сначала развивается санидин, а по стеклу и диопсид-авгиту – фторфлогопит; постепенно санидин тоже замещается фторфлогопитом. Псевдоморфозы по оливину состоят в основном из янжуминита (с гематитом) или фтортетраферрифлогопита, иногда из клинопироксенов (клиноэнстатита или диопсида). Инкрустации, связанные с этими газовыми метасоматитами, представлены в целом теми же ассоциациями, что описаны в п. 4; отмечается пространственная связь фторфлогопитовых апобазальтовых агрегатов с корками “сильвинита”.

6. В верхних частях вертикального разреза фумаролы развиты **высокремнистые газовые метасоматиты** на основе безводных фаз кремнезема (кристобалит, тридимит и рентгеноаморфный SiO_2) и глинозема (рис. 11е), а близ дневной поверхности наблюдается развитие по базальту СТ-опала (см.: Сандалов и др., 2021). Замещению в первую очередь здесь подвергаются кристаллы лабрадора, наиболее же устойчивым оказывается диопсид-авгит.

ГЛАВА 6. ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ ДРУГИХ ФУМАРОЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

На поверхности активных фумарольных полей Первого конуса СП БТТИ (с температурой газа от 50 до 350°C) апобазальтовые агрегаты (включая псевдоморфозы по оливину) состоят из опала либо из тонких минеральных смесей на основе фторидов (флюорита, селлаита, ральстонита) с подчиненным количеством фаз кремнезема. Замещение минералов базальта похожими фторидными агрегатами и опалом отмечено также на потухшем фумарольном поле конуса извержения 1941 года. По андезибазальтам конуса им. С.И. Набоко, возникшего во время извержения 2012–13 гг (ТТИ-50), вокруг выходов газа с температурой до 250°C развит преимущественно опал.

В пределах палеофумарольных полей конуса Высота 1004 установлены диопсид-эссенеитовые, Na-санидиновые, санидиновые, санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые

апобазальтовые метасоматиты, очень близкие к описанным в фумароле Арсенатной. Магматический оливин здесь претерпел окислительный распад на форстерит состава Fo_{98-99} , гематит и “магнезиальный лайхунит”/ Fe-Mg оксиды; некоторые его кристаллы замещены пироксенами (энстатитом/клиноэнстатитом и диопсидом) или хондродитом с включениями гематита.

ГЛАВА 7. ГАЗОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ФУМАРОЛАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА: ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окислительный распад магматического оливина характеризует отдельную, специфическую ветвь изменения магматической породы в фумарольных условиях: для осуществления этого процесса требуется, по большому счету, только нагретый выше $600^{\circ}C$ (по экспериментальным данным: Champness, 1970; Kohlstedt et al., 1976; Gualteri et al., 2003; Knafelc et al., 2019) атмосферный воздух, но не смесь иных химически агрессивных компонентов (вулканический газ), под воздействием которых происходит развитие по базальту описанных выше газовых метасоматитов. Таким образом, окислительный распад оливина и замещение его “неоливиновыми” фазами могут в целом рассматриваться как независимые процессы (хотя в наших системах они обычно сопряжены). Кристаллы оливина, заключенные среди плотной породы, не граничащие с порами и трещинами, не претерпевают окислительного распада, однако могут замещаться минеральными агрегатами существенно иного химического состава, оказавшись на фронте развития газовых метасоматитов.

Содержание фаялитового минала в новообразованном форстерите – продукте окислительного распада – представляется неплохим индикатором температуры и фугитивности кислорода в фумарольной системе, поскольку при снижении температуры оно подчиняется серии буферов FNQ (форстерит-гематит-кварц) (рис. 13), как показано в работе (Blondes et al., 2012). Для оливина из разных зон фумаролы Арсенатной общую последовательность изменения в результате окислительного распада, с учетом этих данных, можно представить так. На раннем этапе фумарольной деятельности температура почти во всей системе превышала $600^{\circ}C$, а фугитивность кислорода находилась близ величины куприт-теноритового буфера. Магматический оливин состава Fo_{76-87} в этих условиях становился неустойчивым; в нем начинался окислительный распад, который при температурах до $770^{\circ}C$ (нижняя граница устойчивости “магнезиального лайхунита”: Клещев, 1998) протекал по первому механизму – с образованием “магнезиального лайхунита”, гематита и форстерита Fo_{90-95} , а при более высокой температуре (в глубинных зонах фумаролы) – за счет объемной диффузии, с появлением форстерита того же состава (или даже чуть более железистого) и оксидов, минуя лайхунитовую фазу. Этот период, вероятно, не был очень длительным, вследствие чего окислительному распаду подвергся не весь объем кристаллов оливина. Затем доля атмосферных компонентов (и, соответственно, фугитивность кислорода) в фумарольном газе возрастала, а температура снижалась. В верхней половине изученного разреза фумаролы температура, очевидно, опустилась ниже $600^{\circ}C$ еще до того, как величина fO_2 приблизилась к воздушной; процесс окислительного распада здесь прекратился относительно быстро, так что частично сохранился магматический форстерит. Глубже, по-видимому, температура еще длительное время оставалась более высокой; в тот временной интервал, когда она составляла

600–700°C, среди продуктов распада первичного оливина появился наиболее магниальный форстерит состава F_{097-99} . В этом же диапазоне температур, вероятно, кристаллизовался и бесцветный или белый почти безжелезистый (≤ 0.01 а.ф. Fe) эксгальционный форстерит, кристаллы которого нарастают на стенки фумарольных камер (Shchipalkina et al., 2019б, 2020б; наши данные). “Красный” форстерит, также распространенный в подобных инкрустациях, первоначально имел состав F_{093-94} , а затем претерпел окислительный распад; его область кристаллизации, таким образом, при той же величине fO_2 смещается в более высокотемпературную область, как показано на рис. 13.

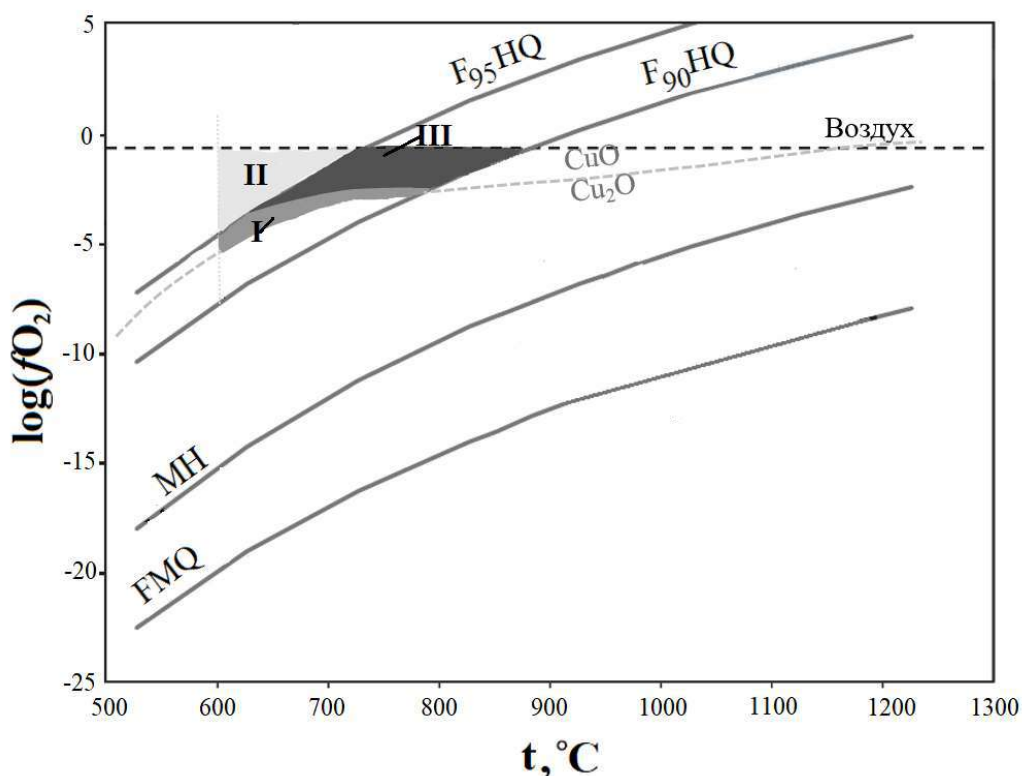
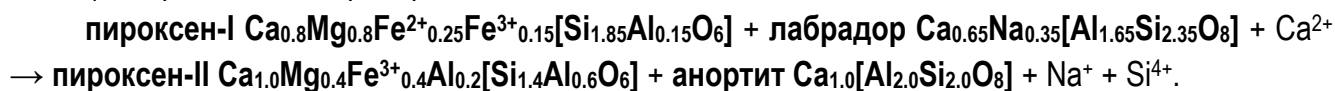


Рис. 13. Изменение состава оливина при субсолидусном окислении в соответствии с серией буферов. I – поле образования форстерита F_{090-95} в результате окислительного распада; II – поле образования форстерита F_{095-99} ; III – поле начальной кристаллизации “красного” форстерита в инкрустациях и первичного изменения магматического оливина в глубоких горизонтах фумаролы Арсенатной в координатах “температура t (°C) – фугитивность кислорода $\log(fO_2)$ ” (давление = 1 бар). Буферы: форстерит-гематит-кварц (FHQ) для форстерита разного состава, магнетит-гематит (MH), фаялит-магнетит-кварц (FMQ), куприт-тенорит (Cu_2O-CuO). Основа диаграммы взята из работы (Blondes et al., 2012), поля I–III нанесены автором. Вертикальной пунктирной линией показана предполагаемая нижняя температурная граница процесса окислительного распада оливина.

Рассмотрим индивидуальные особенности генезиса разных типов газовых метасоматитов.

Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты – наиболее высокотемпературные из выявленных в фумаролах Толбачика, возникающие, согласно нашим косвенным оценкам, в диапазоне температур от 800–850°C до ~750°C. Их формирование сопровождается обогащением породы кальцием, обеднением кремнием и почти полным выносом натрия (сравнительные данные по химическому составу газовых метасоматитов и исходных базальтов приведены в табл. 3). За

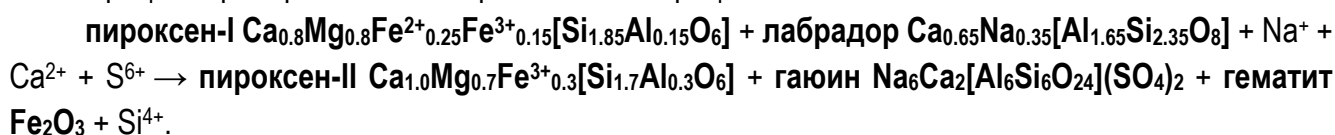
счет магматических диопсид-авгита (пироксен-I) и лабрадора образуется агрегат, состоящий из пироксена с высоким содержанием эссенеитового минала $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ (пироксен-II), а также из небольшого количества анортита, который на промежуточной стадии процесса псевдоморфно замещает кристаллы лабрадора¹:



Главными катионами минералов сопряженных с этими метасоматитами инкрустаций являются элементы, характеризующиеся в данных условиях низкими коэффициентами обогащения газовой фазы (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2014) – Ca, Mg, Al и Fe^{3+} .

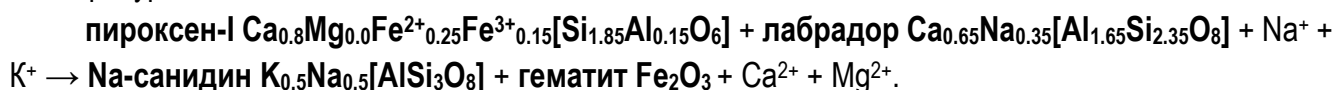
Диапазон формирования гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов оценивается в 650–750°C. Как в метасоматические фазы, так и в минералы инкрустаций в этой зоне уже входит натрий, обладающий сравнительно высокой летучестью в фумарольном газе ($\log(\text{EF}) > 2$; Zelenski et al., 2014); из породы выносятся железо, фиксирующееся затем преимущественно в виде гематита в порах и корках. Всё еще происходит привнос газом кальция, о чем свидетельствуют как повышенная относительно исходного базальта концентрация этого элемента в метасоматите (табл. 3), так и формирующиеся в свободном пространстве мощные корки ангидрита.

Процесс преобразования микролитовой матрицы можно описать такой схемой:

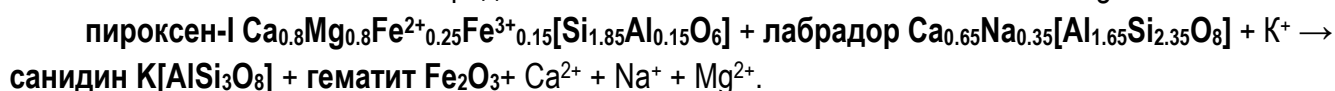


Начальное изменение магматического лабрадора здесь происходит иначе, нежели ниже по разрезу – с развитием не более основного, чем исходный, а, наоборот, более кислого плагиоклаза. Направленность реакций и характер их твердых продуктов указывают на щелочной (натровый) характер метасоматоза в этой зоне.

Температурный диапазон образования анортотлазовых / Na-санидиновых газовых метасоматитов можно оценить приблизительно в 550–650°C. В этом процессе из базальта практически полностью выносятся Ca и Mg, фиксирующиеся затем в полостях этой же зоны преимущественно в форме арсенатов. В составе газово-метасоматической породы важную роль играет уже не только Na, но и K, доля которого в апобазальтовом агрегате возрастает со снижением температуры:



Санидиновые газовые метасоматиты развиваются при температурах от 450–500 до 550°C. Здесь натрий уже почти не входит в полевой шпат, уступая место калию, и при метасоматическом изменении породы активно выносятся из нее вместе с Ca и Mg:



¹Схемы реакций здесь даны условно, без попытки уравнивания баланса вещества, поскольку количественные соотношения между исходными фазами в базальте весьма изменчивы, а процесс замещения редко протекает до конца; подвижные компоненты указаны в простой ионной форме ввиду невозможности однозначного определения форм их переноса фумарольным газом.

Таблица 3. Средние химические составы базальтов БТТИ (Большое..., 1984) и газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной (без учета субфенкристов оливина и продуктов их изменения)

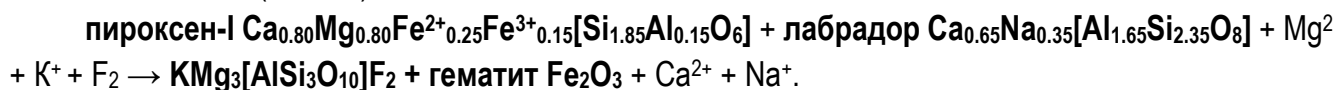
	Базальты СП БТТИ (Большое..., 1984)				Газовые метасоматиты разных типов из фумаролы Арсенатной				
	I	II	III	IV	Di-Ess	Hau-Di	Na-Snd	Snd	FPhl, Snd-FPhl
	мас. %								
Na ₂ O	2.6	3.0	3.4	3.1	0.1	7.4	7.7	0.3	0.4
K ₂ O	1.2	1.5	1.9	1.8		0.4	5.1	14.5	11.0
CaO	10.1	9.6	8.7	8.9	24.2	14.2	0.9	0.4	0.1
MgO	9.4	7.7	4.9	6.0	7.4	6.6			26.2
MnO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3			
Al ₂ O ₃	14.4	15.1	17.3	15.9	16.2	16.2	20.7	21.2	12.0
Fe ₂ O ₃ *	10.2	10.6	10.2	10.7	12.5	3.0	0.8	0.4	0.8
SiO ₂	50.0	50.3	50.8	50.5	37.8	46.2	64.0	58.8	41.0
TiO ₂	1.2	1.4	1.5	1.5	1.5	0.5	0.1	0.1	1.0
P ₂ O ₅	0.3	0.4	0.4	0.4		0.1	0.3	0.7	0.2
As ₂ O ₅							0.3	3.6	0.1
SO ₃						5.0			
F									7.6
-O=F ₂									-3.3
Сумма	99.6	99.8	99.3	99.0	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0

Базальты: I – магнезиальный умеренной щелочности, II – магнезиальный промежуточный, III – глиноземистый субщелочной, IV – глиноземистый промежуточный.

*Для анализов, взятых из литературы, содержание железа отвечает FeO + Fe₂O₃. Пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения. Для газовых метасоматитов составы получены электронно-зондовым методом с помощью расфокусированного электронного пучка (площадка 25 x 25 мкм) и усреднены по 4–7 анализам, выполненным в разных образцах.

За счет мобилизованных из базальта щелочноземельных металлов и Na в полостях формируется богатая этими элементами сульфатная и арсенатная минерализация инкрустаций.

Санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты выделяются среди других тем, что не имеют четкого положения в вертикальном разрезе фумаролы и встречаются “пятнами” среди санидиновых. Оценки температуры их образования неоднозначны, но скорее всего лежат в том же диапазоне, что предполагается для санидиновых газовых метасоматитов. В данном процессе и метасоматическая порода, и инкрустации обогащаются калием и магнием (табл. 3):



В целом, изменение химического газовых метасоматитов по мере снижения температуры их образования отражает различия в степени летучести элементов в высокотемпературном фумарольном газе: в наиболее глубоких зонах фумаролы в породе концентрируются щелочноземельные элементы с самыми низкими коэффициентами обогащения газовой фазы, а по мере снижения температуры газа при его подъеме к дневной поверхности в кристаллических фазах

начинают доминировать более летучие щелочные металлы. Фторфлогопитовые газовые метасоматиты не удастся рассматривать в рамках складывающейся модели последовательной смены разных типов метасоматического изменения породы на фоне снижения температуры газа. Их развитие определялось скорее всего совокупностью нескольких факторов, среди которых – возможное повышение концентраций фтора и хлора в газовой смеси, а также рост щелочности минералообразующей среды, на что указывает обеднение породы Si и Al.

Наиболее вероятным источником магния для формирования его минералов в полостях самой высокотемпературной зоны являются вкрапленники оливина, замещающиеся здесь пироксенами; в менее “горячих” зонах (кроме участков фторфлогопитовых метасоматитов) Mg мобилизуется при переработке газом пироксен-плагиоклазовой и стекловатой матрицы. Неравномерное распределение магниезальной минерализации в инкрустациях в пределах одной температурной зоны и особенно появление участков фторфлогопитовых газовых метасоматитов среди санидиновых свидетельствует о том, что перенос магния, который принято считать крайне малоподвижным в вулканическом газе элементом, все же имеет место в эксгаляционной системе Толбачика, притом в весьма широких масштабах. Вероятно, этому способствует существенное преобладание HCl над SO₂ в вулканических газах Толбачика (Меняйлов и др., 1980): газовый транспорт магния происходит преимущественно в форме MgCl₂ (Чураков и др., 2000).

В образовании сравнительно низкотемпературных (<450–500°С) **высококремнистых газовых метасоматитов**, включая приповерхностные опаловые породы, участвует газ (“флюид”) с повышенной кислотностью, и выносу подвергаются все компоненты, кроме SiO₂, TiO₂ и, частично, Al₂O₃. В целом, этот процесс можно рассматривать как формирование своеобразных вторичных кварцитов (Метасоматизм..., 1998), но фумарольного генезиса. Именно такие газовые метасоматиты описаны на шлаковых конусах БТТИ С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Важными концентраторами магния в высокотемпературных фумаролах вулкана Толбачик являются щелочно-магниезальные сульфаты – это главным образом минералы группы лангбейнита, представленные лангбейнитом и двумя полиморфными модификациями кальциолангбейнита [кубическим кальциолангбейнитом-С и ромбическим кальциолангбейнитом-О], а также менее распространенный вантгоффит. Между лангбейнитом и кальциолангбейнитом существует протяженный ряд твердых растворов, в котором резко преобладающая часть составов относится к диапазонам (Mg_{2.0–1.6}Ca_{0.0–0.4}) и (Ca_{1.2–2.0}Mg_{0.8–0.0}). Достоверно установлено, что кубическая модификация кальциолангбейнита при нормальных условиях в природе существует благодаря стабилизирующей примеси Mg, а переход из кубической модификации в ромбическую происходит при снижении содержания минала K₂Mg₂(SO₄)₃ до значений менее 5–10 мол. % K₂Mg₂(SO₄)₃. Для кальциолангбейнита-С, содержащего более 20 % минала K₂Mg₂(SO₄)₃, зафиксировано явление распада на лангбейнит и кальциолангбейнит-С с меньшей концентрацией магния. Это вызвано значительной разницей в размерах катионов Mg²⁺ и Ca²⁺ и обуславливает отсутствие при комнатной температуре гомогенных кристаллов промежуточных членов ряда лангбейнит-кальциолангбейнит. Общей кристаллохимической особенностью вантгоффита,

лангбейнита и кальциолангбейнита фумарольного генезиса является тенденция к изоморфным замещениям части октаэдрически координированных двухвалентных катионов, в первую очередь Mg, на Zn и Cu²⁺. В наибольшей степени изоморфизм между Mg и этими халькофильными элементами характерен для почти бескальциевого лангбейнита, для которого выявлена разновидность с суммарным содержанием 30 мол. % миналов K₂Zn₂(SO₄)₃ и K₂Cu₂(SO₄)₃. В вантгоффите общая доля миналов Na₆Cu(SO₄)₄ и Na₆Zn(SO₄)₄ достигает 20 мол. %. Впервые в природе описаны лангбейнит и кальциолангбейнит, обогащенные Na (до 0.31 а.ф.), замещающим главным образом K. Столь широкий катионный изоморфизм в этих минералах известен только в образцах из эксгаляций вулкана Толбачик и обусловлен в первую очередь высокотемпературными условиями кристаллизации этих минералов в фумарольной системе, тогда как лангбейнит и вантгоффит из эвапоритов отвечают по составу практически конечным щелочно-магнезиальным членам.

2) Для высокотемпературных (>450°C) фумарол вулкана Толбачик характерна борная минерализация, участками достаточно обильная, представленная исключительно боратами с изолированными треугольными группами BO₃³⁻ и дополнительными анионами (O²⁻, F⁻ или Cl⁻). Резко преобладают и по массе, и по разнообразию магнезиальные бораты, среди которых присутствуют как минеральные виды, известные в других геологических формациях – людвигит, юаньфулиит и флюоборит, так и эндемичные для фумарол Толбачика минералы группы рабдобрита. Флюоборит из фумарольных эксгаляций максимально близок к конечному фтористому члену ряда флюоборит–гидроксилборит: доля минала Mg₃[BO₃](OH)₃ в нем не превышает 1 %; находки такой разновидности ранее не были достоверно известны в природе. Фумарольные людвигит и юаньфулиит почти не содержат примесей Fe²⁺, Al и Ti, что нехарактерно для этих минералов в других обстановках. Обнаружены редкая разновидность людвигита, богатая Mn (содержание минала фредрикссонита Mg₂Mn³⁺[BO₃]O₂ в ней достигает 29 мол. %) и обогащенная Sn разновидность юаньфулиита. Таким образом, бор в фумарольных системах окислительного типа способен, в отличие от водорода и углерода, фиксироваться в твердой фазе уже при высоких температурах (>450°C).

3а) В кристаллах магматического оливина толбачинских базальтов, характеризующегося диапазоном составов Fo₇₂₋₉₀, в условиях проработки газом высокотемпературных фумарол окислительного типа интенсивно проявлен т.н. окислительный распад на (а) высокомагнезиальный форстерит состава Fo₉₀₋₉₅, “магнезиальный лайхунит” и гематит или (б) форстерит состава Fo₉₅₋₁₀₀ и Mg-Fe оксиды. Состав форстерита, образовавшегося в результате окислительного распада первичного оливина, является хорошим индикатором условий (температуры и фугитивности кислорода) в эксгаляционной системе и позволяет проследить ее развитие.

3б) В результате газовой-метасоматического процесса по магматическому оливино образуются псевдоморфозы следующих главных типов: гематит-магнезиоферрит-энстатитовые (иногда с фторэденитом); гематит-магнезиоферрит-диопсидовые; гематит-клиноэнстатитовые; состоящие из эгирин-авгита; гематит-янжуминитовые; фтортетраферрифлогопитовые; тенорит-гематит-кристаллитовые. Энстатит, клиноэнстатит, диопсид и янжуминит в них почти не содержат Fe. По мере снижения температуры минералообразующей среды смена главных минералов Si в псевдоморфозах в целом происходит в порядке, демонстрирующем постепенное увеличение степени конденсации кремнекислородных мотивов: [оливин] → ортопироксен (энстатит) или

клинопироксены (диопсид, клиноэнстатит, эгирин-авгит) → слюды (янжуминит, фтортетраферрифлогопит) → кристобалит.

4) В фумарольных системах вулкана Толбачик выявлены следующие типы высокотемпературных газовых метасоматитов, которые развиваются по базальту и последовательно сменяют друг друга в вертикальном разрезе фумарольных камер снизу вверх в таком порядке: (1) диопсид-эссенеитовые ($>750^{\circ}\text{C}$), (2) гаюин-диопсидовые ($750\text{--}650^{\circ}\text{C}$), (3) анортоклазовые / Na-санидиновые ($650\text{--}550^{\circ}\text{C}$), (4) санидиновые и (5) санидин-фторфлогопитовые / фторфлогопитовые (предположительно $550\text{--}450^{\circ}\text{C}$). Все эти типы силикатных газовых метасоматитов ранее известны не были. Набор главных катионов металлов в породообразующих силикатах газовых метасоматитов меняется на фоне снижения температуры в такой последовательности: $\text{Ca}+\text{Mg}+(\text{Fe}+\text{Al}) \rightarrow \text{Na}+\text{Ca}+\text{Mg}+(\text{Al}+\text{Fe}) \rightarrow \text{Na}+\text{K} \rightarrow \text{K}$, что в целом отражает различия в степени летучести элементов в фумарольном газе: в наиболее высокотемпературных условиях ($>650^{\circ}\text{C}$) в метасоматитах концентрируются элементы с самыми низкими коэффициентами обогащения газовой фазы, а по мере охлаждения газа при его подъеме к дневной поверхности в кристаллические фазы начинают входить более летучие щелочные металлы – сначала Na, затем K. При температурах ниже $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ силикатные метасоматические ассоциации сменяются высококремнистыми метасоматитами на основе фаз кремнезема, в первую очередь, кристобалита.

5) Образование эксгальционных инкрустаций непосредственно связано с газометасоматическим процессом. Каждому типу газовых метасоматитов сопутствуют определенные типы минеральных инкрустаций, химический состав которых закономерно связан с составом сопряженных газовых метасоматитов. Главным источником магния для минералов инкрустаций является базальт, но неравномерное распределение магниальной минерализации в фумаролах указывает на возможность существенного переноса этого элемента высокотемпературным фумарольным газом.

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных АК МГУ

Булах М.О., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Япаскерт В.О., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Максимально фтористый флюоборит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка) // Записки Российского минералогического общества. 2021. Т. 150. Вып. 2. С. 42–56. DOI: [10.31857/S0869605521020040](https://doi.org/10.31857/S0869605521020040) [RINC 0.668] Доля участия 0.8.

Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Людвигит и юаньфулиит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка) // Записки Российского минералогического общества. 2021. Т. 150. Вып. 6. С. 67–87. DOI: [10.31857/S0869605521060022](https://doi.org/10.31857/S0869605521060022) [RINC 0.668] Доля участия 0.8.

Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Назарова М.А. Минералы группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка) // Записки Российского минералогического общества. 2022. Т. 151. Вып. 3. С. 96–122. DOI: [10.31857/S0869605522030029](https://doi.org/10.31857/S0869605522030029) [RINC 0.668] Доля участия 0.8.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Galuskina I.O., Kusz J., Koshlyakova N.N., Galuskin E.V., Belakovskiy D.I., **Bulakh M.O.**, Vigasina M.F., Chukanov N.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu. Calciolangbeinite-O, a natural orthorhombic modification of $K_2Ca_2(SO_4)_3$, and the langbeinite–calciolangbeinite solid-solution system // *Mineralogical Magazine*. 2022. V. 86 (4). P. 557–569. DOI: [10.1180/mgm.2021.95](https://doi.org/10.1180/mgm.2021.95) [*Impact Factor 2.131*] Доля участия 0.5.

Статья в сборнике

Булах М.О., Кошлякова Н.Н. Газово-метасоматическое изменение базальта в минерализованных зонах фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка // Новое в познании процессов рудообразования: Труды молодых учёных, посвящённые 90-летию ИГЕМ РАН. М.: ИГЕМ РАН. 2020. С. 25–28.

Тезисы докладов

Булах М.О., Кошлякова Н.Н. Лангбейнитовая минерализация в фумаролах вулкана Толбачик, Камчатка // Материалы Международной научной конференции молодых ученых “Молодые – Наукам о Земле”. М.: МГРИ-РГГРУ. 2020. С. 162–166.

Булах М.О., Кошлякова Н.Н. Минералы группы лангбейнита в фумаролах вулкана Толбачик, Камчатка // Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии: Материалы XXXI молодежной научной школы-конференции, посвященной памяти член-корреспондента АН СССР К.О. Кратца. СПб: ИГГД РАН. 2020. С. 38–40.

Булах М.О. Газово-метасоматическое изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) // Материалы XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов 2021”. Москва, МГУ. 2021. [Электронный ресурс: <https://docs.yandex.ru/docs/view?tm>]

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., **Bulakh M.O.**, Turchkova A.G., Agakhanov A.A., Sidorov E.G. Tolbachik volcano at Kamchatka - the present world record-holder in new minerals // *Book of Abstracts 3rd European Mineralogical Conference EMC*. Cracow, Poland. 2021. P. 300.

Пеков И.В., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., **Булах М.О.**, Агаханов А.А., Япаскерт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные минералообразующие системы вулкана Толбачик на Камчатке – уникальная природная лаборатория // *Динамика и взаимодействие геосфер Земли*. Томск, ЦНТИ. 2021. Т. 1. С. 322–324.

Булах М.О. Особенности изменения базальта в фумаролах Второго конуса Большого трещинного Толбачинского извержения // Новое в познании процессов рудообразования: Материалы X Российской молодежной научно-практической школы. М.: ИГЕМ РАН. 2021. С. 63–65.

Булах М.О., Кошлякова Н.Н. Специфика изменения оливина в фумаролах окислительного типа // Материалы X Международной конференции молодых ученых “Молодые – Наукам о Земле”. М.: МГРИ-РГГРУ. 2022. Т. 2. С. 137–141.

Булах М.О. Газовые метасоматиты палеофумарольных полей конуса Высота 1004, Толбачинский дол, Камчатка // Новое в познании процессов рудообразования: Материалы XI Российской молодежной научно-практической школы. М.: ИГЕМ РАН. 2022. С. 38–41.