

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Щеклеина Мария Дмитриевна

**КВАРЦ КАК ИНДИКАТОР ПРЕДЭРУПТИВНЫХ УСЛОВИЙ
СУЩЕСТВОВАНИЯ КИСЛЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ ОЧАГОВ**

1.6.3. Петрология, вулканология

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель профессор РАН,
доктор геолого-минералогических наук

Плечов Павел Юрьевич

Москва 2025

Оглавление

Введение.....	4
Научная новизна	7
Защищаемые положения	8
Публикация и апробация работы	9
Личный вклад автора	9
Структура и объем диссертации	10
Благодарности.....	11
Теоретическая и практическая значимость работы.....	11
Глава 1. Кислые магматические системы. Полиморфы кремнезема.	
Литературный обзор.....	12
Механизмы сепарации кислого материала	13
Разделение продуктов одного или нескольких извержений	14
Полиморфы кремнезема	23
Поля стабильности кварца, тридимита и кристобалита	25
Кварц как источник петрологической информации	27
Расплавные включения	32
Объекты исследования	37
Кальдера Long Valley	37
Паужетская кальдера.....	40
Хангар.....	43
Эльбрус.....	45
Глава 2. Методы исследования	48
Глава 3. Калибровка модели кварц-расплав	49
Построение модели равновесия кварц-расплав.....	51
Среднеквадратичное отклонение для различных выборок по нашей модели	57
Глава 4. Постзахватные изменения.....	62

Глава 5. Изучение материала природных объектов	69
Long Valley кальдера	69
Паужетская кальдера	80
Хангар.....	93
Эльбрус.....	102
Глава 6. Обсуждение результатов.....	116
Глава 7. Выводы	131
Список литературных источников	133
Приложение 1. Химические составы стекол расплавных включений, составы стекол гиалокластов, реконструированные составы расплавов, валовые составы голыгинских игнимбритов, концентрации Ti в кристаллокластах кварца, изученных объектов	152

Введение

Исследование кварца как индикатора предэруптивных условий актуально для развития методов петрологии и вулканологии, а также имеет прикладное значение для прогнозирования извержений и оценки связанных с ними рисков.

Извержения вулканических систем с кислыми магматическими очагами зачастую носят взрывной характер, приводят к формированию кальдер и являются одними из наиболее опасных для человека и жизни в целом. К таковым относится и значительная часть супер-извержений с объемом магмы более 450 км^3 (Fish tuff $3000\text{-}5000 \text{ км}^3$ (объем толщи)) [Self, 2006]. Большая часть крупных кальдерообразующих извержений является кульминацией магматического процесса продолжительностью $10^5\text{-}10^6$ лет [Jellinek, DePaolo, 2003]. Средний период повторения катастрофических эксплозивных извержений около 100 тыс. лет и более, однако среднее не отражает тот факт, что иногда интервал между подобными извержениями может быть существенно меньше. При этом вероятность крупного извержения с $M > 7$ более высока, чем падение метеорита, влекущее аналогичные последствия [Self, 2006]. В ходе крупного эруптивного события реализуется ряд природных явлений, каждое из которых может служить причиной ряда природных бедствий. Так, пеплопады приводят к обрушению построек, нарушению почвенного слоя как минимум в пределах одного вегетационного цикла, делают воду непригодной к употреблению, грозят нарушением авиасообщения, обрывают электропровода, оказывают негативное влияние на здоровье людей. Пирокластические потоки сжигают и захоранивают все, что находится на пути их распространения в радиусе 50-80 км от вулкана, приводят к массовым эвакуациям людей, провоцируют цунами [Self, 2006]. Выбросы парниковых газов и аэрозолей влекут за собой изменение климата, возникновение ядовитых туманов и истончение озонового слоя [Hildreth, 1981]. Несмотря на активные исследования в области кислого вулканизма на протяжении последних двух десятилетий [Hildreth, Wilson, 2007; Pamukcu et al., 2015; Self, 2006; Thomas, Watson, 2012], процессы возникновения и существования кислых очагов в земной коре до сих пор остаются дискуссионными.

Кальдерообразующий вулканизм активно изучается последние 150 лет [Lyell 1858; Diller 1898; Williams 1941; Lipman 2000; Bindeman et al., 2010]. На Камчатке изучением кальдер занимался ряд исследователей [Апрелков, 1971; Erlich 1986; Шеймович 1979; Брайцева и др., 1995; Мелекесцев и др., 1996; Базанова, Певзнер, 2001; Леонов, Рогозин, 2007; Плечов, Балашова, Дирксен, 2010; Пономарева и др., 2010; Bindeman et al., 2010].

Вулканизм Северного Кавказа рассмотрен в работах [Абих, 1853; Лаверов и др., 2005; Греков и др., 2005; Лебедев и др., 2010; Короновский, Демина, 2006; Богатиков и др., 1998; Газеев и др., 2004; Gurbanov et al., 2004]. Одним из эталонных объектов изучения является толща Bishop Tuff извержения кальдеры Long Valley (Невада, США) [Gilbert, 1938; Bailey et al., 1976; Anderson et al., 2000; Peppard et al., 2001; Wark et al., 2004; Hildreth, Wilson, 2007; Thomas, Watson, 2012].

Кварц (SiO_2) является одним из ключевых минералов кислых магматических систем и играет важную роль в понимании процессов, происходящих в магматических очагах перед извержением. Его изучение представляет значительный научный и практический интерес. Кварц стабилен в широком диапазоне температур (600-1000°C) и давлений и обладает простым химическим составом и прозрачностью, благодаря чему изучение включений в зернах кварца является наиболее информативным и простым, благодаря незначительным и/или легко моделируемым постзахватным изменениям (в сравнении с изменениями в минералах переменного состава). Также при различных условиях в структуру кварца входят элементы-примеси, такие как Ti, Al [Ramseyer, Mullis, 1990], Na [Perny et al., 1992] Li [Hervig, Peacock, 1989] и др. [Rovetta et al., 1989], что позволяет использовать кварц как минерал-индикатор, позволяющий восстановить условия минералообразования. Зональность кварца, которая не видна в оптическом или на электронном микроскопе, хорошо видна на катодолюминисцентных снимках и, как и у большинства других минералов, отражает изменения условий в магматической камере, включая флуктуации температуры, флюидного режима и деформационные события. По данным, полученным при изучении магматического кварца можно восстанавливать температуру и глубину формирования кристаллов кварца (по вхождению в структуру кварца Ti) [Wark, Watson, 2006], а по изучению расплавных и флюидных включений в кварце - источник магм (по изотопам водорода и кислорода) [Bindeman, Valley, 2002], а также содержание летучих компонентов в расплаве, процессы ассимиляции корового материала и фракционной кристаллизации (по расплавным и флюидным включениям) [Zen, 1986]. Перечисленные выше факторы делают изучение кварца как индикатора магматических процессов актуальным в виду улучшения фундаментального понимания эволюции магматических систем, прогнозирования вулканических извержений и развития методов петрологического и геохимического анализа. Это делает кварц одним из наиболее информативных минералов для исследования кислых магматических очагов и их предэруптивного состояния.

Расплавные включения являются прямым источником информации о составе расплава до момента начала извержения [Плечов, 2014]. Как в процессе консервации включения, так и после, с включением могут происходить различные метаморфозы, влияющие на состав захваченного включения. Способы выявления искажений и реконструкция состава расплава по расплавным включениям существенно зависит от минерала-хозяина, в котором это включение находится. Например, для включений в оливине проведены многочисленные методические работы [Sobolev, 1996; Danyushevsky, McNeill, Sobolev 2002; Portnyagin et al., 2008; Portnyagin, Mironov, Nazarova 2017; Demouchy 2017]. Для включений в кварце таких работ существенно меньше [Рейф 1973, Lowenstern 1995, Anderson 2000].

Отдельной задачей является точное восстановление параметров равновесия кварца и расплава. Наиболее популярной программой для моделирования кристаллизации кислых магматических очагов является Rhyolite-MELTS. Для Rhyolite-MELTS кварц является лишь одним из компонентов кристаллизующейся системы, в связи с чем параметры, задающие равновесие кварца с расплавом, являются компромиссными и подобраны с учетом кристаллизации других фаз, что снижает точность определения параметров кристаллизации кварца. Также использование таких программ оказывается затруднено ввиду ограничения по составам расплавов, которые возможно использовать в модели и/или устройства программы/интерфейса.

Целью данной работы является разработка методики для корректной реконструкции состава расплава и определения предэруптивных условий существования кислых магматических очагов по данным изучения зерен вулканогенного кварца и включений в нем. В связи с данной целью, были выделены следующие **задачи**:

- разработка методики оценки температур равновесия кварц-расплав на основании опубликованных экспериментальных данных,
- разработка метода оценки влияния постзахватной кристаллизации кварца на стенках включений на состав захваченного расплава, характеристика постзахватных изменений в расплавных включениях в кварце при повторном нагреве,
- опробование разработанных методов на материале природных объектов.

Фактический материал, подходы и методы исследований

В качестве объектов исследования был выбран пирокластический материал ряда вулканических структур: тефра толщи Бишоп тафф кальдеры Лонг Валли в Калифорнии, спекшиеся туфы толщи Голыгинских игнимбритов Паужетской кальдеры на Южной Камчатке, пирокластический материал вулкана Хангар Срединного хребта Камчатки, а

также тефра вулкана Эльбрус на Кавказе. Образец РС-19-8а, относящийся к толще Бишоп Тафф, был предоставлен Павлом Юрьевичем Плечовым. Образец тефры Эльбруса ОТК-2021-L-3 был предоставлен сотрудником института географии РАН Евгением Александровичем Константиновым при содействии Веры Викторовны Пономаревой. Образцы пирокластического материала вулкана Хангар 98106-2а, 98106-3, 98106-10, 179-90, 275-90, 392-90, 98106-15, 349-90 относятся к коллекции образцов тефр Хангара Лилии Ивановны Базановой (лаборатория динамической вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский).

Всего было изучено порядка 230 образцов пород и пирокластического материала. Из них детально было описано по 1 образцу тефр кальдеры Лонг Валли и Эльбруса, 14 образцов спекшихся туфов Голыгинских игнимбритов, 7 пемз отложений пирокластических потоков и 3 образца тефры вулкана Хангар. Всего было изучено 2794 зерна кварца и 797 зерен прочих минералов и гиалокластов. В ходе работы было получено 157 СЛ изображений кристаллокластов кварца, 5545 фото на микроскопе Olympus и 225 изображений в отраженных электронах. Сделано 272 анализа содержания Ti в кварце на волновом-дисперсионном анализаторе и 493 микрондовых анализа стекол и минералов. Также был проведен рентгенофлуоресцентный анализ 4 спекшихся туфов Паужетской кальдеры. Было получено 74 рамановских спектра для определения содержания воды в расплавных включениях в кварце. Эти данные легли в основу работы.

Научная новизна

Новизна представляемой работы заключается в создании геотермометра, описывающего равновесие кварц-расплав полиномиальным уравнением, которое было откалибровано на основе экспериментальной базы данных. Все существующие на данный момент геотермометры описывают равновесие кварца и расплава, где кварц является одним из компонентов системы, из-за чего значение параметров для данного равновесия оказывается компромиссным. Созданный геотермометр описывает исключительно равновесие кварц-расплав, при этом учитывает влияние давления и летучих компонентов и является одним из наиболее точных и простых в использовании. В рамках представленной работы впервые описаны превращения, происходящие с первичными расплавными включениями в кварце при повторном нагреве до 1100, 1150 и 1200 °С при атмосферном давлении на примере материала толщи Бишоп тафф. Описана связь между изменением вещественного состава включения и

морфологическими особенностями. Впервые установлены условия в магматическом очаге перед извержением Паужетской кальдеры, а также охарактеризован с петрологической точки зрения материал извержения Эльбруса образца ОТК-2021-L-3. Материал извержения вулкана Хангар был изучен с учетом положения образцов в разрезе.

Защищаемые положения

- 1) Откалиброванный на данных экспериментов ликвидусный геотермометр кварц-расплав применим в широком диапазоне условий: при кристаллизации расплавов от андезитового до риолитового состава, при температуре 670–1650 °С, давлении 0–3 ГПа и содержаниях воды до 8 мас.%. Среднеквадратичное отклонение расчетной от экспериментальной температуры для использованной выборки экспериментов составляет 50 °С.
- 2) Проведённые серии экспериментов по нагреву расплавных включений в кварце Бишоп тафф кальдеры Лонг Валли (Long Valley) в Калифорнии (США) показали, что во включениях, частично сохраняющих летучие компоненты, происходит увеличение содержания кремнезема расплава с последующей кристаллизацией кристобалита на контакте расплав-кварц и далее в объеме включения, что приводит к буферированию состава расплава. Если включение при нагреве теряет воду постепенно, то плавления кварца (минерала-хозяина) не происходит, и включение может сохранять исходное содержание петрогенных компонентов вплоть до полной дегазации включения.
- 3) Предэруптивные условия существования изученных магматических систем характеризуются кислым составом расплава (SiO_2 от 77.4 до 79.5 мас.%), условиями близкими к водонасыщенным (от 3.7 до 6.5 мас. % H_2O) при давлении от 50 до 250 МПа и температуре от 680 до 780 °С. Расплавные включения в кварце пирокластических отложений Лонг Валли и Хангара отражают состав расплава в магматической камере перед извержением. Для голыгинских игнимбритов характерно существенное изменение состава стекол расплавных включений за счет кристаллизации минерала-хозяина (кварца) на стенках включения. Расплавные включения в кварце извержения Эльбруса, произошедшего 530 тыс. лет назад, не отражают предэруптивное состояние магматического очага.

Публикация и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных АК МГУ. По материалам диссертации сделано 7 докладов на российских и международных конференциях: на 32-ой молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии», Петрозаводск, 2021; на Дне научного творчества – 2022, Москва, МГУ; на XIX Всероссийской конференции по термобарогеохимии, посвященной памяти И.Т. Бакуменко, Новосибирск, 2022; на конференции «Continental Collision Zone Volcanism and Associated Hazards», Армения, Ереван, 2023; на Ломоносовских чтениях - 2024. Секция «Геология», Москва, МГУ, 2024; на XXVII ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога, Петропавловск-Камчатский, 2024; на годовом собрании РМО «Минералогические исследования в интересах развития минерально-сырьевого комплекса России и создания современных технологий», Апатиты, 2024.

Личный вклад автора

Автор участвовал в отборе и описании представительных коллекций образцов голыгинских игнимбритов Паужетской кальдеры в полевом сезоне 2019 г. Был проведен весь комплекс исследовательских работ, включая макроскопическое изучение образцов, отбор монофракций минералов, XRF-анализ, петрографическое описание шлифов, анализ фаз энерго-дисперсионным методом, создание и анализ BSE снимков, изготовление шашек с кварцем разной гранулометрической размерности по четырем образцам, описание типов включений, анализ составов, создание и интерпретация CL-изображений кварца, а также измерение концентраций титана по зонам роста в кристаллах кварца на волновом энергодисперсионном анализаторе. Автор занимался каждым из вышеперечисленных этапов работы. Было изготовлено более 50 шашек для изучения включений в проходящем свете, а также для определения состава минералов и включений с помощью микрозонда. В том числе было изготовлено 15 шашек, содержащих зерна с индивидуально выведенными включениями. Автор также производил обработку, обобщение и интерпретацию и полученных данных. Для работы с геотермометром кварц-расплав автором была собрана база данных по экспериментам, в которых кварц и расплав находились в равновесии, для калибровки геотермометра. Калибровка геотермометра и его проверка также проводились при активном участии автора.

Структура и объем диссертации

Данная работа содержит восемь глав, тринадцать таблиц, семьдесят четыре иллюстрации, а также библиографию, отсылающую к двумстам девяноста источкам.

В главе введение приведены общие сведения о работе, причины, по которым тематика данного исследования является актуальной, фактический материал, примененные методы, сведения об апробации. Глава Обзор кислых магматических систем посвящена проблеме изучения кислых магматических очагов – существующим представлениям об условиях их существования, методологическим подходам в изучении, трудностям работы с материалом. Глава «Полиморфы кремнезема» посвящена обзору условий существования кварца и его полиморф, использованию полиморф кремнезема как источников петрологической информации, а также исследованию расплавных включений как одного из наиболее перспективных инструментов в изучении кислых магматических систем. В главе «Объекты исследования» дается краткий очерк о каждом из природных объектов исследования, на материале которых разработанный подход демонстрируется наиболее ярко. В главе «Аналитические методы» исследования приведены сведения о методиках, которые были использованы в рамках данной работы. Глава Результаты содержит три принципиально различные подглавы. В Подглаве «Калибровка модели кварц-расплав» приводятся сведения о создании геотермометра на базе равновесия кварц-расплав, где большая точность метода, а также влияние давления и содержания летучих компонентов учитываются за счет калибровки членов полинома на эмпирических данных. В подглаве «Постзахватные изменения во включениях в кварце» описываются общие сведения о возможных превращениях и отдельно останавливается внимание на проделанной экспериментальной работе, описывающей поведение расплавных включений при повторном нагреве. В подглаве «Изучение материала природных объектов» приводятся данные о работе с материалами четырех объектов, среди которых один объект является классическим для работы с расплавными включениями в кварце, а три других демонстрируют возможные варианты подхода к интерпретации петрологической информации, полученной путем изучения зерен кварца. В главе «Обсуждение результатов» проводится подведение итогов работы, делается попытка выделить некоторый общий алгоритм по работе с вулканогенными вкрапленниками кварца для получения верно интерпретированной петрологической информации. Также приводится обобщение по природным объектам исследования. В

главе выводы тезисно приведены общие заключения, к которым удалось прийти в результате работы.

Благодарности

Автор благодарен своему научному руководителю профессору П.Ю. Плечову за постоянное участие и поддержку в процессе написания работы, а также за предоставление образцов для исследования, В.О. Давыдовой и В.Д. Щербакову за помощь в выполнении отдельных этапов и конструктивную критику, С.Н. Рычагову, Е.А. Константинову и В.В. Пономаревой за помощь в отборе и предоставлении образцов для исследования. И.Н. Биндеману и М.В. Портнягину за обсуждение работы, лаборатории Локальных методов исследования вещества за выполнение микронзондовых анализов и волново-дисперсионных анализов, а также исследование образцов на электронном микроскопе, ЦПК «Изотопно-геохимических исследований» А.А. Плечовой и М.Е. Зеленскому за постановку экспериментов по эволюции расплавных включений в кварце при повторном нагреве. Институту геохимии А.П. Виноградова СО РАН за проведение XRF анализов. Демонстрационно-методическому центру TESCAN, лаборатории трекового анализа и изотопной геохронологии ИФЗ РАН в Москве и центру коллективного пользования «Геоаналитик» Института геологии и геохимии им. Академика А.Н. Заварицкого УрО РАН за возможность получения CL изображений кварца.

Теоретическая и практическая значимость работы

Изучение равновесия кварца и его высокотемпературных полиморфов с расплавом крайне важно для моделирования кристаллизации насыщенных кремнеземом магматических систем. Реконструкция состава расплава и условий становления очагов кальдерных извержений по расплавным включениям является крайне актуальной задачей [Goldstein, Reynolds, 1994; Lowenstern, Thompson, 1995; Sobolev, 1996; Anderson et al., 2000; Kent, 2008; Плечов, 2014; RoseKoga et al., 2021], но требует модели равновесия кварц–расплав для корректного решения. В рамках данной работы был разработан ликвидусный геотермометр кварц – расплав, позволяющий точно определять температуру равновесия как в простых, так и в сложных системах при температуре 670–1650 °С, давлении 0–3 ГПа и содержаниях воды до 8 мас.%. Данная кандидатская диссертация содержит материалы работы с расплавными включениями ряда объектов – кальдер Лонг Валли и Паужетская, а также вулканов Хангар и Эльбрус. Изучение расплавных включений в кварце объектов позволило реконструировать предэруптивные условия для каждой

магматической системы. Это было сделано впервые для голыгинских игнимбритов Паужетской кальдеры и извержения вулкана Эльбрус 0.53 млн. лет назад. Для извержения 7600 л.н. вулкана Хангар были уточнены предэруптивные условия, а для извержения 7900 л.н. такие условия были установлены впервые.

Глава 1. Кислые магматические системы. Полиморфы кремнезема. Литературный обзор.

В процессе изучения материала извержений кислых магматических очагов необходимо учитывать механизмы извержения и сепарации кислого материала от кристаллизующейся магмы, т.к. это влияет на состав и стратификацию продуктов извержения.

Механизмы извержений

Механизмы и динамика крупных эруптивных извержений являются сложными и важными вопросами для понимания прошлых извержений, текущей активности и будущих событий. Крупные эруптивные события как правило не доступны для наблюдения, поэтому большая часть представлений человечества об их механизме основывается на изучении пирокластических толщ, геофизических данных и аналоговом и численном моделировании. Считается, что стиль извержения определяется зоной расположения магматического очага, от чего зависит давление, конфигурацией жерла, с чем связан процесс дегазации, подъема магмы и частичной кристаллизации [Papale, 2001; Scandone et al., 2007; Gonnermann, Manga, 2007].

В простейших случаях, когда химический состав и содержание летучих в магме очага однородно, динамику извержения может контролировать минимум два фактора: изменение поведения магмы в подводящем канале [Papale et al., 1998; Denlinger, Hoblitt, 1999], т.к. реологические свойства магмы меняются в зависимости от количества растворенных летучих компонентов, пузырьков и кристаллов [Massol, Koyaguchi, 2005; Gonnermann, Manga, 2007; Persikov et al., 2020], а также внешние факторы – такие как расширение кратера и/или внешний приток воды [Koyaguchi, Woods, 1996; Carey et al., 2009]. Дополнительными факторами, контролирующими динамику извержения и влияющими на характер формирующихся пирокластических отложений, также могут быть:

- наличие некоторой неоднородности состава в магматической камере, что также ведет к неоднородности физических параметров магмы (вязкость и первичное содержание летучих компонентов) [Shea et al., 2009; Adams et al., 2006]
- наличие одного или нескольких центров излияния магмы – если магма залегает в виде дайки в приповерхностных условиях, то вероятно извержение из нескольких центров для каждого из которых возможен свой режим [Carey et al., 2007; Nairn et al., 2001]
- вероятные перерывы в эруптивных событиях, которые затруднительно распознать в доисторических извержениях. Оценка перерывов в пределах извержения важна для оценки эффектов, которые оказывают на динамику извержения такие параметры как потеря летучих и рост микролитов. Также периодичность эруптивных событий важна для понимания динамики открытия и закрытия магматической камеры [Adams et al., 2006; Nairn et al., 2001]
- сложные взаимоотношения между пирокластическими потоками и пеплопадами. Контраст может выражаться в одностороннем переходе от пирокластического потока к пеплопаду или же характеризоваться осцилляторной ритмичностью [Gurioli et al., 2005]

Механизмы сепарации кислого материала

Одним из механизмов формирования и существования крупных магматических очагов предполагается дифференциация базальтовых расплавов, внедряющихся в нижнюю и среднюю кору, а также плавление ранее сформированной коры над базальтовыми интрузиями. Более кислые расплавы отделяются от кристаллического остатка в силу своей меньшей плотности, а также деформаций коры, спровоцированных тектоническими или магматическими процессами. В результате формируется вертикальной протяженный очаг с областями, обогащенными кристаллическим веществом и областями, обогащенными расплавом. Магматические расплавы, проходящие через кристаллическую кашу в областях нижней и средней коры, могут концентрироваться в верхних частях коры, формируя потенциальные области извержений [Sparks et al., 2022]. Данная модель подтверждается эксгумированными фрагментами земной коры, а также данными петрологического изучения продуктов извержений [Zuluaga et al., 2025]. Данные по изучению цирконов свидетельствуют об их длительном существовании в субсолидусной магматической системе перед

извержением [Hawkesworth et al., 1989], в то время как кристаллы плагиоклаза [Charlier et al., 2008], пироксена и амфибола [Barnes et al., 2019] демонстрируют быстрый рост (сотни и десятки лет) в приповерхностных условиях (<10 км). В отдельных случаях ядра кристаллов соответствуют большим глубинам кристаллизации, чем каймы [Belousov et al., 2021].

Физическая и химическая неоднородность магматических очагов определяет особенности и частоту извержений. Причины неоднородного строения могут быть вариативны:

- кристаллизационное фракционирование [Bowen, 1928]
- конвективное фракционирование у стенок камеры, что объясняет формирование прослоя с меньшей плотностью в верхней части магматической камеры [McBirney et al., 1985; Spera et al., 1995]
- отделение более кремнистого расплава из кристаллизующейся родительской магмы [Brophy, Dreher, 2000; Hildreth, Wilson, 2007]
- омоложение ранее существовавших батолитовых гранитных зон [Bachmann, Bergantz, 2003]

В виду вышеперечисленных факторов эруптивный материал кислых магматических очагов может быть сложен для интерпретации. В пределах материала единого извержения могут присутствовать продукты разных эруптивных центров, классическим примером подобных отложений являются отложения кальдеры Лонг Валли [Hildreth, Wilson, 2007].

Разделение продуктов одного или нескольких извержений



Рис. 1 Пирокластические потоки вулкана Карымский. Хорошо видна разница между потоками в разрезе [Гриб, Леонов, 2011]

Разные пирокластические потоки могут быть практически идентичны по составу – так материал II и III пирокластического потоков вулкана Карымский схожи между собой по строению и составу, но имеют четкую границу между собой, которая видна в обнажении (Рис. 1) [Гриб, Леонов, 2011]; как и единый пирокластический поток

может обладать зональностью. Так, например, для продуктов практически всех извержений, имевших влияние на климат, наблюдается систематические вариации в отношении одного или нескольких параметров: петрогенные оксиды, микроэлементы, содержание минералов и изотопного состава. Как правило, в таких случаях стратиграфическая последовательность инвертируется, чтобы получить вертикальную последовательность в магматической камере [Hildreth, 1981]. В случае изучения материала крупных пирокластических толщ остается актуальным вопрос отличия отложений разных пирокластических потоков, а в случае изучения дистальных отложение – отнесение их к тому или иному эруптивному событию. Наиболее надежным методом разделения пачек пирокластических отложений являются стратиграфические признаки [Гриб, Леонов, 2011; Ewart, 1965; Vineberg et al., 2023].

В качестве примера изучения крупной эруптивной толщи, предлагаю рассмотреть отложения Тобы, извержение которого 74 тыс. лет назад [Nishimura et al., 1977] было одним из крупнейших на Земле за последний миллион лет.

Тоба

Одним из крупнейших известных эруптивных событий за последний миллион лет было извержение Тобы (Южная Суматра, Индонезия) 74 тыс. лет назад – четвертое за последние 1.2 млн. лет. Наиболее поздняя пачка туфов - Харангольский дацитовый туф (HDT) – 1.2 млн. лет [Nishimura et al., 1977], Древнейшая пачка туфов Тобы (ОТТ) – 0.84

млн. лет [Diehl et al., 1987], Средняя пачка туфов Тобы (МТТ) – 0.5 млн. лет [Chesner et al., 1991], и последняя, наиболее Молодая пачка туфов (УТТ) – 74 тыс. лет назад [Chesner, 1998]. Объем изверженной магмы оценивается для НДТ – 35 км³, ОТТ – 500 км³, МТТ – 60 км³, УТТ - 2800 км³ [Chesner, 1998]. По более современным оценкам объем извергнутого материала УТТ оценивается в ~5300 км³ (dense rock equivalent) DRE. Извержение НДТ локализовалось в пределах северного стартовулкана [Chesner, Rose, 1991], ОТД – кальдера Проcea (Porsea). В результате извержения УТТ сформировалась кальдера 100 x 30 км, вытянутая с северо-запада на юго-восток – крупнейшая из образовавшихся на Земле в течение четвертичного периода. Предполагается, что извержение НДТ происходило из одного центрального канала, в то время как ОТТ, МТТ и УТТ относят к извержениям, происходившим по кольцевой системе разломов.

НДТ толща имеет мощность менее 200 м и сложена сравнительно однородными высококалийевыми двупироксеновыми дацитами с содержанием SiO₂ от 63 до 66 мас.%. В аксессуарных количествах содержится магнетит. Температура формирования по Fe-Ti оксидам оценивается в 847 °C [Chesner, 1998].

ОТТ толща имеет мощность более 300 м и сложена высококалийевыми андезит-риолитами с содержанием SiO₂ от 61 до 74 мас.%, что является наиболее широким диапазоном составов по кремнекислотности для всех туфовых толщ Тобы. В этой пачке выделяются условно низкокремнистые породы и высококремнистые породы по границе 72.5 мас.%. Кристаллические фазы представлены кварцем, плагиоклазом, санидином, биотитом, амфиболом, магнетитом, ильменитом, алланитом, цирконом и ортопироксеном. Для данной пачки туфов характерно присутствие розового кварца, чья окраска связывается с содержанием в составе MnO или TiO₂, а также присутствием розового циркона, чья окраска связывается с присутствием Nb⁴⁺. Температура формирования по Fe-Ti оксидам оценивается в диапазоне 704-759 °C и 681 °C для витрофиров [Chesner, 1998].

МТТ является единственной туфовой толщей Тобы для которой изучен полный стратиграфический разрез. Для разреза МТТ описана обратная стратификация и инверсия составов. МТТ толща имеет мощность более 140 м и сложена риолитами с содержанием SiO₂ от 72 до 76 мас.%. Кристаллические фазы представлены кварцем, плагиоклазом, санидином, биотитом, амфиболом, ортопироксеном, магнетитом, ильменитом, алланитом, фаялитом и цирконом. Для данной пачки туфов характерно

присутствие ортопироксена в значительных количествах, а также наиболее широкий диапазон составов плагиоклаза An_{16-43} . Температура формирования по Fe-Ti оксидам оцениваются в диапазоне 743-751 °C [Chesner, 1998].

УТТ пачка сложена в основном неспечными туфами, содержащими блоки пемзы (<80 см) и имеет площадь покрытия 20-30 тыс. км². При этом отмечается постепенное уплотнение туфа по мере движения к основанию толщи. УТТ имеют мощность более 400 м и сложена высококалийевыми риодацитами-риолитами с содержанием SiO₂ от 68 до 76 мас.%. Половина пород данной толщи имеет диапазон содержания SiO₂ от 75 до 77 мас.%, четверть – от 73 до 75 мас.% и оставшиеся породы содержат от 68 до 72 мас.% SiO₂ с большинством от 68 до 70 мас.%. В этой пачке выделяются условно низкокремнистые породы и высококремнистые породы по границе 73 мас.%. Оценки содержания H₂O по расплавленным включениям в кварце соответствуют 4.9 мас.% для низкокремнистых пород и 5.7 мас.% для высококремнистых. Кристаллические фазы представлены кварцем, плагиоклазом, санидином, биотитом, амфиболом, магнетитом, ильменитом, алланитом, фаялитом, цирконом и ортопироксеном. Данная толща характеризуется наиболее широким спектром составов амфибола и биотита. Температура формирования по Fe-Ti оксидам оцениваются в диапазоне 701-780 °C [Chesner, 1998].

Для ОТТ, МТТ и УТТ характерно уменьшение доли фенокристов и содержания ортопироксена от 1 до 0%, увеличение доли санидина, изменение соотношения биотита и амфибола от 50/50 до 95/5 соответственно, при увеличении кремнекислотности породы. Также по мере роста содержания кремнезема в породах ОТТ, МТТ и УТТ в биотите и амфиболе повышается доля FeO и MnO и понижается доля MgO и TiO₂.

Толща НДТ принципиально отличается от толщ ОТТ, МТТ и УТТ по минеральному составу, а также является наиболее основной и высокотемпературной из всех. Толща ОТТ отличается наличием розового кварца и циркона, а также высоким содержанием FeO в биотите. Амфибол данной толщи содержит наибольшее количество FeO и наименьшее MgO.

МТТ отличается значительной долей ортопироксена в породах, а от толщи ОТТ отличается наличием фаялита. Амфибол данной толщи содержит наибольшее количество TiO₂ и наименьшее MnO.

УТТ отличается наименьшей концентрацией FeO в биотите. И наиболее широким спектром составов амфибола.

Таким образом, по совокупности признаков УТТ отличаются наименее железистым биотитом, а биотиты ОТТ и МТТ значительно отличаются по содержанию MnO и TiO₂. Вспомогательными признаками для отличия толщ могут служить наличие розового кварца и циркона и отсутствие фаялита в ОТТ, а также значительная доля ортопироксена в МТТ. Несмотря на, что туфы идентичны по химическому и минеральному составу их можно отличить по незначительным вариациям в составе минералов, валовом составе пород и составе стекол.

В каждом отдельном эруптивном событии (ОТТ, МТТ и УТТ) магма была дискретна по составу и варьировала от риодацита до риолита.

Главным механизмом, объясняющим вариации состава разных толщ туфов,

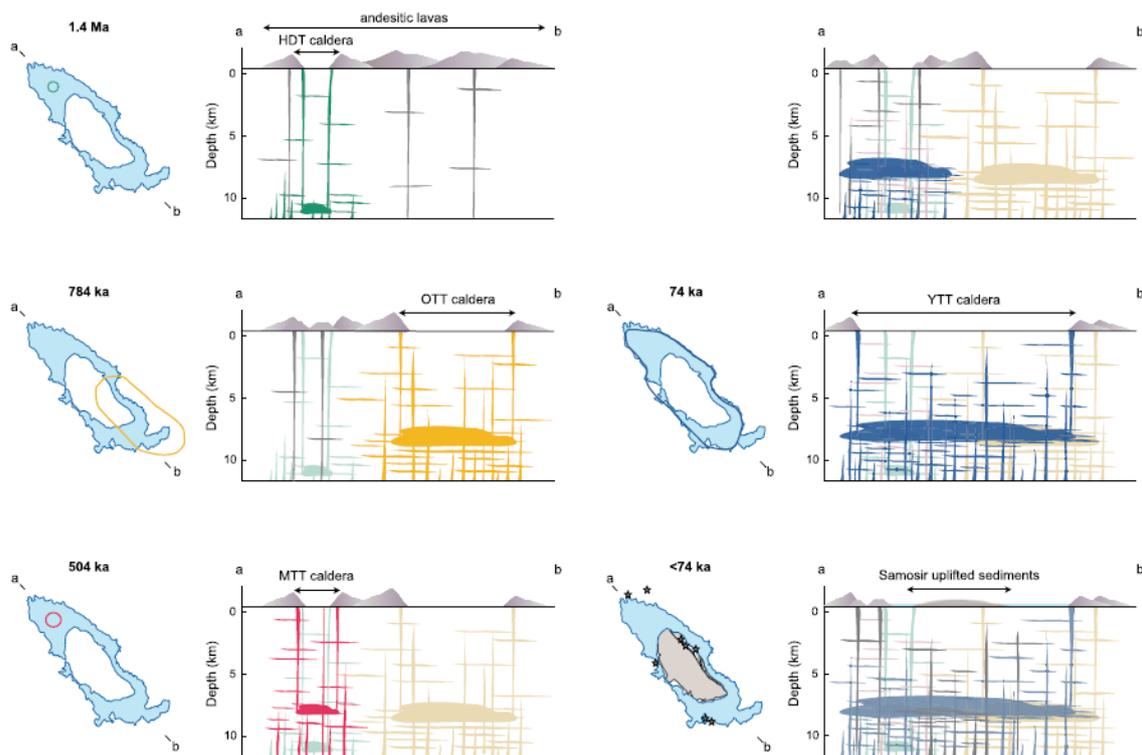


Рис. 2 Положение магматических очагов системы Тоба от извержения НДТ до УТТ по [Szymanowski et al., 2023].

предполагается фракционная кристаллизация.

Условия формирования кварц-содержащих туфов (ОТТ, МТТ, УТТ) – 700-760 °С на глубине около 10 км. Такие оценки давления демонстрируют, что насыщение расплава

водой не было главным эруптивным механизмом. Оценка глубины магматического очага совпадает с аналогичными для Восточного вулканического поля Невады. При этом оценки глубин для магматического очага Бишоп Тафф составляет 5-6 км [Anderson et al., 1989; Johnson, Rutherford, 1989a], а для Фиш Каньон Тафф 7-9 км [Johnson, Rutherford, 1989b]. Для каждого из извержений (ОТТ, МТТ, УТТ) предполагается формирование отдельного магматического резервуара на глубине около 6-8 км, в то время как магматический очаг извержения НДТ располагался на глубине более 10 км (Рис. 2) [Szymanowski et al., 2023].

Расплавные включения в кварце туфов ОТТ, МТТ, УТТ попадают в поле наиболее кислых составов туфов (73-77 мас.% SiO₂) (Табл. 1). Для двух крупнейших извержений – ОТТ и УТТ имеют схожие геохимические отношения – кварц с наиболее эволюционировавшим составом стекол расплавных включений находится в породах с наименее эволюционировавшим стеклом, и наоборот, кварц с наименее эволюционировавшим составом стекол расплавных включений находится в породах с наиболее эволюционировавшим стеклом. Что предполагает наследование кристаллов кварца, выросших в наиболее эволюционировавших расплавах, менее эволюционировавшими расплавами. Составы стекол расплавных включений в кварце МТТ перекрываются с составами стекол вмещающих пород, что может свидетельствовать о кристаллизации кварца из расплава, сформировавшего МТТ.

Таблица 1 Концентрации летучих компонентов в расплавных включениях кварца спеченных туфов Тобы по [Chesner, Luhr, 2010].			
	ОТТ	МТТ	УТТ
H ₂ O мас.%	4.0-5.5	2.0-5.5	2.0-5.5
CO ₂ ppm	<125	<90	20-175
S ppm	<20	<20	6-32
Cl ppm	1000-2000	1200-1800	1100-1800
F ppm	-	-	500-900

Для туфов наиболее эволюционировавших составов характерны кристаллы кварца наименьшего размера, что свидетельствует об сравнительно незначительном времени их кристаллизации [Chesner, Luhr, 2010].

Ранние представления, основанные на изучении различных блоков пемзы и фьямме, моделировали эруптивное событие как единомоментное извержение материала, проходившего через слои магматического резервуара различного состава [Chesner, 1998]. По стратиграфии, ассоциациям минералов, геохимии фенокристаллов и стекла основной массы, а также текстурам пор было выделено четыре типа пемз. Первый тип (YtA) – это амфибол-содержащая пемза со средним содержанием SiO_2 77.1 мас.%, для этого типа пемз характерно большое количество пузырьков в основной массе, а также широкий спектр составов плагиоклазов (An_{20} – An_{90}) с неравновесными текстурами. Второй (YtB) и третий (YtC) типы пемз обладают наиболее эволюционировавшими составами 77.5 и 77.6 мас.% SiO_2 , соответственно. Плагиоклаз этих пемз как правило незональный с низким содержанием анортитового компонента (An_{30}). Для второго типа (YtB) пемзы характерно наличие биотита и обилие пор, а для третьего типа характерно незначительное количество пузырьков, обилие скелетного полиэдрического кварца и отсутствие биотита. Четвертый тип пемз (YtD) характеризуется большим количеством

Таблица 2 Содержание Ba, Sr и Y в стеклах проксимальных и дистальных отложений Тобы [Naen et al., 2023; Pearce et al., 2020]

	Ba ppm	Sr ppm	Y ppm
Пемза YtA (Naen et al., 2023)	400-875	41-67	20-53
Пемза YtB (Naen et al., 2023)	8-136	13-37	27-77
Пемза YtC (Naen et al., 2023)	8-136	13-37	27-77
Пемза YtD (Naen et al., 2023)	1173-1340	95-124	21-31
Стекло I типа (Pearce et al., 2020)	94.5±30.7	28.9±7.4	69.8±12
Стекло II типа (Pearce et al., 2020)	392±52	57.2±9.1	53.9±10
Стекло III типа (Pearce et al., 2020)	701±107	75.4±12.6	49.0±9
Стекло IV типа (Pearce et al., 2020)	1025±137	96.2±14.7	45.4±8.7
Стекло V типа (Pearce et al., 2020)	1191±188	113±18	36.9±6.7

пузырьков в основной массе, отсутствием санидина и кварца, средним содержанием SiO_2 76.3 мас.% и срастаниями плагиоклаза, амфибола, пироксена и биотита. Плагиоклаз четвертого типа пемз характеризуется плавной зональностью и высоким содержанием

анортитового компонента. Также эти четыре типа пемз различаются концентрациями Ba, Sr и Y (Табл. 2). Геохимические особенности пемз коррелируют с содержанием кварца и биотита. Извержение началось с опустошения резервуара, соответствующего YtB пемзам, что спровоцировало опустошение резервуаров YtA, YtC, YtD [Naen et al., 2023]. Такая модель коррелирует с моделью, построенной на основании изучения стекол тефр дистальных отложений [Pearce et al., 2020].

В дистальных продуктах извержения YTT различают пять популяций стекол (Табл. 2), различающихся по Ba/Y, Sr/Y и Ba/Sr отношениям. Различия в составе стекол плохо видны при изучении проксимальных отложений, однако хорошо различимы при анализе стекол тефры дистальных отложений. Небольшой резервуар наиболее высоко-Ba стабилизировался на глубине около 6 км, с его опустошения началось извержение YTT, сформировавшее нижние прослойки игнимбритов пирокластической толщи. Далее в течение извержения магматические очаги опустошались от более глубоких к приповерхностным, так что в последней стадии извержения преобладал наиболее низко-Ba материал из наиболее крупного магматического очага, располагавшегося на глубине около 3.8 км [Pearce et al., 2020]. Вместе с тем есть работы, где не отмечается разница составов стекол дистальных отложений, а, следовательно, не предполагается наличие нескольких очагов [Srivastava et al., 2021]. Оценка глубины для наиболее крупного магматического резервуара соответствует аналогичным оценкам для кальдеры Йеллоустоун [Swallow et al., 2018], вулканической зоны Таупо [Bégué et al., 2014; Gualda et al., 2019], Бишоп тафф [Wallace et al., 1999; Gualda and Ghiorso, 2013], и Пич Спринг тафф [Ramukcu et al., 2015].

Также о наличии нескольких обособленных магматических резервуаров в системе YUT можно судить и по дискретному составу стекол трех популяций расплавных включений в кварце. Отсутствие включений переходного состава говорит о существовании пространственно разрозненных зон скопления магматического расплава, в которых происходила кристаллизация кварца, в пределах более крупной магматической системы [Tierney, Reid, 2021].

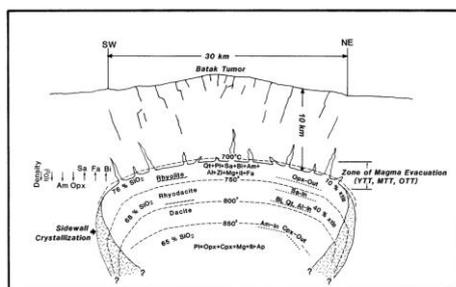


Fig. 18. Schematic summary of physical conditions within the magma chambers that created the Toba tuffs. Qtz, quartz; Pl, plagioclase; Sa, sanidine; Bt, biotite; Am, amphibole; Al, allanite; Zr, zircon; Mg, magnetite; B, barite; Fa, fayalite; Ap, apatite; Opx, orthopyroxene; Cpx, clinopyroxene; stn, staurolite.

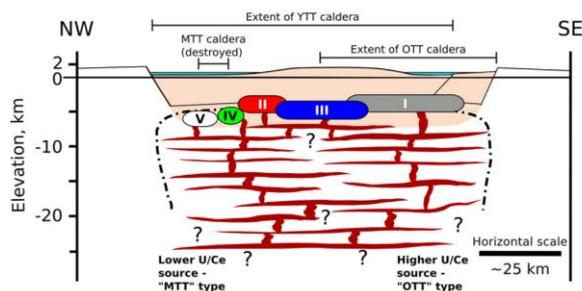


Рис. 3а Схематическое изображение положения и условий магматической камеры Тобы по работе [Chesner, 1998].

Рис. 3б Схематическое изображение положения и условий магматической камеры Тобы по работе [Pearce et al., 2019]

Рис. 3 Эволюция представлений и строения магматической системы вулкана Тоба.

На примере подробного рассмотрения пирокластических отложений Тобы хорошо видно, что различные толщи могут быть разделены не только по стратиграфическим признаками, но и по

- 1) химическому и минеральному составу (НДТ и ОТТ, МТТ, YTT)
- 2) особенностям цвета отдельных минералов (ОТТ) и/или вариации их химического состава (МТТ)
- 3) в пределах одной пирокластической толщи может выделяться множество разновидностей пемз, соответствующих разным резервуарам (YTT)

Кварц – минерал, позволяющий проследить взаимоотношение и эволюцию расплавов в магматической системе ОТТ, МТТ и YTT, свидетельствуя о сложных генетических взаимоотношениях в системах ОТТ и YTT и относительно стабильной и простой картине в магматической системе МТТ.

Также пример изучения отложений Тобы является иллюстрацией эволюции представлений о строении его магматической системы (Рис 3): от единого расслоенного резервуара (Рис 3а) до множества мелких магматических камер (Рис 3б). Стоит отметить, что подобная эволюция представлений – от единого крупного расслоенного резервуара до множества более мелких магматических камер является не единичным случаем, такая же картина наблюдается в изучении магматической системы Вакамару (Таупо) [Brown et al., 1998; Harmon et al., 2024b], однако, есть и ряд систем, где рассматривается модель крупной расслоенной магматической камеры – Бишоп Тафф [Hildreth, Wilson, 2007], Йеллоустоун [Girard, Stix, 2010].

Полиморфы кремнезема

Кварц известен человечеству с древнейших времен. Такие его разновидности как горный хрусталь использовались в ритуалах посвящения, а также являлись артефактами, символизировавшими связь с загробным миром [Пропп, 2013]. Древнейшее из документированных названий кварца – κρύσταλλο или kristallos было записано Теофрастом 300-325 гг. до н.э. Слово κρύσταλλο состоит из двух корней κρούοσ и στέλλειν, означающих «ледяной холод» и «сжиматься» или «затвердевать» соответственно, отражает веру в то, что кварц представляет собой навсегда затвердевший лед, который больше не может растаять и превратиться в воду. Слово «querz» приписывается врачу Ульриху Рюляйну фон Кальбе из Фрауберга, Германии и впервые встречается в печатном издании 1505 года. Агрикола также использует слово «querze» [Agricola, 1530]. Томкейфф в своей работе 1941 года предполагает, что саксонские горняки называли поперечные основным жилам прожилки и мелкие жилы – querklüfte. В горах Erzgebirge серебряная руда часто встречалась в таких мелких поперечных прожилках и называлась Querklufertz. Это название из-за своей громоздкости постепенно сократилось до quarz на немецком языке, quarzum на латыни и quartz на английском. В пользу этой версии говорит то, что слово «quarz» в поздней литературе встречается преимущественно в контексте саксонского рудного поля. Постепенно термин кварц получает широкое распространение. В 1669 году Никола Стенон, формулируя закон постоянства углов, приводит в качестве иллюстраций кристаллы кварца, подписывая их «cristallus» и «crystallus montium». Уже во второй половине 18 века кварц становится названием минерала, а слово кристалл означает тело с углами или то, что ранее обозначалось термином «corpus angulatum».

Кварц является минералом группы кремнезема с формулой SiO_2 . Он обладает каркасной структурой, в которой кремнекислородные тетраэдры соединяются между собой вершинными кислородами, образуя каркас. Структура кварца была расшифрована Брэггом и Гиббсом в 1925 году [Heaney, 1994]. Также структура кварца может быть представлена как цепочки из тетраэдров, которые расположены параллельно оси c. Соответственно, спирали могут закручиваться по часовой стрелке и против часовой стрелки, благодаря чему образуются правые и левые кристаллы кварца соответственно. Кварц обладает достаточно плотной структурой, поэтому возможность изоморфизма крайне ограничена. Существует две полиморфные модификации кварца – гексагональная (β-кварц) и тригональная (α-кварц) [Bragg, Gibbs, 1925]. Кварц может

содержать в качестве элементов-микропримесей ряд элементов: Li, Al, Na, K, P, Ti, Fe, Ge, а также Ba, Be, Cr, Mg, Pb, Rb, Sr, Th, Ti и U которые могут надежно определяться SIMS и ICP-MS [Flem et al., 2002; Mueller et al., 2003].

Высокотемпературными модификациями кремнезема являются тридимит и кристобалит. Тридимит был впервые описан в 1868 году [Vom Rath, 1868]. Назван тридимитом от греч. «Tridymos» - триплет, из-за широко распространенного двойникования. Кристобалит впервые описан в 1887 году [Vom Rath, 1887]. Назван по местности, в которой был обнаружен - Cerro San Cristóbal, Pachuca Municipality, Hidalgo, Mexico. Структуры этих минералов менее плотные, нежели кварца, так что изоморфизм типа $Al^{3+} + Me^{1+} \leftrightarrow Si^{4+}$, где Me-щелочной металл чаще встречается в структуре тридимита и кристобалита [Seifert-Kraus, Schneider, 1984].

Тридимит встречается в виде пластинчатых кристаллов в полостях вулканических пород, редко в виде вкрапленников в кислых вулканических породах или же в контактовой зоне роговиков. Известно, что тридимит встречается в семи поли типах. Наиболее распространены две полиморфные модификации: гексагональная (β -тридимит) и ромбическая (α -тридимит) [Wennemer, Thompson, 1984]. α -тридимит устойчив ниже 100 °C. Также существуют орторомбический, моноклинный и гексагональный поли типы стабильные при более высоких температурах. β -тридимит стабилен при температурах выше 870 °C. При температуре выше 1470 °C он переходит в β -кристобалит. Тридимит редко образуется из чистого β -кварца, так как приобретает стабильность в присутствии щелочных металлов. В случае отсутствия подобных примесей β -кварц переходит сразу в кристобалит при 1050 °C без образования тридимита [Deer et al., 1994]. Структура β -тридимита была впервые определена в работе [Gibbs, 1926] на образце, который получился в результате нагревания α -тридимита. Его структуру можно представить, как слои шестичленных колец, сложенных кремнекислородными тетраэдрами. Основания тетраэдров в каждом слое лежат в одной плоскости, в то время как вершины попеременно направлены в разные стороны. Этими вершинами слои связаны друг с другом. β -тридимит изоструктурен каркасу нефелина. Крупные залежи тридимита обнаружены на Марсе, но их генезис неясен [Morris et al., 2016].

Кристобалит стабилен при температуре выше температуры 1470 °C и до температуры плавления 1705 °C при атмосферном давлении. Метастабильно может сохраняться и

образовываться при более низких температурах, формируя кристаллы в полостях кислых вулканитов или сферолиты в обсидиане. Существует две полиморфные разновидности кристобалита – кубическая (β -кристобалит) и тетрагональная (α -кристобалит). Высокий (β -кристобалит) относится к пространственной группе P213 с 8 единицами SiO_2 в элементарной ячейке и подобен структуре карнегиита [Barth, Posnjak, 1932]. Кубический кристобалит стабилен при температурах выше 1470 °С. Кристаллы кристобалита в вулканических породах, имеющие кубический габитус являются псевдоморфозами тетрагонального кристобалита по кубическому. Низкий кристобалит (α -кристобалит) относится к пространственной группе P4121 [Dollase, 1965].

Также существуют высокобарные полиморфы кремнезема такие коэсит [Coes, 1953], стишовит [Стишов, Попова, 1961], структура типа CaCl_2 [Akaogi, 2007] и сайфертит [El Goresy et al. 2008], однако они не встречаются в вулканических породах, поэтому мы ограничимся их упоминанием.

Поля стабильности кварца, тридимита и кристобалита

Ранние экспериментальные работы проводились в простых системах $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Bowen, Greig, 1924], $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ [Kracek et al., 1928; Kracek et al., 1937], $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Schaier, Bowen, 1955] и $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Schaier, Bowen, 1956]. Продукты 106 проведенных при атмосферном давлении экспериментов содержали кварц и стекло, что позволяет оконтурить поля кристаллизации кремнезема в трехкомпонентных системах $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Рис. 4). Поле кристаллизации кремнезема в тройных системах $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ограничено котектической линией с муллитом при увеличении содержания глинозема 6 мол. %. При температуре 1000-1100 °С эта линия приходит в точку перитектики и далее сменяется котектической линией кремнезема и полевого шпата. Эвтектическая точка в системе $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ определяется совместной кристаллизацией кварца, калиевого полевого шпата и тетрасиликата калия ($\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$) при температуре (710±20 °С) [Schaier, Bowen, 1955]. В системе Na эвтектическая точка определяется совместной кристаллизацией кварца, альбита и дисиликата натрия при температуре (740±5 °С) [Schaier, Bowen, 1956].

Проведенные экспериментальные работы в тройных системах хорошо описывают процессы при изготовлении керамики, но не совсем пригодны для описания природных систем, потому что содержат фазы, которые нестабильны в природных системах.

В дальнейшем, экспериментальные системы были усложнены до 4-компонентных с включением магния, кальция и железа. Богатая кремнеземом часть системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ была изучена при атмосферном давлении в работе [Bailey, Shairer, 1966]. При этом, все железо было в окисленной форме и эвтектика кварц-акмит ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$)-дисиликат натрия была зафиксирована при температуре 760 ± 5 °C. Редер и Осборн

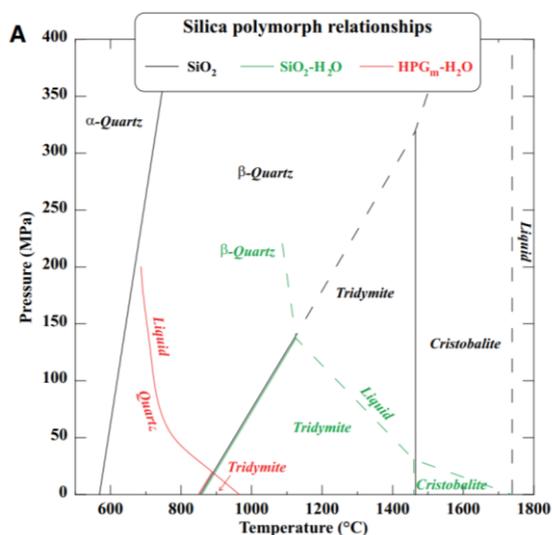


Рис. 4 Стабильность полиморфов кремнезема в простых системах. Положение ликвидусов различных фаз в координатах давление-температура для трех систем: чистый SiO_2 (черные сплошные и пунктирные линии; модифицировано из Heaney, 1994), $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (зеленые сплошные и пунктирные линии; изменено по Tuttle, Bowen, 1958) и гаплогранит- H_2O (красные сплошные и штриховые линии по Tuttle, Bowen, 1958 и Luth, 1976). Для систем $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и гаплогранит- H_2O рассматриваются только водонасыщенные условия [Martel et al., 2021].

[Roeder, Osborn, 1966] провели эксперименты с контролируемой фугитивностью кислорода в системе форстерит-анортит- $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и показали наличие перитектики с участием ортопироксена. Экспериментальные данные в системе без железа и щелочей $\text{Fo}-\text{Di}-\text{SiO}_2$ были суммированы в работе [Kushiro, 1972], а в системе с железом, но без щелочей и магния $\text{Di}-\text{Fe oxide}-\text{SiO}_2$ - в работе [Nafziger, 1970]. В последней зафиксирована эвтектика тридимита, фаялита и магнетита при 1173 °C.

Так как кремнезем является компонентом других силикатов, кварц и его полиморфы кристаллизуются только в условиях перенасыщения системы кремнеземом.

Кварц формируется не только в магматических горных породах, но также в метаморфических и осадочных. При высоких температуре и давлении кварц растворяется водным флюидом. При попадании подобных богатых кремнеземом растворов в более

холодные породы происходит переотложение кремнезема в виде кварца, часто в виде жил или прослоев [Bons, 2001; Wangen, Munz, 2004; Pati et al, 2007]. Кристаллы кварца растут из флюида при температурах от 150 до 600 °C [Mackenzie, Gees, 1971; Ries, Menckhoff, 2008]. Гидротермальный кварц имеет различные спектры катодолюминисценции, концентрации примесных элементов, а также распределение и составы включений, что может позволить судить о местности или даже конкретно

месторождении, откуда происходит образец [Götze, Möckel, 2012]. Идиоморфные кристаллы кварца, встречающиеся в толще метаморфических пород, крайне редки [Kenngott, 1854]. Также редки, но существуют хорошо оформленные кристаллы в осадочных породах (известняках, мергелях, эвапоритах), выросшие в процессе диагенеза [Rykart, 1984]. В осадочном кварце отмечается повышенное содержание Al и Fe, а также коровая характеристика распределения REE, что указывает на происхождение кварц-формирующих флюидов из кор выветривания и отсутствие влияния гидротермальных флюидов. Повышенные содержания Na, K, Mg, Ca и B могут указывать также на влияние соленых флюидов в формировании кварца [Götze, Möckel, 2012]. В магматических породах кварц кристаллизуется одним из последних, так что в plutonic породах идиоморфные кристаллы кварца практически не встречаются. В риолитах встречаются укороченные бипирамидальные кристаллы кварца. Обычно это псевдоморфозы α -кварца по β -кварцу, кристаллы обладают гексагональной симметрией [Flick and Weissenbach, 1978]. Для магматического кварца была показана зависимость увеличения интенсивности катодолюминисценции с увеличением концентрации титана [Wark et al. 2005; Jacamon, Larsen 2009].

Кварц как источник петрологической информации

Кварц, как источник петрологической информации начал использоваться не столь давно. В 90-х годах 20 века появились первые работы по изучению зональности кварца: Al [Ramseyer, Mullis, 1990], Al, Li и Na [Perny et al., 1992], Li [Hervig, Peacock, 1989], H [Rovetta et al., 1989], а также по применению катодолюминисцентной спектроскопии для изучения дефектов в структуре кварца [Kalceff, Phillips, 1995]. Зональность кварца как правило выделяется при помощи катодолюминисценции, далее производится измерение составов отдельных зон. Катодолюминисценция в кварце может быть вызвана рядом дефектов: нейтральной релаксированной кислородной вакансией, примесью Al^{3+} и/или Ti^{4+} , рекомбинацией автолокализованного экситона с центром E' в кварце, несколькими типами немостиковых кислородных дырочных центров, примеси Fe^{3+} и межузловым молекулярным кислородом [Stevens-Kalceff, 2009]. Катодолюминисценция в природных образцах кварца и халцедона также может быть связана с центрами (AlO_4/Li^+) или (TiO_4/Li^+) [Demars et al. 1996; Plötze and Wolf 1996], включениями катионов [Ramseyer et al. 1988; Ramseyer and Mullis 1990], электронными дефектами, связанными с кислородными вакансиями [Rink et al., 1993; Götze et al., 1999]. Существует корреляция

между вхождением Al, Li и OH, и отсутствие подобной корреляции для Na, K и Al. На вхождение в структуру кварца тех или иных примесных элементов влияют механизмы роста и структура поверхности растущих кристаллов кварца, влияние которых может меняться в зависимости от температуры, pH, а также химического состава среды, из которой растет кварц [Götze, Möckel, 2012; Jourdan et al., 2009].

Существует ЭПР-метод датирования кварца по парамагнитным центрам в α -кварце, учитывающий рекомбинационные процессы, происходящие с (AlO_4/h^+) парамагнитными центрами [Вяткин, 2007]. Также Wark и Watson в 2006 году разработали геотермометр, позволяющий определить температуру по вхождению титана в структуру кварца. Концентрация титана в метаморфическом и магматическом кварце варьирует от 1 до более, чем 100 ppm и поддается сравнительно легкому измерению. Авторы определяют погрешность температуры кристаллизации кварца, в случаях, когда порода уравнилась при $T > 500$ °C в ± 2 °C. Комбинация данных по нескольким методам исследования, таким как катодолюминесцентная микроскопия и спектроскопия, изучение ЭПР-центр и анализ микроэлементного состава могут характеризовать процесс кристаллизации кварца [Goetze et al. 2004, 2005; Peppard et al. 2001; Watt et al. 1997], а в некоторых случаях и месторождение [Götze, Möckel, 2012]. Результаты ни одного из перечисленных типов исследований в отдельности не могут дать однозначной характеристики процесса, в ходе которого кристаллизовался кварц. Однако, достаточно надежной интерпретационной способностью обладают катодолюминесцентные спектры и изображения [Seyedolali et al. 1997; Boggs et al. 2002; Richter et al. 2003; Bernet and Bassett 2005; Boggs and Krinsley 2006]. Кварц пегматитов отличается характерным набором дефектов структуры, однородным строением зерен и спектрами катодолюминесценции, в которых присутствуют эмиссионные полосы 505 нм (2.45 эВ) и 390 нм 3.18 эВ, но отсутствуют такие полосы как 450 нм = 2.75 эВ, 580 нм = 2.14 эВ, 650 нм = 1.91 эВ, характерные для магматического, метаморфического и гидротермального кварца [Götze et al., 2005]. Для кварца, сформировавшегося в осадочных породах, характерны коричневые цвета катодолюминесценции и однородность строения перекристаллизованных зерен, а также коровая метка распределения REE и повышенные концентрации таких элементов как Al и Fe, которые указывают на то, что источником флюида являются коры выветривания [Götze, Möckel, 2012]. Гидротермальный кварц демонстрирует широкую вариативность структур в катодолюминесцентных изображениях. Существует перечень наиболее часто

встречаемых структур катодолюминисценции в гидротермальном кварце: зоны идиоморфного роста с осциллирующей интенсивностью CL, халцедоновая, колиформная и сфероидальная структуры, мозаичная структура, темные полосы, структура типа паутины, округлые ядра с нарастающими

зонами, микробрекчированная структура, округлая или волнистая концентрическая

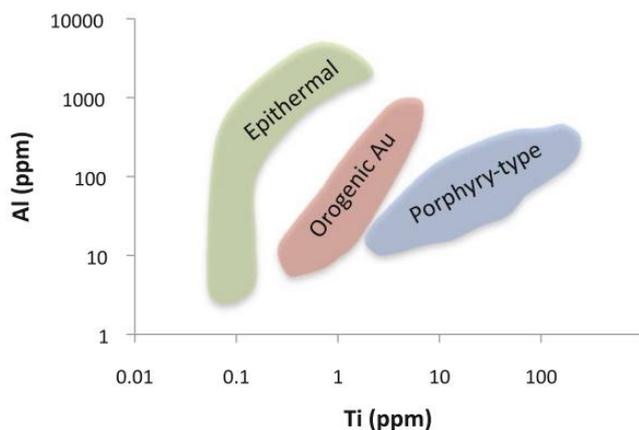


Рис. 5 Диаграмма концентрация Ti-концентрация Al в кварце для гидротермального кварца эпитермального, орогенно-золоторудного и порфирикового типов месторождений [Götze, Möckel, 2012].

поясность и однородная структура. Структура типа паутины является характерной для кварца порфириковых месторождений. В целом, для гидротермального кварца характерно повторное залечивание ранее раздробленных зерен кварца, мозаичность, пятнистость, а также другие сложные рисунки в структуре зерен. Что же касается концентраций примесных элементов, то существует корреляция между Al и Li и в меньшей степени между Al и Na, и K. Чем ниже температура образования кварца, тем более явно проявлена эта зависимость [Pegny et al., 1992]. По соотношению концентраций Ti и Al в гидротермальном кварце можно определить к какому: эпитермальному, орогенно-золоторудному или порфириковому типу относится месторождение (Рис. 5) [Götze, Möckel, 2012; Rusk, 2009]. Метаморфический кварц, на который не воздействовали флюиды, характеризуется низкими концентрациями примесных элементов и отсутствием ярко выраженной зональности на CL изображениях [Monecke et al., 2002], однако, концентрации примесных элементов как правило имеют широкую вариативность [Suttner, Leininger, 1972]. Магматический кварц характеризуется наличием расплавных включений, зональным строением зерен с четкими границами между зонами с ритмической интенсивностью катодолюминисценции, а также сравнительно высокими концентрациями Ti [Peppard et al., 2001; Watt et al., 1997]. Поскольку, как было сказано выше, интенсивность свечения в магматическом кварце положительно коррелирует с содержанием титана, а включение титана увеличивается с увеличением температуры кристаллизации кварца. Т.к. CL-

изображение позволяет увидеть зональность зерен кварца, то это помогает восстановить их термальную историю.

В некоторых случаях, когда исследуется мощная толща пирокластических пород, зональность кварца позволяет, помимо всего прочего, различить этапы формирования толщи [Peppard et al., 2001].

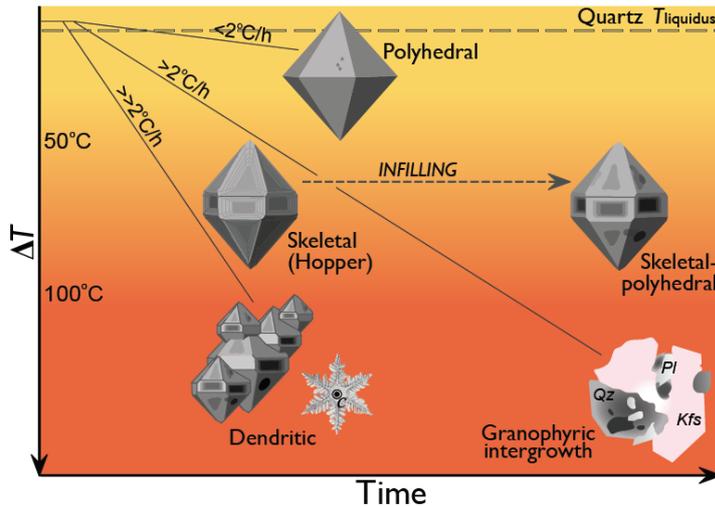


Рис. 6 Морфология кристаллов кварца в зависимости от степени переохлаждения и времени кристаллизации [Barbee et al., 2020] по работе [MacLellan, Trembath, 1991].

«размытие границ» позволяет создать временную модель существования кристалла [Seitz, 2018; Gualda, Sutton, 2016], также, как и возникновение формы обратной огранки у включений [Pamukcu, 2015]. Эти инструменты предполагают равновесие кристалла кварца с окружающим расплавом, однако, текстурные особенности зональности кварца могут трактоваться по-разному. Они могут возникать из-за растворения кварца, вызванного пополнением магматического резервуара, смешением, декомпрессией, выделением летучих (формирование заливов, обратной и усеченной зональности [Bachmann et al., 2002; Matthews et al., 2012], ускоренного роста зерен, или растворения с последующим зарастанием (расплавные включения [Roedder, 1979]), ассимиляции ксенокристаллов (яркие, зазубренные ядра кристаллов на CL-изображениях [Liu et al., 2006]), изменением температуры, давления или состава расплава (изменение состава, осцилляторная зональность [Wark et al., 2007; Thomas et al., 2010]), срастания кристаллов (кластеры кристаллов [Vance, 1969; Graeter et al., 2015]). Еще одна из возможных причин возникновения сложных видов зональности – чередование периодов быстрого роста, провоцирующие изменение состава граничного слоя и возникновение локального

Интенсивность

католюминисценции в магматическом кварце коррелирует с вхождением в структуру Ti. Концентрация титана в кварце может служить для оценки температуры и давления [Wark, Watson 2006; Thomas et al., 2010; Huang, Audétat, 2012]. Диффузия титана в кристаллах кварца и

неравновесия, и периодов медленного роста [Barbee et al., 2020]. Морфология кристаллов кварца также зависит от степени переохлаждения и времени роста, такие эксперименты были поставлены для гаплогранитной и гаплогранитнодиоритной систем при давлении 1 Кбар [MacLellan, Trembath, 1991]. Результат подобных экспериментов демонстрирует скелетный рост кристаллов и их срастание при высокой степени переохлаждения $\gg 2^\circ\text{C}/\text{час}$, срастание минералов гаплогранитной системы при охлаждении около $> 2^\circ\text{C}/\text{час}$, и формирование полиэдрических кристаллов при скорости охлаждения $< 2^\circ\text{C}/\text{час}$ (Рис. 6) [Barbee et al., 2020].

Включения в кварце заслуживают отдельного внимания, т.к. отражают состав минералообразующей среды. Включением называют объект, со всех сторон окруженный кристаллом минерала-хозяина и полностью изолированный им от других объектов. Наиболее распространенными являются флюидные включения в кварце, как первичные, так и вторичные, образовавшиеся при залечивании каких-либо дефектов [Леммлейн, 1973; Roedder, 1984; Leeder et al., 1987; Van den Kerkhof, Hein, 2001]. Главным компонентом флюидных включений является вода, также часто встречаются углекислый газ, метан, более тяжелые углеводороды и азот. В качестве дочерней фазы флюидных включений чаще всего встречается галит, реже – другие соли [Van den Kerkhof, Hein, 2001]. Расплавные включения встречаются в большом количестве в магматических и пегматитовых кварцах [Leeder et al., 1987; Frezzotti, 2001; Webster, 2006] и в целом гораздо реже, чем флюидные. Первоначально состав расплавных включений соответствует расплаву, из которого рос кварц. Включения в кварце пегматитов содержат повышенные концентрации F, Cl, B, P, Li, Cs, и Rb вплоть до нескольких весовых процентов [Thomas et al., 2006]. Твердофазные включения в магматическом кварце как правило представлены полевым шпатом, слюдой, рутилом, цирконом, апатитом, оксидами железа [Roedder 1984; Leeder et al., 1987]. В метаморфическом кварце характер твердофазных включений определяется условиями метаморфизма. Для низкоградного метаморфизма характерны включения хлорита, мусковита или амфибола. Для высокоградного метаморфизма – кианит, ставролит или гранат. В осадочном аутигенном кварце встречаются включения ангидрита, гипса, кальцита, солей и органического материала [Richter, 1971; Fruth, Blankenburg, 1992; Hursl, Niedermayr, 2003; Götze, Möckel, 2012]. Включения в кварце образуются в результате захвата из минералообразующей среды во время роста кристалла и при твердофазной миграции и перекристаллизации зерен. Включения игольчатых

кристаллов рутила в кварце формируются в результате процессов охлаждения и декомпрессии богатого Ti кварца [Adachi et al., 2010].

Расплавные включения

Включением в минерале называют объект, который полностью изолирован от внешней среды единым кристаллом минерала-хозяина [Плечов, 2014].

Одной из ключевых фигур в изучении включений в минералах является Г.Г. Леммлейн, разработавший одну из первых систематизаций включений в минералах, разделив их на первичные - захваченные при росте кристалла, вторичные, образованные после кристаллизации, и псевдвторичные, сформировавшиеся при частичном растворении и перекристаллизации [Леммлейн, 1951]. Эта классификация легла в основу подходов к изучению включений в минералах. Отдельное внимание Г.Г. Леммлейн уделял изучению газовой-жидких включений в кварце – описывая фазовый состав и определяя температуру гомогенизации, установив связь между составом флюидных включений и условий минералообразования [Леммлейн, 1949]. Кроме того, Г.Г. Леммлейн показал, что включения в кварце содержат информацию о давлении и температуре кристаллизации, составе минералообразующих растворов, а также постмагматических процессах [Леммлейн, 1946]. Морфологические наблюдения – такие как расположение включений в зернах кварца по зонам, позволили предположить связь процессов формирования включений с этапами роста кристаллов. Также ряд работ был посвящен исследованию процессов раскристаллизации стекловатых включений [Леммлейн, 1952]. Также важной фигурой в изучении включений в минералах в СССР является Н.П. Ермаков, значительно улучшивший термокамеры для гомогенизации включений и введший поправки на постзахватные изменения включений [Ермаков, 1979], разработавший методики интерпретации криометрических данных для природных систем [Ермаков, 1979], систематизировавший зависимость декрипитации от состава включений [Ермаков, 1979; Чуринов 1979] и разработавший методы оценки летучих компонентов (H₂O, CO₂, S) в магматических системах [Ермаков, 1979]. Многие из этих идей лежат в основе современных подходов к изучению включений в минералах.

Изучение включений в минералах в настоящее время развивается в ряде направлений:

- Выявление состава магматических расплавов и эволюции магматических систем [Смирнов и др., 2017], [Gualda et al., 2012]

- Изучение содержания и поведения летучих компонентов в магме [Wallace, Edmonds, 2011; Wallace, 2005]
- Изучение флюидного режима при метаморфизме [Crawford, Hollister, 1986; Hollister, Burruss, 1976; Touret, 1977]
- Определение температуры и давления процессов минералообразования [Rosenfeld, Chase, 1961; Roedder 1979]
- Выявление состава рудообразующих флюидов, условий переноса и концентрации рудных компонентов [Zhang et al., 2017; Wilkinson, 2001]

Поскольку кварц устойчив в широком диапазоне температур и давлений, а также является практически идеальным минералом-хозяином из-за отсутствия спайности и простого химического состава, включения в нем пригодны для изучения по каждому из вышеперечисленных направлений.

Для того, чтобы понять насколько информативным является включение, необходимо понять на каком этапе жизни кристалла минерала-хозяина оно сформировалось. Существует деление включений по отношению времени их формирования ко времени кристаллизации минерала-хозяина на первичные и вторичные, которое предложил Н.Л. Боуэн [Bowen, 1928]. Также вопросом первичности и вторичности включений занимались А.В.Шубников (1935), Г.Г.Лемлейн (1973), Д.П.Григорьев (1948) и другие. В данной работе принимается, что первичные включения – это те, которые образовались во время роста той зоны, в которой они находятся. Вторичные включения образуются уже после формирования минерала-хозяина и не равновесны с минералом-хозяином или соответствующей зоной роста. Соотношение первичных и вторичных включений приведено на Рис. 7. Т.к. первичные включения несут информацию о процессе, в результате которого рос и кристаллизовался кристалл, то они представляют особый интерес.

Отнесение включения к категории первичных является отдельной нетривиальной задачей. Поскольку главным критерием первичности включения является его равновесность с минералом-хозяином, что практически невозможно установить исключительно по морфологии включения. Эдвином Реддером [Реддер, 1987] были предложены критерии первичности включений:

- Включение одиночно и занимает большой объем относительно объема кристалла ($> 1/10$).

- Включения многочисленны и приурочены к зонам роста кристалла.
- Включения являются результатом залечивания полостей резорбции.
- Включения локализуются в областях кристалла, имеющих пониженную плотность (например, в секторах структуры "песочных часов" титан-авгита).

Эти критерии, как видно из опыта работы, не описывают всех случаев, когда включения

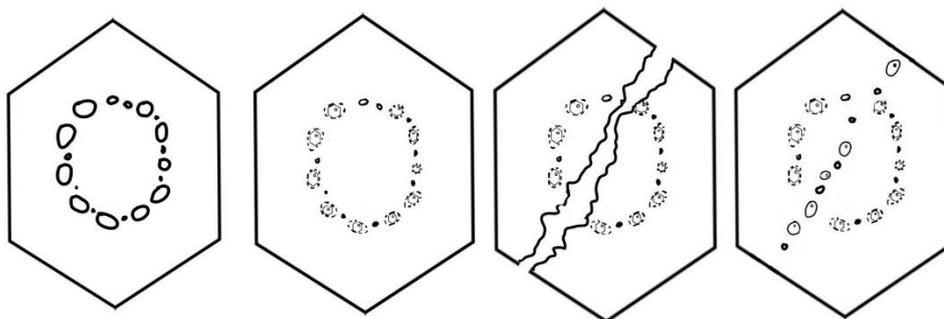


Рис. 7 Схема, демонстрирующая соотношение первичных и вторичных включений в кристалле.

могут быть первичными и не исключают возможной ошибки в определении первичности или вторичности включения. Таким образом, определение первичности включения – всегда индивидуальная задача. В нашей работе принято, что если нет видимых причин считать включение вторичным, то мы относим его к первичным. Однако, если процесс образования включения был неясен или же возникали сомнения относительно первичности включения – такие включения как первичные не рассматривались.

Первичные включения делятся по типу среды, которая была в них законсервирована на расплавные, твердофазные, флюидные и включения гетерофазного захвата. Последние представляют собой комбинированный захват нескольких фаз, например, газовой фазы и расплава или твердой фазы и расплава или же нескольких газовых фаз и т.п. [Плечов, 2014].

В кварце описаны все приведенные выше типы включений [Леммлейн, 1973; Anderson, 1991; Dunbar, Hervig 1992; Gualda et al., 2012; Pamukcu et al., 2015; Смирнов и др., 2017; Götze, Möckel, 2012]. Наибольшее внимание в этой работе уделяется первичным расплавным включениям, однако, прочие типы включений также рассматриваются.

Если обобщить всю приведенную выше информацию, то определение первичного расплавленного включения в кварце будет звучать следующим образом: первичное расплавленное включение в кварце – это включение гомофазного захвата со всех сторон ограниченное одним кристаллом кварца, представляющее собой участок расплава,

захваченный и законсервированный кристаллом в процессе роста.

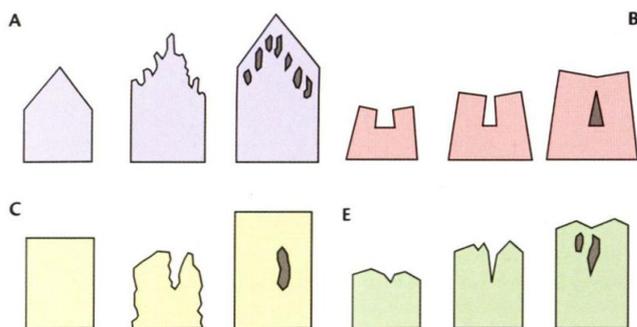


Рис. 8 Различные механизмы формирования первичных включений [по Roedder, 1984].

первичных включений разделены на 6 групп из которых на Рис. 8 приведены 4 механизма, которые можно действительно считать процессами захвата первичных расплавленных включений, соответствующих вышеприведенному определению. Первый механизм (А)– быстрый дендритный рост сменяется сплошным нарастанием. Начальная скорость роста кристалла позволяла формировать грани без дефектов, впоследствии скорость роста увеличилась и стали образовываться скелетные формы. После того как скорость роста снова замедляется формируется зона с расплавленными или флюидными включениями. Второй механизм (С) – частичное растворение ранее образованного кристалла, в результате чего возникают глубокие выемки и прочие дефекты, которые являются местами захвата включений. В частном случае данный механизм – это захват включений по зонам резорбции. Третий механизм (Е) – захват включений присубпараллельном росте кристаллов. Четвертый (В) – это крайне редко встречающийся механизм захвата включений между последовательными витками спиралей роста и на их центральных участках. Пятый механизм, приведенный в работе [Реддер, 1987] – возникновение трещины на поверхности кристалла, которая заживает и впоследствии трассируется включениями. По современным представлениям подобные включения следует отнести к вторичным, т.к. они не равновесны с той зоной минерала, в которой находятся. Шестой – газовая или твердая фаза, попавшая на поверхность кристалла, которая может быть захвачена в качестве самостоятельного включения, а может спровоцировать возникновение дефекта на

Механизмы захвата включений также весьма важны при изучении включений, т.к. их знание позволяет корректно интерпретировать результаты исследований.

В работе Эдвина Реддера [Реддер, 1987]

механизмы формирования

поверхности кристалла и последующее формирование включения гетерофазного захвата.

Расплавные включения, располагающиеся по зонам кристаллов, часто читаются наиболее информативными, т.к. они предполагаются первичными, а значит равновесными с той зоной минерала, в которой они находятся, а значит отражающими условия роста этой зоны. В работе [Базарова и др., 1975] выделяется несколько типов таких зон.

Включения на рисунке 9а образовались одновременно с зоной роста, в которой они

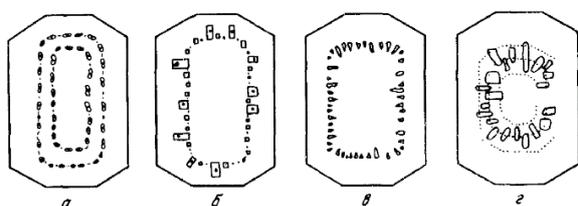


Рис. 9 Механизмы образования включений по зонам роста и зонам резорбции [Базарова и др., 1975].

расположены. Скорее всего такие зоны отражают изменение скорости роста кристалла. На рисунке 9б все включения начали формироваться одновременно, а консервировались они уже в разное время. На рисунке 9в представлена залеченная зона

резорбции. На рисунке 9г показано совмещение зоны резорбции и зоны роста. Включения каждой из данных зон также подходят для изучения.

Однако недостаточно просто найти первичное расплавное включение. Т.к. после захвата с такими включениями может происходить ряд изменений, которые влияют на то, какие методы исследования было бы грамотно к ним применять. Так после захвата включения при быстром остывании во включении может формироваться усадочный пузырек. После чего, в процессе медленного остывания может происходить переуравновешивание расплавного включения с минералом-хозяином из-за чего формируется форма обратной огранки или же кристаллизация минерала-хозяина на стенке включения из-за чего также образуется форма обратной огранки, а также изменяется состав захваченного расплава. Далее во включении начинают кристаллизоваться дочерние фазы, пока, наконец, включение полностью не раскристаллизовывается. В полностью раскристаллизованных расплавных включениях нет стекла, а сами они представляют собой полиминеральный агрегат с выдержанной пропорцией различных минералов. Первичные расплавные включения, которые содержат только стекло, наиболее удобны для изучения, т.к. полностью или частично раскристаллизованные включения требуют проведения экспериментов по гомогенизации с последующей закалкой, что особенно сложно

сделать в кислых системах. В то время как состав стекла первичных расплавных включений во многих случаях соответствует составу расплава, из которого рос кристалл. Однако при исследовании первичных расплавных включений в этом соответствии необходимо убеждаться в каждом отдельном случае. Состав стекловатого включения может быть обеднен компонентами минерала-хозяина, т.к. он кристаллизовался на стенке включения. Для минералов переменного состава существуют методы, позволяющие оценить количество минерала, закристаллизовавшегося на стенке включения [Danyushevsky et al., 2000; Lloyd et al., 2013; Rasmussen et al., 2018]. Также на состав захваченного расплава может влиять эффект граничного слоя. Граничный слой – это зона, примыкающая к грани какого-либо кристалла, из которой он черпает компоненты для роста, следовательно, расплав в этой зоне обеднен ими. А так как основной транспорт ионных кластеров в расплаве – это диффузия, то эта зона также является зональной и не соответствует по составу расплаву на удалении от кристалла. Ширина граничного слоя зависит от скорости диффузии компонентов в расплаве, а также от скорости роста кристалла [Плечов, 2014]. Эмпирические оценки ширины граничного слоя показывают, что в базальтовой системе максимальный размер такого слоя составляет 20 мкм, но обычно составляет менее 5 мкм, а в риолитовой может достигать 100 мкм [Трусов, Плечов, 2000]. Так как настолько крупные включения (порядка 100 мкм) редко встречаются, то в данной работе рассматривались наиболее крупные стекловатые включения из имеющихся, но не менее 20 мкм, что позволяет максимально избежать влияния эффекта граничного слоя. Аккуратная и внимательная интерпретация результатов исследований позволяет нивелировать влияние всех этих процессов, и реконструировать первоначальный состав расплава.

Объекты исследования

Кальдера Long Valley

Кальдера Лонг Валли находится на востоке Калифорнии на границе с Невадой. Вулканизм, связанный с формированием кальдеры Лонг Валли впервые начался около 3.6 млн лет с извержений трахибазальтов, трахиандезитов, последующим извержением комплекса Гласс Маунтэйн, кульминационным извержением Бишоп тафф и наиболее поздними экструзиями риолитов. Цепь моногенных кратеров Моно-Иньо северного простирания, протягивающаяся на 45 км от горы Маммоф через западный край кальдеры Лонг Валли до озера Моно, является более молодой по отношению к отложениям

кальдеры Лонг Валли и перекрывает их [Bailey et al., 1976]. Само извержение, сформировавшее толщу Бишоп Тафф длилось 6 дней и является одним из крупнейших извержений Четвертичного периода [Hildreth, Wilson, 2007]. Впервые толща Бишоп Тафф была описана в 1938 году [Gilbert, 1938], в этой же работе впервые было сделано предположение, что вышеупомянутая толща генетически связана с кальдерой Лонг Валли. Возраст толщи Бишоп тафф постоянно уточняется: 0.74 млн. лет [Izett, Naeser, 1976], 0.83 млн. лет [Reid, Coath, 2000], 0.76 млн. лет [Sarna-Wojcicki et al., 2000], 0.77 млн. лет [Crowley et al., 2007], 0.77 млн. лет [Zeeden et al., 2014] при помощи различных методов датирования. Оценки объема толщи Бишоп тафф колеблются от 170 км³ [Hildreth, 1979], что близко первым оценкам [Gilbert, 1938], до 500 км³, из которых 350 км³ находятся в пределах кальдеры [Bailey et al., 1976]. Стратиграфические взаимоотношения разностей пород в толще и их петрография

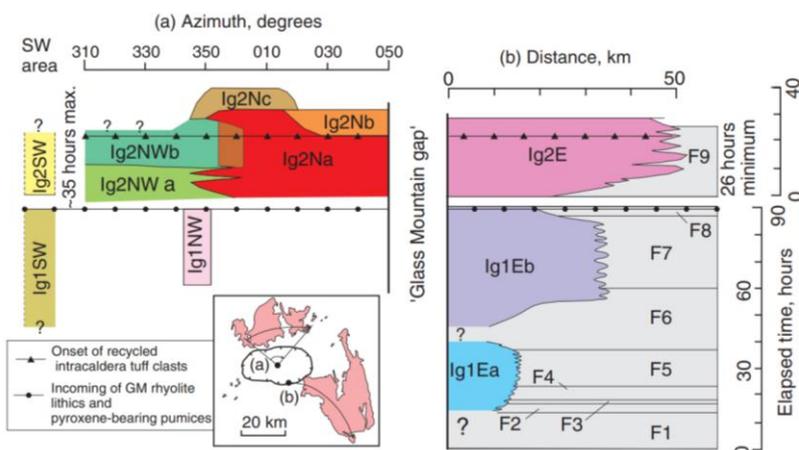


Рис. 10 Стратиграфия и взаимоотношения пирокластической толщи тефр и толщи игнимбритов и спеченных туфов.

Вертикальная шкала – составная шкала времени с интервалом между F8 и F9. (a) – гипотетический участок между 310° и 050°. Коричневая зона без подписи – область смещения между Ig2Na и Ig2NWb. (b) Отложения по дуге b, по горизонтали расстояние от начальной точки (Hildreth, Wilson, 2007).

представленные в основном тефрами, и отложения игнимбритов и спеченых туфов, как изначально считалось [Hildreth, Mahood, 1986] образовавшихся на следующем этапе извержения, однако в последствии были установлено, что эти две толщи формировались одновременно (Рис.10) [Wilson, Hildreth, 1997].

изучались в ряде работ [Sheridan, 1965; Hildreth, 1977, 1979; Wilson, Hildreth, 1997]. В разрезе пирокластических пород Бишоп тафф выделяют две принципиально различных толщи:

обширные пирокластические отложения в восточной части кальдеры, сформировавшиеся в результате извержения плининского типа,

Толща игнимбритов была подразделена на три пачки: 1) безпироксеновые породы с наименьшей оцененной температурой 723-737 °С, распространенные на юге-юго-востоке кальдеры 2) пироксен-содержащие пачки с более высокими магматическими температурами, также располагающиеся на юге-юго-востоке кальдеры, частично перекрываясь с пачкой 3) пироксен-содержащих пород с наивысшей оцененной магматической температурой, преимущественно распространенных на севере кальдеры. В толще пирокластических отложений, представленных тефрами, выделяют 9 слоев, отличающихся размером и типом обломков, которые отлагались без значительных промежутков во времени, за исключением 8 и 9 слоев (Рис.10) [Wilson, Hildreth, 1997]. Изучение CL –изображений зерен кварца показало, что кварц толщи, сложенной тефрой, и игнимбритов, расположенных на юге, отличается от игнимбритов поздней стадии извержения, расположенных преимущественно на севере, тем, что в кристаллокластах последнего читается широкая интенсивная и яркая внешняя зона. В целом, зональность зерен кварца ранних и промежуточных извержений совпадает с зональностью позднеизверженного кварца [Peppard et al., 2001]. В расплавных включениях внешней зоны позднеизверженных кристаллокластов кварца были зафиксированы повышенные концентрации Ва и CO₂. В работе [Anderson et al., 2000] такие особенности объяснялись смешением магм или кристаллизационной дифференциацией. Температура кристаллизации кварца игнимбритовой толщи по при активности TiO₂ 0.6 оценивается в 720 -730 °С для центральной части зерен и 785 -795 °С для крайней наиболее яркой зоны [Wark et al., 2004], что соответствует оценкам по Fe-Ti оксидам 675 – 850 °С [Thomas, Watson, 2012]. В кварце Бишоп Тафф были описаны включения типа «песочные часы» и предложен способ, как с их помощью можно реконструировать динамику извержения. В целом их формирование связывают со ступенчатой декомпрессией [Anderson, 1991]. Что же касается в целом летучих компонентов во включениях: CO₂, H₂O, Cl, F, то их содержание изучалось для включений пирокластической толщи тефры и отложений наиболее высокотемпературного пирокластического потока Моно Лоуб. В стекле включений кварца пирокластической толщи обычно содержится больше H₂O (5-6 мас.%) по [Anderson et al., 1989] и (3.5-6 мас.%) по [Dunbar, Hervig 1992] и меньше CO₂ (<0.02 мас.%), чем в кварце игнимбритовой толщи: H₂O (3-5 мас.%) по [Anderson et al., 1989] и (2-4 мас.%) по [Dunbar, Hervig 1992] и CO₂ (>0.03 мас.%). Содержания Cl (700 ppm) и F (500 ppm) остаются более или менее постоянными по всей толще. Предполагается, что магма, сформировавшая толщу Бишоп Тафф перед извержением была газонасыщена, а

механизм возрастания количества H_2O и уменьшения CO_2 может объясняться 1) газонасыщенной кристаллизацией или тем, что 2) CO_2 может образовывать пузырьки и подниматься сквозь магму, дегидратируя ее основание. Также проводились эксперименты по гомогенизации расплавных включений в течение 20 часов, давлении 2 Кбар и температурах 800 и 900 °С. У ряда этих включений после такой гомогенизации сохраняются форма обратной огранки [Skirius et al., 1990]. Оценка давления в газонасыщенных условиях соответствует 1.6 Кбар для пирокластической толщи и 2.3 Кбар для потока Моно лоуб [Anderson et al., 1989]. Оценки времени существования магматического тела Лонг Валли составляют более 100 000 лет. Данные оценки основаны на профилях диффузии Ti в кристаллокластах кварца. Время пребывания кварца в магматической камере оценивается по кинетике формирования обратной огранки во включениях, по распределению размеров кристаллов кварца и полевого шпата и по термодинамическому и тепловому моделированию [Gualda et al., 2015]. Работа, основанная на трехмерной фазово-контрастной рентгеновской томографии включений в кварце, дает оценки менее 600 лет, что объясняется тем, что это время существования сравнительно нестабильных кристаллов кварца в верхней части магматического очага, в то время как более значительные оценки существования магматической камеры соответствуют более глубинным уровням камеры и другим более стабильным минералам [Ramukcu et al., 2015].

Паужетская кальдера

Паужетская структура имеет размер 27x18 км с вертикальным смещением около 1000 м [Erllich, 1986]. Она дополнительно осложнена более мелкой кальдерой - 76 км², в которой находится одноименное Курильское озеро, которое сформировалось 7600 – 7700 лет назад [Пономарёва, 2010]. Также на территории Паужетской кальдеры находятся экструзивновулканическое образование - Дикий гребень и большая часть Камбального хребта, являющегося резургентным поднятием [Рычагов, 1993].

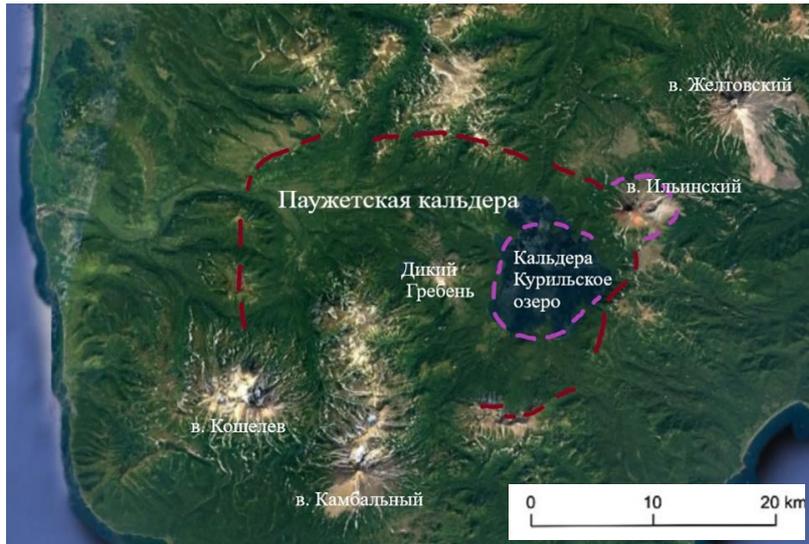


Рис. 11 Очертания Паужетской кальдеры и ближайшие вулканические центры на спутниковом снимке Google Earth Pro

структурой, которая отделяется от северных территорий тектоническими нарушениями, по которым проходят р. Вестник и р. Гольгино Рис. 11. И, как уже упоминалось ранее, находится на пересечении нескольких тектонически активных зон регионального масштаба: Кошелевско-Курильский разлом широтного простираия и Тигильско-Курильским разломом субмеридионального простираия [Леонов, 1981]. На данной территории максимально сближаются западная и восточная цепи позднекайнозойского вулканизма, что создает предпосылки к формированию Паужетской кальдеры.

Изначально существовало и существует несколько мнений о связи образования Паужетской вулканотектонической структуры и Гольгинских игнимбригов. Первое, наиболее распространенное, указывает на их прямую связь, т.е. на то, что Гольгинские игнимбригы сформировались в результате эксплозивного извержения, являющегося ключевым в истории формирования Паужетской вулcano-тектонической депрессии [Шеймович, 1974; Мелекесцев и др., 1974; Erlich, 1986; Bindeman et al., 2010]. Второе, не самое популярное мнение, абсолютно никак не связывает образование Паужетской структуры и толщи игнимбригов [Кожемяка, Огородов, 1977]. В данном случае авторы находят, что центры извержения таких значительных масс пирокластического материала располагались вдоль главных разломных зон (таких как долина реки Паужетка), находящихся как в, так и за пределами Паужетской структуры. Однако, в работе С.Е. Апрелькова 1961, впервые описавшего гольгинские игнимбригы, высказана

Также в непосредственной близости находятся еще три вулкана позднеплейстоценового – голоценового возраста: Желтовский, Ильинский и Кошелева (Рис. 11). Данная территория расположена на южной оконечности полуострова и является обособленной

иная точка зрения. Он предполагает единовременное формирование толщи голыгинских игнимбритов и Паужетской кальдеры, однако не связывает их с каким-то одним пространственным источником, а допускает, что источников было множество, и что располагались они вдоль основных тектонических нарушений региона. Следует отметить, что определение возраста Паужесткой кальдеры, производят по Голыгинским игнимбрикам. Первые описания толщи Голыгинских игнимбритов принадлежат С.Е. Апрелькову (1961) и Е.Ф. Малееву (1961). С. Е. Апрельков в своей работе отмечает, что игнимбриты перекрыты более молодыми отложениями в долинах рек Паужетки и Хакыцина, а на юго-западе горизонт сильно эродирован, так что остаются только его фрагменты, в то время как в северной части структуры их мощность является максимальной. В краевом уступе платообразных Голыгинских гор была отмечена столбчатая отдельность. Мощность игнимбритов Голыгинского горизонта оценивается им от 70 до 200 м [Апрелков, 1961]. В более поздних работах автор указывает уже большую мощность - 300 м [Апрелков, 1971]. Толща описана как неоднородная, так что не все породы разреза подходят под петрографическое определение игнимбрита, но в отдельных разностях описаны фьямме. Е.Ф. Малеев, по всей видимости, описывает те же породы, но по понятной причине (публикация в том же сборнике, и даже более того, сразу следующей же статьей) не называет их Голыгинскими игнимбриками. Описываемый им разрез находится в 8 км на юго-восток от поселка Озерная, что соответствует одному из обнажений игнимбритов Голыгинского горизонта обозначенных на схеме геологического строения бассейна р. Озерной Апрельков С.Е., 1961 стр. 93 Рис.1. Мощность игнимбритов в этом обнажении составляет, по его словам, 80 м, и они также обладают столбчатой отдельностью. Также Е.Ф. Малеев отмечает наличие как фьямме, так и большого количества обломков фундамента вулкана и его постройки [Малеев, 1961]. Объем Голыгинских игнимбритов за пределами Паужетской кальдеры, составляет 100 км^3 , в то время как объем игнимбритов внутри кальдеры составил $200\text{-}300 \text{ км}^3$ по одним оценкам [Шеймович, 1979] и около 450 км^3 по другим [Bindeman et al, 2010]. При первичном описании игнимбритов Голыгинского горизонта их возраст был определен как верхнеплиоценовый по подстилающим породам [Апрелков, 1961] и споро-пыльцевому анализу перекрывающих пород [Малеев, 1961]. Первое определение абсолютного возраста пород по К-Аг методу (ВСЕГЕИ Л.К. Левский) дало цифру 0.25 ± 0.10 млн.л. [Кожемяка, Литасов, 1980]. Последние датировки плагиоклаза и цирконов игнимбритов голыгинского горизонта, соответствуют примерно 0.48 млн. л. по U-Pb и Ar-Ar методам анализа [Bindeman et al., 2010]. Эти данные

представляются наиболее точными не только в силу того, что получены они были не столь давно, но и из-за хорошей воспроизводимости полученного возраста при анализе разных зерен. Колебания отношений несовместимых элементов и изотопный состав неодима в спеченых туфвах голыгинских игнимбритов свидетельствует об увеличении доли магм мантийного источника и захвате ранее изверженного материала при подъеме магмы к поверхности, по мере удаления из системы наиболее эволюционировавших магм [Давыдова и др., 2022]. Включения в кварце Паужетской кальдеры ранее изучались автором в рамках бакалаврской и магистерской работ. Результаты были представлены на нескольких конференциях [Щеклеина и др., 2021а; Щеклеина и др., 2021б; Щеклеина и др., 2023].

Хангар

Вулкан Хангар – самый южный вулкан Срединного хребта на Камчатке. Абсолютная высота - 1967 м. Магматическая система вулкана Хангар находится в породах формаций Колпакова (гранат-амфибол-клинопироксеновые сланцы, гранат-плагиоклазовые мигматиты, кианитовые гнейсы), Лавинский (габбро, монзониты, кварцевые сиениты) и интрузий Крутогорова и Кола (тоналиты, граниты двуслюдяные) [Tarantin, Badredinov, 2014]. Впервые Хангар описан К.И. Богдановичем в 1899 году [Богданович, 1899]. Стратопостройка вулкана Хангар расположена в кальдере диаметром 12-16 км (Рис. 12) [Базанова, Певзнер, 2001]. Массив вулкана Хангар начал формироваться как минимум 7 млн. лет назад [Певзнер и др., 2017]. По датировкам внутрикальдерных игнимбритов считается, что они сформировались во время извержения, которое произошло 0.4 млн. лет назад [Bindeman et al., 2010]. В течение голоценового этапа активности вулкана выделяют два крупных извержения: 10000 л.н. и 6872 ^{14}C л.н. (в других публикациях [Cook et al., 2018] около 7900 л.н.) и третье, завершающее голоценовый этап активности, 6593 л.н. [Базанова, Певзнер, 2001]. За последние десять тысяч лет извергался не менее 10 раз, при этом последнее извержение было 400 лет назад



Рис. 12 Схематическое строение вулканического центра Хангар по Толстым и др., 2001

[Базанова, Певзнер, 2001]. В результате извержения 6872 л.н. [Базанова, Певзнер, 2001] или 7900 л.н. [Cook et al., 2018] было сформировано 2-3 км³ пирокластических потоков и минимум 10 км³ тефры [Базанова, Певзнер, 2001; Мелекесцев и др., 1996], общий объем пирокластического материала составил 14-16 км³ [Пономарёва, 2010], а также образовался вершинный кратер 2.1x2.8 км [Мелекесцев и др., 1996]. Сейчас в этом кратере находится озеро глубиной более 150 м, а на его дне расположен как минимум один экструзивный купол [Брайцева и др., 2001].

Пепел извержения, произошедшего 7900 года назад, является прекрасным маркирующим горизонтом для районов Северной, Центральной и Восточной Камчатки, ему присвоен индекс ХГ

[Braitseva et al., 1997]. Впервые об этом извержении упоминается в работе Марениной 1959 года. Это извержение было отнесено к отдельному типу катастрофических извержений [Мелекесцев и др., 1996], которые крайне похожи на кальдерообразующие по динамике, объему (1,5—15 км³), облику, набору фаций и составу, но не приводят к формированию кальдеры. К такому же типу отнесены извержения Ходуткинского маара и Бараньего амфитеатра. Ось пеплопада извержения Хангара 7900 лет назад была направлена на северо-восток (Рис. 13), а мощность выпавшего пепла в районе реки Озерной в 500 км от источника составила 2 см. В пепле описаны плагиоклазы двух генераций An 55–69 и An 22–42, неравновесный биотит, являющийся характерным для пепла ХГ, незначительное количество кристаллокластов амфибола и кварц.

В работе [Толстых и др., 2021] делается вывод, что тефра ХГ сформировалась в результате кристаллизации дацит-риодацитового высоко-умеренно калиевого расплава с содержанием воды около 5% и подверглась вторичному прогреву. Распределение REE схоже с таковым для вулкана Ичинский и является характерным для вулканов Срединного хребта. А некоторые акцессорные минералы были захвачены в результате

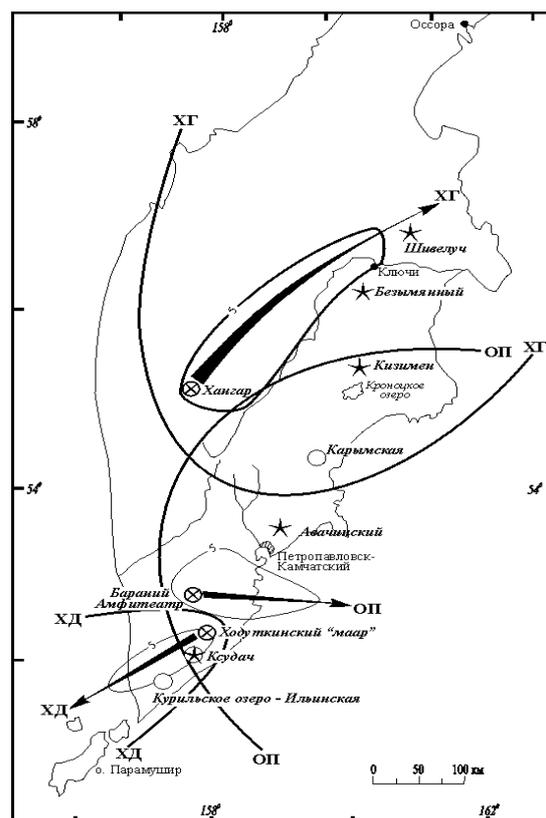


Рис. 13 Направления пеплопадов крупных субкальдерных извержений на Камчатке в голоцене: Хангар, Опала и Ходуткинский Маар [Брайцева и др., 2001]

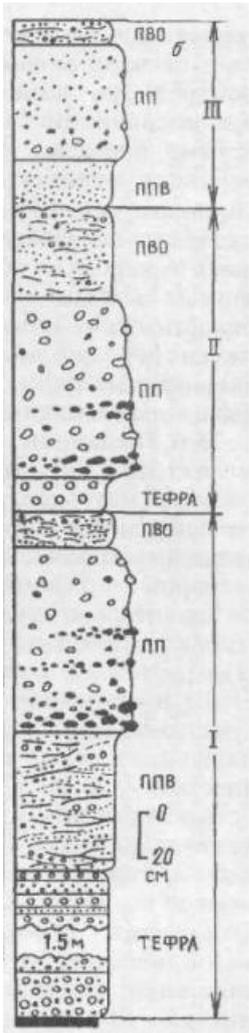


Рис. 14 Строение пирокластических потоков вулкана Хангар извержение 7900 л.н. по Мелекесцев и др., 1996

частичного плавления гранито-гнейсового купола [Толстых и др., 2020] на котором расположен вулкан [Кутыев и др., 1976].

При этом стоит отметить, что в пределах крупного извержения ХГ выделяют до трех отдельных извержений, отличающихся по составу стекол пирокластического материала. Выделяют популяции стекол МК1-КНГ, МК2-КНГ [Cook et al., 2018] и НК-КНГ [Portnyagin et al., 2020], содержащих 3.5, 3.15 и 4 мас.% K_2O соответственно. Такое детальное разделение не всегда возможно в силу погрешностей измерения, так что надежно выделяют два извержения: НК-КНГ и МК-КНГ (объединяющее в себе МК1-КНГ и МК2-КНГ). Материал этих двух извержений имеет разные области распространения, для НК-КНГ основная ось распространения материала направлена на северо-восток (ЕКНГ), а для МК-КНГ - на север (НКНГ). При этом ^{14}C датировки этих извержений дают перекрывающиеся значения [Zelenin et al., 2020]. А значит извержения ЕКНГ и НКНГ разделяют первые сотни лет. Также для обозначения извержений ЕКНГ и НКНГ используются обозначения ХГ7600 и ХГ7900 соответственно. Проксимальные отложения вулкана Хангар все еще остаются малоизученными. Опубликован единственный описанный разрез (Рис. 14), представленный тремя единицами пирокластических потоков [Мелекесцев и др., 1996], в пределах которого выделены разные текстурно-структурные особенности пемз. Большинство работ, посвященных изучению крупнейшего голоценового извержения вулкана Хангар 7900 л.н. не принимают во внимание данную стратификацию, которая, вероятно, указывает на сближенные во времени, но различные эруптивные события.

Эльбрус

Вулкан Эльбрус находится в пределах Средиземноморского пояса альпийской складчатости на границе России и Грузии в пределах Большого Кавказа. Эльбрус имеет две вершины – восточную (высота 5621 м), имеющую форму правильного усеченного конуса, и западную (высота 5642 м) в значительной мере более разрушенную. Эльбрус

занимает отдельное место в мифологии и верованиях Кавказских народов. Нам известны исследования, посвященные ему еще с середины 19 века [Абих, 1853]. Вулкан Эльбрус находится в восточной зоне северного склона Центрального сегмента Большого Кавказа по [Никишин и др., 2010]. Эльбрус образовался на самом позднем этапе формирования этого региона, который еще не завершился. С позднего миоцена и по настоящее время на в этой зоне происходит коллизионное столкновение Аравийской и Евразийской литосферных плит, что обуславливает довольно сложное с тектонической точки зрения строение региона, а также возможность вовлечения как мантийного, так и корового материала в процессах вулканизма. Эльбрус – это большой магматический массив, который был активен в голоцене, более того, есть свидетельства его активности в настоящее время [Лаверов и др., 2005]. Под Эльбрусом есть отрицательная гравитационная аномалия, которая рассматривается рядом исследователей как магматическая камера [Греков и др., 2005]. В районе Эльбруса также наблюдается изменение теплового поля, что свидетельствует о продолжающейся геотермальной активности пределах Эльбруса [Лиходеев, Михайленко, 2012]. Полноценное изучение сейсмичности, которая является одним из главных индикаторов активности вулкана, на Эльбрусе, судя по всему, не проводилось. Вулкан обладает довольно продолжительной историей развития, в которой выделяются периоды активации и периоды затишья (которые длились около 50 тыс. лет). Исследователи имеют различный взгляд на наличие в истории развития Эльбруса кальдерного этапа. Так, [Лебедев и др., 2010; Короновский, Демина, 2006] считают, что кальдерного этапа не было, а [Богатики и др., 1998; Газеев и др., 2004; Gurbanov et al., 2004], считают, что кальдерный этап в истории развития Эльбруса был. Выделяются разные временные этапы активизации вулкана. Например, [Лебедев и др., 2010] выделяют три фазы активности Эльбруса: среднелепистоценовую (225–170 тыс. лет), позднелепистоценовую (110–70 тыс. лет) и позднелепистоцен-голоценовую (менее 35 тыс. лет назад). Для лепистоцен-голоценовых пород, соответствующему третьему этапу активизации (менее 35 тыс. лет назад) выделяют 5 разных типов вкрапленников плагиоклаза. Кроме этого в породах лепистоцен – голоценового этапа присутствуют амфиболы, ортопироксены, клинопироксены и биотит. Основываясь на составах минералов были сделаны выводы о существовании 5 различных парагенезисов, которые хорошо описывают процесс существования в магматическом очаге и излияние на поверхность магм последней стадии активности Эльбруса. А процесс их формирования может объясняться использованием моделей смешения и декомпрессионного плавления. Так 1 тип

вкрапленников соответствует кристаллизации из андезитовой магмы с последующей кристаллизацией в гибридном расплаве, при попадании в очаг с риодацитовым расплавом, 2 тип – кристаллизация из риодацитового расплава и продолжение кристаллизации в гибридном расплаве, при поступлении 20-70% андезитового расплава, 3 тип – кристаллизация на этапе быстрого подъема гибридного расплава к поверхности, 4 этап – кристаллизация в близповерхностных условиях из дегазированного гибридного расплава, 5 тип – кристаллизация при излиянии гибридного расплава на поверхность [Газеев и др., 2004]. Породы среднеолейстоценового и позднеолейстоценового этапа относятся к высококалийному типу, в то время как породы позднеолейстоценоголоценового этапа представлены как породами высококалийного, так и умереннокалийного типа дацит-риодацитового состава. По своему составу породы Эльбруса отвечают гранитам S и I типов, при этом они образуют тренд от синколлизонных гранитоидов к гранитам вулканических дуг. Следует отметить, что в зависимости от возраста в породах Эльбруса практически не изменяется содержание большинства петрогенных оксидов, кроме SiO_2 и K_2O , а также большинства микроэлементов, кроме Rb. Магнезиальность лав вулкана Эльбрус лежит в диапазоне от 0.25 до 0.49 [Лебедев и др., 2010]. Породы Эльбруса относятся к магнезиальным гранитоидам [Frost et al., 2001] и по классификации гранитоидов лежат на границе групп постколлизонных гранитоидов и гранитоидов островных дуг [Frost et al., 2001]. И относятся преимущественно к кальциево-щелочной серии [Gubanov et al., 2004]. В породах Эльбруса наблюдается обратная корреляция отношений $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. При этом значения изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ коррелируют с возрастом, а отношения изотопов Pb – нет, что служит свидетельством вовлечения в процесс корового материала, содержащего полевые шпаты, как основной источник свинца [Лебедев и др., 2010]. Породы Эльбруса имеют такое же распределение микроэлементов, как и риодациты Тузлука и трахиандезиты Худеса и Таш-Тебе, а концентрации элементов промежуточные между риодацитами Тузлука и трахиандезитами Худеса и Таш-Тебе [Газеев и др., 2004]. В работе [Gubanov et al., 2004] рассчитано, что с омоложением пород увеличивается доля мантийного источника. Плейстоценоголоценовые породы вулкана Эльбрус кристаллизовались при давлении от 6 Кбар до поверхностных условий [Газеев и др., 2004], что соответствует глубине около 20 км. По геофизическим данным кровля магматической камеры находится на глубинах от 2.5 км ниже уровня моря [Likhodeev et al., 2017] до 1-8 км [Milyukov et al., 2019].

Глава 2. Методы исследования

Шлифы изготавливались в отделе пробоподготовки ГЕОХИ РАН, а шашки изготавливались на кафедре Петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ. Рентгенофлуоресцентный анализ четырех наименее измененных образцов спеченных туфов Паужетской кальдеры (VK19K-6-1, VK19K-6-2, VK19K-6-3 и VK19K-6-7) был проведен в ЦПК «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии А.П. Виноградова СО РАН на последовательном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Germany) по методике для навески 500 мг [Амосова и др., 2015]. Анализ состава минералов и стекол в шлифах и шашках был выполнен в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Анализ минералов и стекол был выполнен с помощью энерго-дисперсионного спектрометра X-Max^N (Oxford Instruments) с площадью кристалла 50 мм², установленном на сканирующем электронном микроскопе JEOL IT-500 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Анализ, включая независимое определение кислорода в стеклах, проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 0.7 нА. В качестве эталонов использовались стехиометричные синтетические соединения и природные силикаты [Jarosewich, 1980]. Определение содержания титана в кварце было проведено на микроанализаторе JEOL Superprobe JXA-8230 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе в 100 нА, одновременном накоплении на двух волновых спектрометрах с кристаллами LIFH и LIF; в качестве эталона использовался стехиометричный TiO₂ (стандарт JEOL O18). Содержание SiO₂ было задано равным 100%. Минералы в шлифах, а также стекла и дочерние фазы расплавных включений анализировались также на микрорамановском анализаторе Horiba XPlora с оптическим микроскопом Olympus. Для ориентировки в препарате использовался объектив 10х, для фокусировки лазера – 100х. Параметры всех анализов следующие: лазер зеленый (532 nm), фильтр – 100%, щель – 100, окно - 300, решетка – 1800Т, диапазон длин волн для кислых стекол 50-4000, время анализа 2х20 сек на каждый диапазон, рабочая температура детектора – -51°С. CL-изображения кварца были получены в центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик» и в институте физики Земли на приборе TESCAN MIRA LMS 4 поколения, а также в демонстрационном центре TESCAN г. Москвы на приборе VEGA3. Серия экспериментов с первичными расплавными включениями в кварце проводилась при атмосферном давлении в вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 120-300/17

(ГЕОХИ РАН). Фугитивность кислорода, соответствующая буферу NNO, контролировалась при помощи подачи в систему смеси газов CO₂ и H₂ (Крашенинников и др., 2017). Закалка производилась методом отстреливания платиновой ампулы с зернами кварца в сосуд с водой. Для эксперимента при температуре 1150 °С закалку проводили как в воду, так и в воздух.

Глава 3. Калибровка модели кварц-расплав

Изучение равновесия кварца и его высокотемпературных полиморфов с расплавом крайне важно для моделирования кристаллизации насыщенных кремнеземом магматических систем. Кроме этого, кварц является одним из наиболее удобных минералов для изучения расплавных включений, поскольку он обладает простым химическим составом, стабилен в широком диапазоне температур и давлений и характеризуется отсутствием спайности. Реконструкция состава расплава и условий становления очагов кальдерных извержений по расплавным включениям является крайне актуальной задачей [Goldstein, Reynolds, 1994; Lowenstern, Thompson, 1995; Sobolev, 1996; Anderson et al., 2000; Kent, 2008; Плечов, 2014; RoseKoga et al., 2021], но требует модели равновесия кварц–расплав для корректного решения. Первое численное описание равновесия кварц–расплав в многокомпонентной системе было сделано в классической работе [Nathan, VanKirk, 1978]. Калибровка полиномиального уравнения проводилась на экспериментальных данных в простых двойных и тройных системах. Эксперименты, вошедшие в выборку, проводились при атмосферном давлении, содержание воды в расплаве не учитывалось. Только в некоторых экспериментах контролировалась фугитивность кислорода. Системы с магнием и железом не содержали щелочей, а системы с щелочами не содержали магния и железа. Калибровка для кварца [Nathan, VanKirk, 1978] может быть описана следующим уравнением:

$$T = a_0 + a_1Al + a_2Ti + a_3Fe^{3+} + a_4Fe^{2+} + a_5Mg + a_6Ca + a_7Na + a_8K + a_9 \log_e P + a_{10} \sqrt{Al(Na + K)}$$

К настоящему моменту накоплен обширный набор экспериментов как в простых, так и в многокомпонентных системах в широком диапазоне давлений и температур, что позволяет значительно усовершенствовать модель, предложенную [Nathan, VanKirk, 1978], и сделать ее применимой для оценки температур кристаллизации кварца в реальных геологических объектах. Термодинамический подход к описанию равновесия кварц–расплав был реализован в программе MELTS [Ghiorso, Sack, 1995]. Он основан

на двенадцатикомпонентной модели силикатных расплавов, представленной в виде матрицы коэффициентов взаимодействия для активности компонентов. При помощи этой матрицы вычисляется активность каждого компонента в расплаве, в том числе и кремнезема. Для моделирования кристаллизации кислых расплавов была разработана отдельная версия программы Rhyolite-MELTS [Gualda et al., 2012], в которой применяется та же матрица, но внесены новые значения энтропии кристаллизации кварца и щелочных полевых шпатов, что дало значительные улучшения в предсказании положения котектики в зависимости от давления относительно исходной модели MELTS. Термодинамические параметры ($\Delta_f H$, S) минералов группы кремнезема (кварц, кристобалит, тридимит) имеют довольно близкие значения [Holland, Powell, 2011]. Построение термодинамической модели с участием различных фаз кремнезема лимитируется недоизученностью термодинамических параметров для этих фаз, особенно с учетом влияния давления. Поэтому построение моделей минерал–расплав в первом приближении может ограничиваться рассмотрением только одной фазы кремнезема, а определение кристаллизующейся фазы может быть рассмотрено на основе полей устойчивости каждой фазы.

Нами были суммированы данные по 235 экспериментам, в которых кристаллизовался кварц, приведен состав закалочного стекла, и имеются оценки содержания воды. Для этого использованы выборки из баз данных LEPR [Hirschmann et al., 2008] и MELT [Girnis, 2003], которые дополнены данными из свежих статей. Эксперименты отражают широкие диапазоны составов расплава и условий: содержание SiO_2 в расплаве лежит в диапазоне 42.5–100 мас.%, но для калибровки использован диапазон 63.1–100 мас.%. Давление варьирует от 1 атм до 3.5 ГПа, температура – от 640 до 1713 °C (температура плавления кристобалита в атмосферных условиях), а длительность экспериментов – от 0.5 до 936 часов. Калибровка модели равновесия кварц–расплав проводилась с допущением об аддитивности параметров, влияющих на температуру кристаллизации. Это допущение предполагает отсутствие влияния одних параметров на другие. В качестве второго допущения мы приняли, что влияние каждого независимого параметра на температуру кристаллизации имеет форму, близкую к линейной. Такие допущения позволяют использовать для описания псевдоликвидусной поверхности уравнение в форме многочлена, в котором каждый отдельный член отвечает за свой независимый параметр. В качестве независимых использованы семь параметров состава расплава (атомные доли Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na и K), дополнительный параметр структурного

состояния расплава $\sqrt{(Al \cdot (Na+K))}$ по [Nathan, VanKirk, 1978], параметр водонасыщенности системы по [Плечов, Геря, 1998] и параметр литостатического давления. Степень водонасыщенности системы соответствует доле содержания воды в расплаве относительно максимально возможной концентрации при соответствующих параметрах (давлении и температуре) и может принимать значения от 0 до 1. Максимальное содержание воды в расплаве соответствует водонасыщенным условиям, т.е. значение водонасыщенности равно 1. Оценка максимального содержания воды в расплаве производилась по модели [Newman, Lowenstern, 2002] для каждого эксперимента. Далее концентрация воды, измеренная в стекле продуктов эксперимента в мас.%, делилась на максимальную концентрацию воды в мас.% для данной системы при условиях эксперимента. Полученное значение принималось за степень водонасыщенности системы. В тех случаях, когда измеренная концентрация воды в продуктах эксперимента оказывалась больше, чем расчетное максимальное содержание воды в расплаве при параметрах эксперимента, степень водонасыщенности приравнивалась к 1. Калибровка модели проводилась в четыре последовательных этапа. На первом этапе подбирались коэффициенты для четырех параметров модели (Al , Na , K , $\sqrt{(Al \cdot (Na+K))}$). Для этого использовались эксперименты в синтетических системах, проведенные при атмосферном давлении в безводных условиях. На втором этапе в калибровке участвовали эксперименты, проведенные при различном давлении (до 3.5 ГПа) в безводных условиях. На третьем этапе мы определили влияние воды на температуру кристаллизации кремнезема с использованием экспериментов, проведенных в недосыщенных и насыщенных водой условиях. На четвертом, финальном, этапе мы использовали все экспериментальные данные и оценили влияние Ti , Fe , Mg и Ca на температуру кристаллизации кремнезема. Подбор коэффициентов проводился методом наименьших квадратов (минимизация суммы квадратов разницы экспериментальной и расчетной температуры для выборки).

Построение модели равновесия кварц-расплав

Простые системы при атмосферном давлении

Ранние экспериментальные работы, которые использовались для калибровки модели равновесия кремнезем–расплав в работе [Nathan, VanKirk, 1978], были сделаны в простых системах: $SiO_2 - Al_2O_3$ [Bowen, Greig, 1924], $K_2SiO_3 - SiO_2$ [Kracek et al., 1929; Kracek et al., 1937], $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ [Schairer, Bowen, 1955] и $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ [Schairer, Bowen, 1956]. Расплав в этих системах содержит только четыре главных

компонента – Si, Al, Na и K. Все эксперименты проводились в безводных условиях при атмосферном давлении. На рис. 15 показано, что модель [Nathan, VanKirk, 1978] относительно хорошо описывает экспериментальную выборку, которая имела на тот момент, но расчетная температура систематически занижена относительно температуры экспериментов. Среднее квадратичное отклонение для выборки экспериментов в простых системах составляет 182.4 °C. Мы провели калибровку коэффициентов, отражающих влияние Al, Na, K и структурного члена $\sqrt{(Al \cdot (Na+K))}$ по той же выборке экспериментальных данных [Kracek et al., 1929; 1937], [Schairer, Bowen, 1956], [Bowen, Greig, 1924] с добавлением температуры плавления для чистого кремнезема (1713 °C). Сравнение расчетной температуры с экспериментальной для повторной калибровки показано на рис. 16. Среднеквадратичное отклонение для использованной выборки уменьшилось до 48.4 °C. Сравнение полученных в данной работе коэффициентов с коэффициентами из [Nathan, VanKirk, 1978] показывает, что роль структурного члена была сильно переоценена, а эффект снижения температуры кристаллизации в полимеризованных системах может быть описан влиянием алюминия. Серые значки на рис. 15 и 16 соответствуют экспериментам, проведенным в более сложных системах, при высоком давлении и с водосодержащими расплавами. Псевдоликвидусная температура для систем сложного состава рассчитывалась с использованием коэффициентов для Ti, Fe, Mg и Ca, приведенных в работе [Nathan, VanKirk, 1978]. Эти коэффициенты не являются надежными, так как были оценены по единичным работам по химии стекла, и далее будут также скорректированы. Та часть экспериментов, расчетная температура которых существенно ниже измеренной (рис. 16), выполнена при высоком давлении, а та часть, для которой расчетная температура существенно завышена, соответствует экспериментам с водосодержащими расплавами.

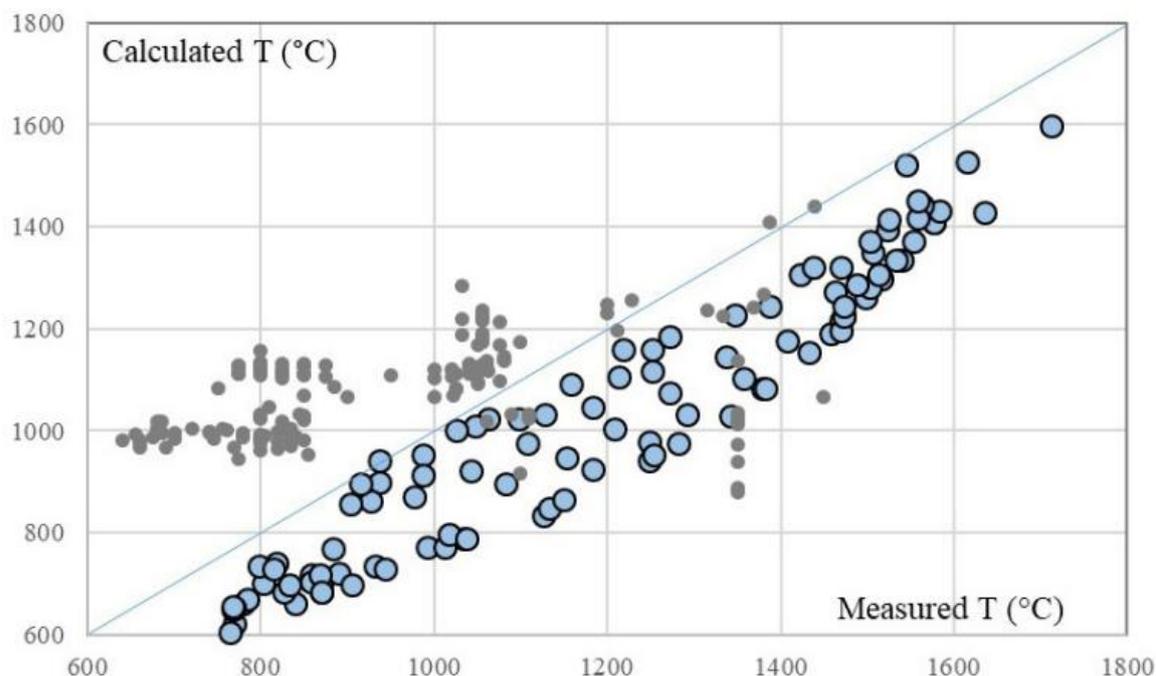


Рис. 15 График сравнения измеренных в эксперименте температур (T_{measured}) и рассчитанных ($T_{\text{calculated}}$) по модели равновесия кварц–расплав из работы [Nathan, VanKirk, 1978]. Синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки [Nathan, VanKirk, 1978]. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года. Голубая линия показывает отношение 1:1 расчетной температуры к температуре эксперимента.

Безводные системы при высоком давлении

Для оценки влияния литостатического давления на температуру кристаллизации кремнезема были выбраны эксперименты, проведенные при высоком давлении (1.0–3.5 ГПа), но в безводных условиях. В работе [Gaetani et al., 1998] в качестве стартового материала использован природный обсидиан риолитового состава, а в работе [Villiger et al., 2004] – стекла дацитового состава (63–65 мас.% SiO_2), отвечающие толеитовой (кварц-нормативной) серии. По причине относительно небольшого количества экспериментов (14) была выбрана линейная форма зависимости температуры кристаллизации кремнезема от давления (рис. 17). Полученный коэффициент (+197.4 °C/ГПа, или примерно 20 °C/кбар) существенно выше, чем оценки для плагиоклаза (около 10 °C/ГПа) и клинопироксена (около 100–120 °C/ГПа) [Ariskin, 1999]. Это означает, что при повышении давления поле кристаллизации кремнезема будет расширяться относительно полей кристаллизации других минералов, что согласуется с работами по кристаллизации гранитных расплавов [Ebadi, Johannes, 1991].

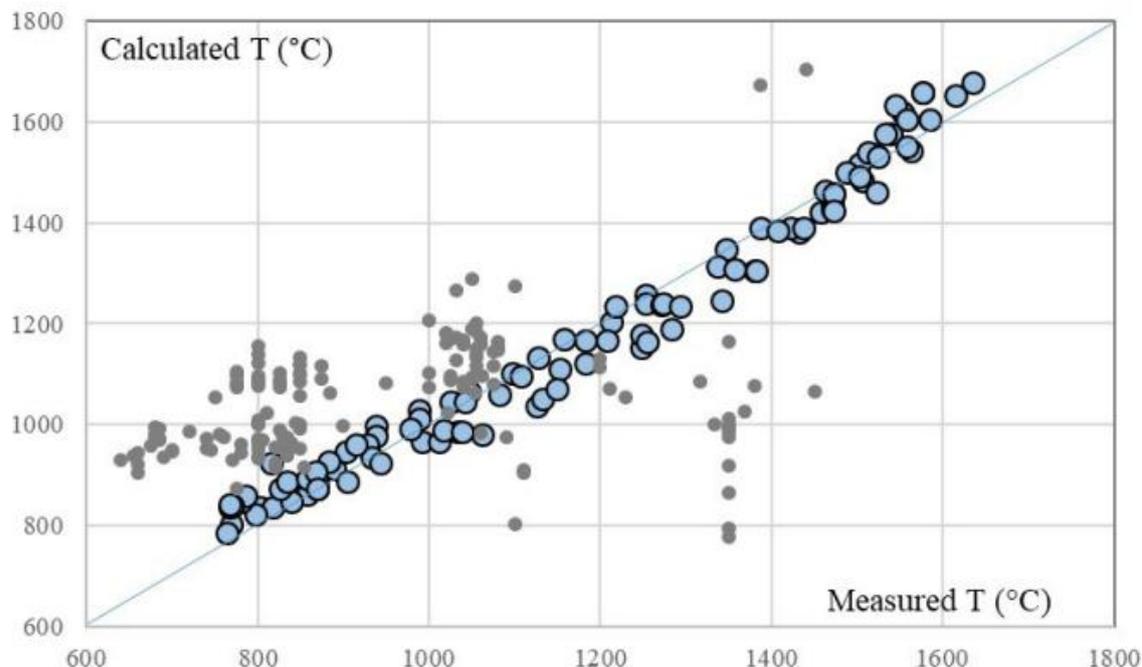


Рис. 16. График сравнения измеренных в эксперименте температур (T_{measured}) и рассчитанных ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц–расплав из работы [Nathan, VanKirk, 1978]. Синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки [Nathan, VanKirk, 1978]. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года.

Водосодержащие системы

Влияние растворенной в расплаве воды на температуру кристаллизации кремнезема оценивалось по экспериментам как в насыщенных, Рис. 16. График сравнения измеренных в эксперименте температур (T_{measured}) и рассчитанных ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц–расплав из работы [Nathan, VanKirk, 1978]. Синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки [Nathan, VanKirk, 1978]. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года, так и в недосыщенных водой условиях [Holtz et al., 1992; Martel, 2012; Martel et al., 2021]. В работе [Holtz et al., 1992] содержание воды ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) приводится как доля от ее предельной растворимости при заданной в эксперименте температуре, давлении и составе расплава, которая является мерой водонасыщенности системы [Плечов, Геря, 1998]. При этом предельная растворимость оценивалась по модели [Newman, Lowenstern, 2002]. Мы пересчитали все экспериментальные данные по методике [Holtz et al., 1992] и

использовали их для калибровки водонасыщенности расплава, которая для нашей выборки варьирует от 0.3 до 1 (водонасыщенная система). Физически водонасыщенность расплава прямо пропорциональна содержанию воды в расплаве или активности воды в сосуществующем с расплавом флюиде. Водонасыщенность могла бы соответствовать активности воды в идеальной системе. При расчете мы использовали полученную выше поправку на литостатическое давление в качестве независимого параметра. Для использованной экспериментальной выборки максимальное снижение температуры кристаллизации составило 342.7 °C для экспериментов в водонасыщенных условиях (с водонасыщенностью 1).

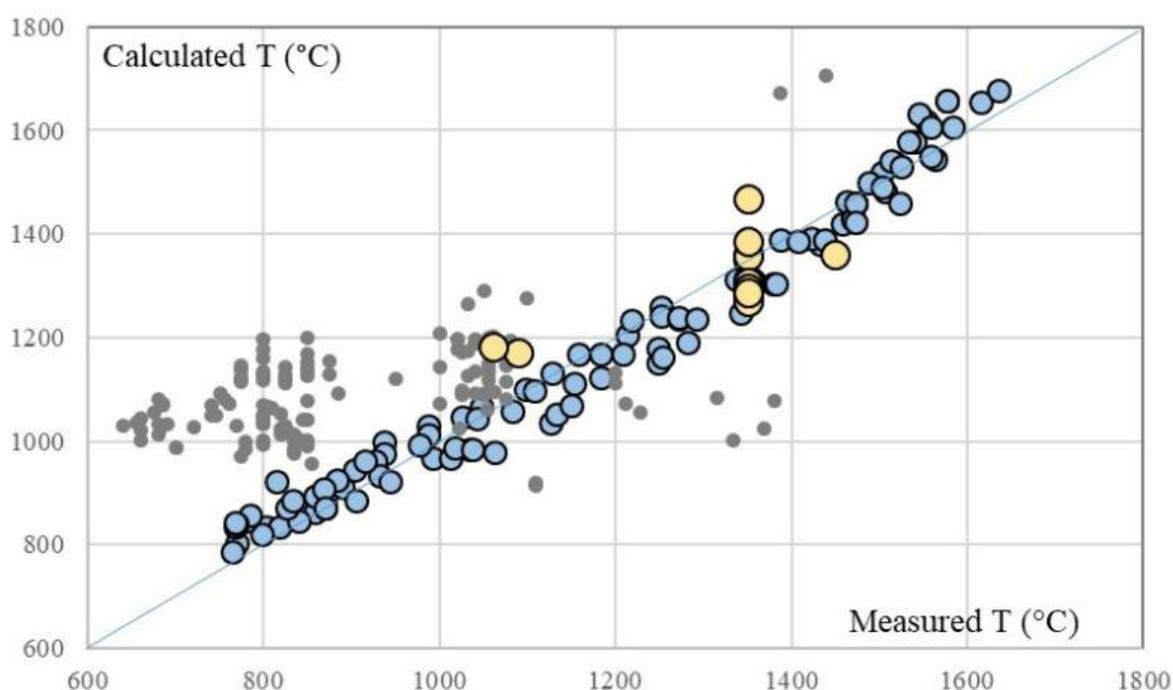


Рис. 17. График сравнения измеренных в эксперименте температур (T_{measured}) и рассчитанных ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц– расплав с учетом коэффициента, описывающего поведение системы при давлении выше 10 кбар (желтые значки). Синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки [Nathan, VanKirk, 1978]. Серые значки – эксперименты, выполненные после 1978 года.

На рис. 18 показано сравнение экспериментально измеренной и рассчитанной температуры для использованной выборки. Для двух экспериментов из работы [Martel et al., 2012] рассчитанная температура оказалась существенно ниже измеренной, что может быть связано с неопределенностями, возникающими при анализе содержания воды в стекле (например, неоднородность стекла) и оценке водонасыщенности. Ни в

одном из экспериментов разница между измеренной и расчетной температурой для сухих условий не была выше, чем полученный коэффициент $342.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, даже для экспериментов с содержанием воды более 13 мас.%, проведенных при 0.5 ГПа. По нашему мнению, использование водонасыщенности в качестве параметра уравнения более предпочтительно по сравнению с содержанием воды в расплаве.

Финальная форма уравнения и оценка погрешностей

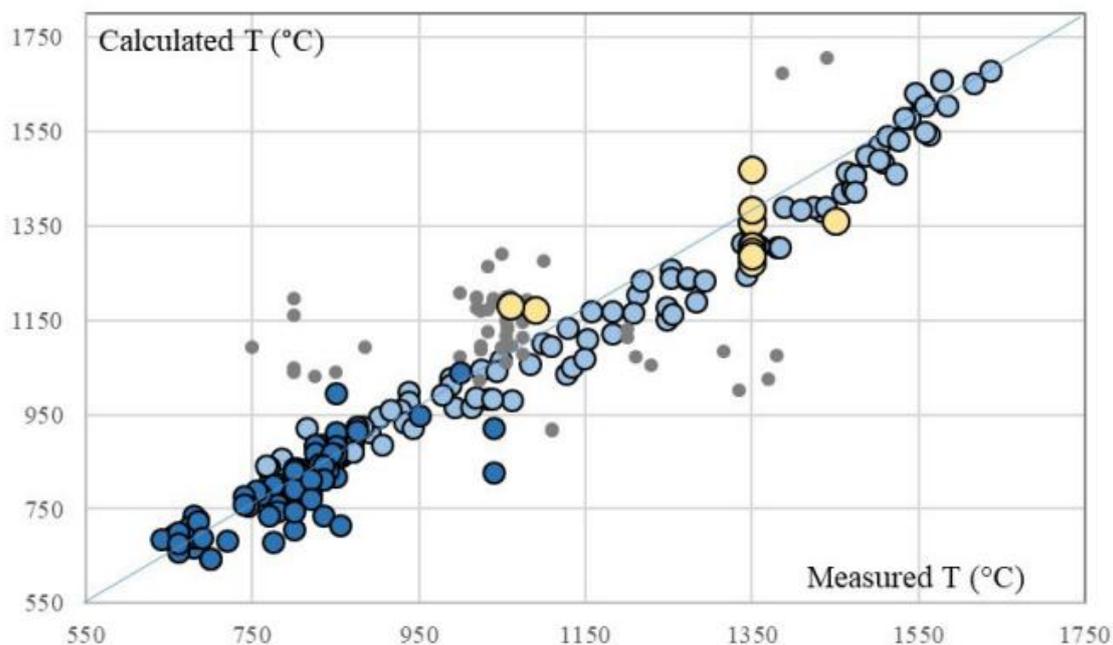


Рис. 18. График сравнения измеренной в эксперименте температуры (T_{measured}) и рассчитанной ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц–расплав с учетом коэффициента, описывающего поведение системы при добавлении воды. Светло-синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки [Nathan, VanKirk, 1978]. Темно-синие значки – эксперименты в водосодержащих системах. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года.

В предыдущих разделах было определено семь коэффициентов для уравнения псевдоликвидусной поверхности кремнезема (пять коэффициентов для состава, коэффициент для литостатического давления и коэффициент для водонасыщенности). На рис. 18 видно хорошее соответствие значений расчетной и экспериментальной температуры для простых синтетических систем и для природных риолитовых расплавов. Однако температура экспериментов, содержащих значительное количество дополнительных компонентов (Ti, Fe, Mg и Ca), существенно отличается от расчетной (рис. 18). Для оценки влияния этих компонентов мы использовали все эксперименты из

вышеописанных выборок, а также эксперименты из статей [Longhi, Boudreau, 1980; Longhi, 1987; Tollari et al., 2006; Veksler et al., 2007; Riker et al., 2015; Charlier et al., 2018; Rapp, Draper, 2018; Singletary, Grove, 2008]. Результаты калибровки показаны на рис.18. Полученные коэффициенты для Ti, Fe, Mg и Ca отрицательны, то есть эти компоненты снижают температуру кристаллизации кварца.

Среднеквадратичное отклонение для различных выборок по нашей модели

Как было описано выше, подгонка оптимального уравнения проходила в несколько этапов. На каждом этапе оценивалось значение среднеквадратичного отклонения рассчитанной температуры от измеренной в эксперименте. Калибровка семи коэффициентов для уравнения псевдоликвидусной поверхности кремнезема в сухих синтетических системах позволила снизить значение среднеквадратичного отклонения до 48.4 °C.

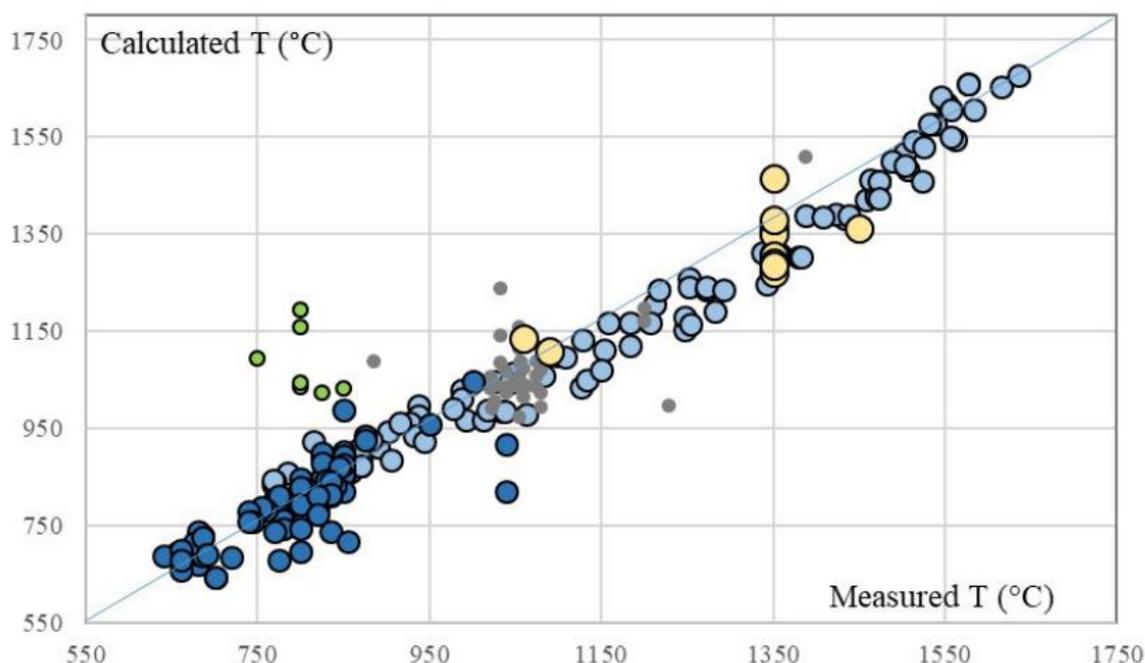


Рис. 19. График сравнения измеренной в эксперименте температуры (T_{measured}) и рассчитанной ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной в данной работе модели равновесия кварц–расплав. Светло-синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки в работе [Nathan, VanKirk, 1978]. Темно-синие значки – эксперименты в водосодержащих системах. Желтые значки – эксперименты в сухих системах при давлении выше 10 кбар. Зеленые значки – эксперименты с присутствием в системе фтора или хлора. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года.

Калибровка коэффициента, отвечающего за вклад литостатического давления, на основе высокобарических экспериментов в безводных условиях показала, что среднеквадратичное отклонение составляет 70.4 °С. Среднеквадратичное отклонение на этапе калибровки коэффициента, отвечающего за влияние воды, по экспериментам в водосодержащих системах составило 53.0 °С. На финальном этапе подгонки уравнения, который включал весь массив экспериментов (за исключением систем, содержащих такие компоненты, как F и Cl) и все 9 коэффициентов, значение среднеквадратичного отклонения составило 56.0 °С. Если включить в калибровку эксперименты, содержащие даже на уровне первых процентов хлор и фтор в составе системы, наблюдается значительное увеличение среднеквадратичного отклонения до 74.1 °С. Коэффициенты, полученные путем калибровки членов, отвечающих за основные катионы и полимеризацию расплава, позволяют достаточно точно рассчитать температуру кристаллизации кварца в сухих синтетических системах простого состава при атмосферном давлении. Сопоставление рисунков 1 и 2 наглядно показывает, что калибровка по четырем главным компонентам (Al, Na, K и структурный член $\sqrt{(Al \cdot (Na+K))}$) позволила сократить разницу между расчетной и экспериментальной температурой до 50 °С, что значительно лучше, чем результаты, полученные с использованием модели [Nathan, VanKirk, 1978]. При этом добавление в систему воды, увеличение давления или усложнение состава экспериментальной системы приводит к существенному увеличению разницы между расчетной и экспериментальной температурой кристаллизации кварца (рис. 17 и 18). Примененный в данной работе подход последовательной калибровки с добавлением членов уравнения, отвечающих за влияние литостатического давления и воды, а также членов, учитывающих концентрации Ti, Fe, Mg и Ca в системе, показал их аддитивность в полученном уравнении и позволил эффективно использовать нашу модель для сложных систем.

Для большинства экспериментов в многокомпонентных составах с широким диапазоном содержаний SiO₂ показана сходимость с расчетными значениями температур в пределах 50 °С (рис. 19). Особенно важно отметить, что хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных наблюдается в области температур от 600 до 1100 °С, которая является наиболее значимой для решения реальных петрологических и минералогических задач. Отдельную группу экспериментов (зеленые значки на рис. 19), для которых температуры оказались значительно ниже рассчитанных, составили системы с участием фтора и хлора, которые по аналогии с водой могут

эффективно понижать температуру [Evensen, London, 2002; Bolte et al., 2015]. Предложенная нами модель не включала в себя калибровку данных компонентов. Для дальнейшего решения этой проблемы необходимо дополнить выборку представительным количеством экспериментов с участием фтора и хлора и провести дополнительную калибровку, добавив в уравнение члены, ответственные за эти компоненты. Моделирование кристаллизации кислых магм большинство современных исследователей проводит в Rhyolite-MELTS [Gualda et al., 2012]. Существует несколько интерфейсов этой программы для операционных систем Mac OS и Linux, а также серверный вариант с интерфейсом, написанным в MS Excel [Gualda, Ghiorso, 2015]. Все эти интерфейсы позволяют дополнительно выбирать вариант калибровки (1.0.x, 1.1.x или 1.2.x) в зависимости от решаемой задачи. Мы попытались рассчитать псевдоликвидусную температуру для минералов группы кремнезема для использованной выборки экспериментов. Для этого мы удалили из расчета все минералы, кроме кварца, тридимита и кристобалита. Следуя рекомендациям в

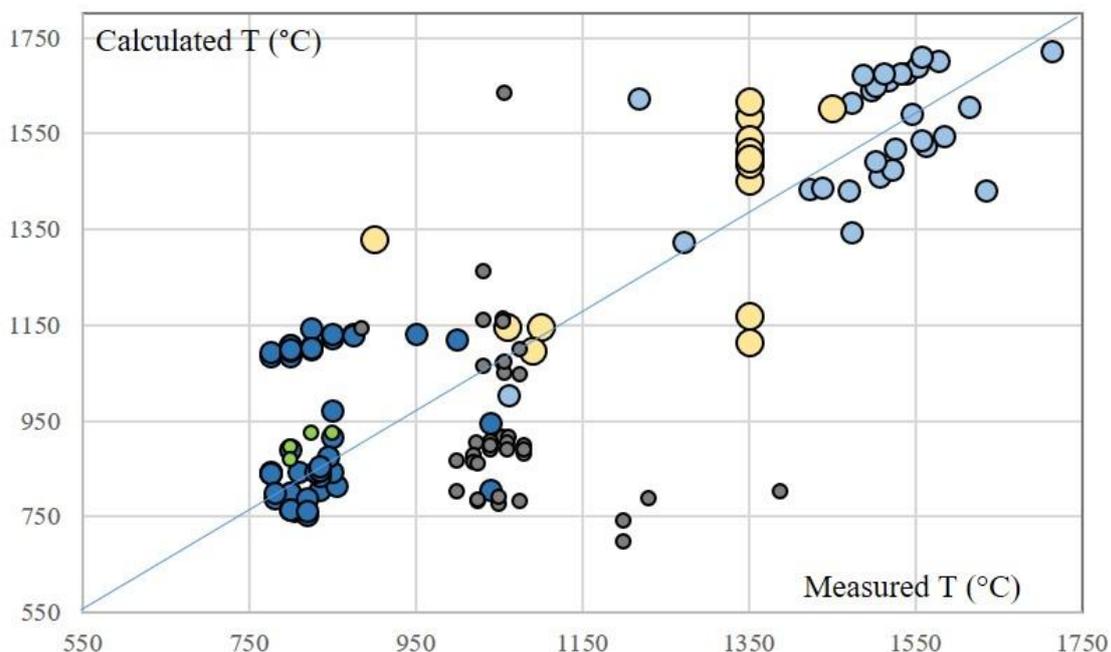


Рис. 20. График сравнения измеренной в эксперименте температуры (T_{measured}) и рассчитанной ($T_{\text{calculated}}$) в Rhyolite-MELTS [Gualda et al., 2012] [Gualda, Ghiorso, 2015]. Обозначения в соответствии с рис. 19.

интерфейсе, для сухих систем мы использовали модель Rhyolite-MELTS 1.0.x, а для водосодержащих – модель Rhyolite-MELTS 1.2.x. В качестве интерфейса использовались MS Excel интерфейс от 16 декабря 2020 года и Linux-версия программы

от 1 августа 2015 года, в которой можно получить более детальный отчет об ошибках при невозможности расчета. Применение Rhyolite-MELTS ограничено природными системами [Gualda et al., 2012]. Интересно, что это выражается в невозможности рассчитать псевдоликвидусную температуру для составов расплава, содержащих K_2O более 5–6 мас.% при низком содержании Al_2O_3 . Linux-версия программы для таких составов выдает ошибку об отрицательных значениях при расчете мольной доли алюминия (Liquid component Al_2O_3 has negative mole fraction). MS Excel интерфейс в некоторых случаях выдает сообщение о невозможности расчета (give up), а в некоторых - ошибку и случайное значение результирующей температуры. При этом температура рассчитывается без сообщений об ошибках для любых бескальциевых составов в синтетических системах. Для 23 экспериментов в водосодержащих системах Rhyolite-MELTS рассчитал явно завышенную температуру (более 4000 °C). MS Excel интерфейс не сообщает об ошибках при таких расчетах, а Linux-версия выдает предупреждение: The specified scale value is greater than the maximum scale value, но также рассчитывает температуру выше 4000 °C.

На рис. 20 показано сравнение рассчитанной с помощью Rhyolite-MELTS температуры с экспериментальной для оставшихся составов расплавов. Хорошо видно, что Rhyolite-MELTS удовлетворительно описывает только высокотемпературную часть экспериментальных данных в безводных системах при атмосферном давлении, но при этом среднеквадратичное отклонение – 129.4 °C существенно выше, чем в предлагаемой нами модели. Эффект давления в модели RhyoliteMELTS описывается с большой ошибкой (среднеквадратичное отклонение – 198 °C), а для водосодержащих расплавов расчетная температура хорошо соответствует экспериментальной только для половины экспериментов. При этом RhyoliteMELTS отлично предсказал температуру в хлор- и фтор-содержащих экспериментах. Сравнение рис. 19 и 20 показывает, что предложенная нами модель, несмотря на свою простоту, позволяет предсказывать температуру кристаллизации минералов группы кремнезема для широкого спектра составов расплава лучше, чем RhyoliteMELTS. Предлагаемый нами алгоритм расчета не содержит сложных итерационных циклов и должен рассчитывать температуру кристаллизации для любого заданного состава расплава. Таким образом, предложенная в данной работе модель показала себя как высокоэффективная и универсальная для оценки температуры кристаллизации кварца в очень широком диапазоне составов. Она лучше других существующих на данный момент моделей предсказывает температуру для сухих и

водосодержащих расплавов в широком диапазоне температур (670–1650 °С), давлений (0–3 ГПа) и содержаний воды (0–8 мас.%). Для расплавов, богатых хлором или фтором, предпочтительнее пользоваться Rhyolite-MELTS. Геометрически полученное уравнение почти соответствует плоскости в многомерном пространстве состава расплава, давления и водонасыщенности. Отклонение от плоскости может быть обусловлено единственным нелинейным членом уравнения $\sqrt{(Al \cdot (Na+K))}$, но эта нелинейность крайне мала. Максимальная поправка на температуру за счет этого нелинейного члена для нашей выборки составила всего 2.5 °С. Вследствие этого в диапазоне температуры 1100–1500 °С наша модель показывает систематическое занижение на 10–50 °С расчетной температуры по сравнению с экспериментальной, а при температуре выше 1600 °С возможно систематическое завышение расчетной температуры. При этом в наиболее значимом для петрологов и минералогов диапазоне температуры 650–1000 °С систематических отклонений не выявлено. Как видно из результатов, предлагаемая модель вполне применима к реальным природным объектам. Предлагаемая модель удовлетворительно описывает равновесие кварц–расплав в широком диапазоне температуры, давления и содержания воды. Преимуществом нашего метода является его экспрессность и простота в использовании.

Используя представительную выборку из 235 экспериментов, было откалибровано уравнение, описывающее равновесие кварца и расплава с учетом таких параметров системы, как: химический состав, водонасыщенность и литостатическое давление. Полученное уравнение имеет вид:

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 1863.34 - 3589.3 (Al) - 3444.7(ti) - 1320.2(Fe_{tot}) - 1177.9(Mg) \\ - 132.8(Ca) - 2589.1(Na) - 249.4(K) - 15.722\sqrt{Al(Na + K)} \\ - 342.7 \left(X_{H_2O} \right) + 197.5(P)$$

где Al, Ti, Fetot, Mg, Ca, Na, K – атомные доли катионов в расплаве, X_{H_2O} – водонасыщенность расплава при заданных температуре и давлении, P – давление в ГПа.

Оценки среднеквадратичного отклонения температур, полученных из данного уравнения и результатов экспериментов, составляют около 50 °С, что позволяет говорить о том, что наша модель удовлетворительно описывает равновесие кварц–расплав как в простых, так и в сложных природных системах в широком диапазоне давлений и температур. Отсутствие достаточного количества экспериментов с участием

фтора и хлора не позволило провести калибровку этих компонентов. Однако следует иметь в виду, что их присутствие в значительных концентрациях может понижать температуру кристаллизации кварца и приводить к ошибкам при оценке на основе предложенной модели.

Глава 4. Постзахватные изменения

В кварце вулканических пород часто сохраняются природно-закаленные стекловатые расплавные включения, которые не требуют сложных экспериментов для гомогенизации. Однако, состав стекла во включениях может отличаться от состава расплава в магматической камере за счет различных эффектов при формировании включения и процесса кристаллизации кварца на стенки включения после его консервации [Плечов, 2014]. Кроме этого, включения могут терять летучие компоненты, главным образом воду [Severs et al., 2007]. В субвулканических телах и палеовулканических толщах кроме вышеперечисленных факторов могут проявляться эффекты перехода кварца из высокотемпературной в низкотемпературную модификацию [Леммлейн, Клия, 1954], частичная раскристаллизация или девитрификация включений, миграция включений по зерну, а также постмагматические изменения породы, затрагивающие включения. Много методических работ проводились с расплавными включениями Bishop Tuff [Severs et al., 2007; Anderson et al., 2000, Gualda et al., 2012]. Модель поведения включений в кварце рассматривалась в [Student, 2002]. Включения в минералах особенно важны, т.к. это единственный метод, позволяющий напрямую оценить содержание флюидных компонентов в расплаве до извержения. Однако, флюидные компоненты наиболее подвижны из всех, что захватываются во включениях. И зачастую их потерю невозможно визуально оценить. Тем важнее понимать механизмы потери летучих включениями, а также морфологические изменения, которыми сопровождаются эти процессы. В работе Severs et al., 2007 была поставлена серия экспериментов целью которых было выяснить - как теряется вода из включений в результате нагревания в лаборатории, и как это можно отследить при помощи рамановской спектроскопии. Материалом для работы послужили расплавные включения в кварце ранней плинианской стадии извержения Бишоп Тафф. Условия проводившихся экспериментов - 1 Кбар 800 °С от 4 часов до 63 дней (4 часа, 12 часов, 24 часа, 2 дня, 3 дня, 7 дня, 28 дней, 54 дня и 63 дня). Оценки содержания воды в расплавных включениях в кварце давали от 4.8 до 6.5 мас% до проведения эксперимента. В результате исследования было установлено, что нагревание в течение менее 12 часов,

не приводит к потере воды, в то время как к 1512 часам теряется 75% воды. Через несколько сотен часов после начала эксперимента скорость потери воды снижается. В работе Severs et al., 2007 определение воды во включениях после эксперимента проводилось в два этапа – оценка содержания вода при помощи рамановской спектроскопии, вскрытие включение и повторная оценка содержания вода. Значительной разницы в полученных концентрациях не отмечалось. Исходя из расчетов, если во включении было около 5% воды, а потом оно потеряло 4% воды, то усадочный пузырек (если его так можно назвать), должен занимать 70% от объема включения, но эти расчеты не подтвердились экспериментально. Эмпирические данные показали, что пузырек занимал от 0.2 до 9.3% от объема расплавленного включения со средним 2.8%. Есть закономерность, что во включениях, которые удерживались при высокой температуре дольше усадочные пузырьки крупнее, но расчеты описывают эту закономерность неверно. Авторы указывают на то, что расчеты могли быть ошибочными, потому что они не закладывали наличие пузырька до начала эксперимента, а также могли быть разные потери, но фундаментальную причину столь значительной разницы назвать затруднительно. Потеря воды расплавленными включениями при повторном нагреве возможна по нескольким механизмам. Первый механизм протекает по схеме, в которой вода диффундирует: $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ [Severs et al., 2007], при этом водород диффундирует через кварц при температуре 450-500 °C [Mavrogenes, Bodnar, 1994], и OH^- группа делает это медленнее из-за своего молекулярного размера. Второй описанный механизм - диффузия целой молекулы воды. При этом OH^- группа диффундирует через структуру кварца медленнее, чем молекулярная вода [Farver, Yund, 1991].

Однако, при исследовании литературы не было обнаружено работ, посвященных морфологическим изменениям расплавленных включений, сопряженных с изменением их вещественного состава, при повторном нагреве. Т.к. мы располагали некоторым количеством пирокластического материала толщи Бишоп Тафф, который является классическим для проведения методических работ по расплавленным включениям в кварце, нами была предпринята серия экспериментов, нацеленных на описание изменений, происходящих с первичными стекловатыми расплавленными включениями толщи Бишоп Тафф при повторном нагреве [Щеклеина и др., 2025]. Первичная оценка пригодности включений для проведения наблюдений за застывающими изменениями при существенном перегреве проводится визуально – одно из важных условий, которое должно соблюдаться – визуальная герметичность включения – отсутствие трещин декрипитации, «хвостов», ореолов и пр.

Серия экспериментов была поставлена с первичными расплавленными включениями в кварце образца горизонта F9 толщи Бишоп тафф кальдеры Лонг Валли США при атмосферном давлении. Этот образец выбран для экспериментов, так как содержит большое количество хорошо охарактеризованных природно-закаленных полностью стекловатых расплавленных включений [Anderson et al., 2000; Wark et al., 2004; Thomas, Watson, 2012]. Популяция расплавленных включений однородна по составу, содержит 5-6 мас. % H_2O . Усадочный пузырек во включениях либо отсутствует, либо занимает менее 1% от объема включения. Целью экспериментов было создание условий, в которых включения могли бы частично разгерметизироваться и терять летучие компоненты, что может отражать процессы, происходящие в природе после консервации включений.

Все эксперименты проводились в платиновых ампулах при давлении 1 атм в вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 120-300/17 в ГЕОХИ РАН, длительность одного эксперимента составляла 24 часа, температура экспериментов задавалась заведомо выше температуры гомогенизации – 1100, 1150 и 1200 °С при фугитивности кислорода, соответствующей буферу NNO. Закалка производилась методом отстреливания в сосуд с водой. Для эксперимента при температуре 1150 °С закалку проводили как в воду, так и в воздух. При закалке в воду наблюдалось значительное растрескивание зерен при сохранении общей формы, в то время как при закалке в воздух наблюдалась значительная фрагментация зерен, затруднявшая дальнейший анализ, который производился на наиболее пригодных фрагментах. В связи с сильной фрагментацией зерен и затруднительностью дальнейшей работы от закалки в воздух в прочих экспериментах решено было отказаться. Все зерна, для которых проводился эксперимент документировались в проходящем свете на микроскопе путем создания серии фотографий с разным фокусным расстоянием, для получения четкого изображения каждого из содержащихся в зерне включений. Далее путем стекинга фотографий создавалось изображение для каждого зерна, на котором четко были видны все включения до эксперимента. Аналогичная процедура проводилась для каждого зерна/фрагмента зерна после эксперимента. Путем визуального анализа проводился поиск и сопоставление включений, чтобы зафиксировать произошедшие в результате эксперимента морфологические изменения. Стоит также отметить, что при повышении

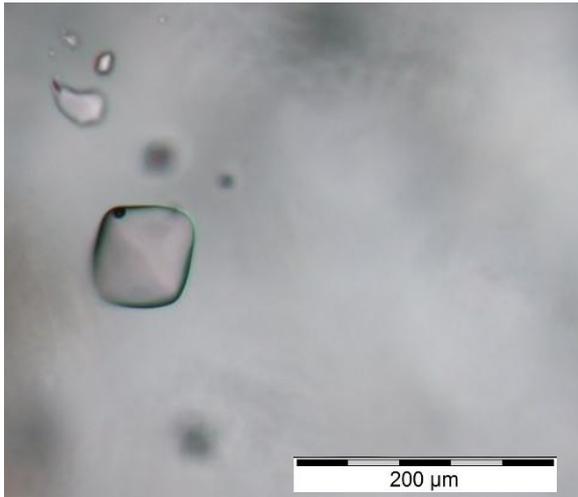


Рис. 21а Первичное стекловатое расплавленное включение формы обратной огранки в кварце толщи Бишоп тафф до эксперимента.



Рис. 21б Первичное стекловатое расплавленное включение толщи Бишоп тафф после эксперимента при 1100 °С. Хорошо виден сформировавшийся «хвостик».

температуры эксперимента сопоставление включений оказывалось все более затруднительным в виду все более значительной фрагментации зерен. Для всех экспериментов справедливо замечание, что для всех включений, которые первоначально не были гермитичны, характерно возникновение множества пузырьков. В продуктах эксперимента при 1100 °С включения морфологически мало изменялись, в некоторых случаях был виден эффект частичного исчезновения формы обратной огранки и возникновение «хвостиков» у единичных включений (Рис. 21а, Рис. 21б).

При этом составы включений разделились на 2 группы в соотношении 3:14 (Рис. 23). Составы включений первой группы соответствуют составам расплавленных включений в кварце тощи Бишоп тафф (I) до нагревания, в то время как составы включений второй группы лежат на коноде кварц-расплав (II) с диапазоном содержания SiO_2 от 83.5 мас.% до 86.7 мас.% (Рис. 22в). В продуктах эксперимента при 1150 °С в большей части включений сглаживается или исчезает форма обратной огранки (Рис. 22а). В ряде включений данного эксперимента возникает каемка до 5 мкм мощностью, сложенная кристобалитом и возникает мелкая сеть оперяющих трещинок, также выполненных кристобалитом (Рис. 22б).

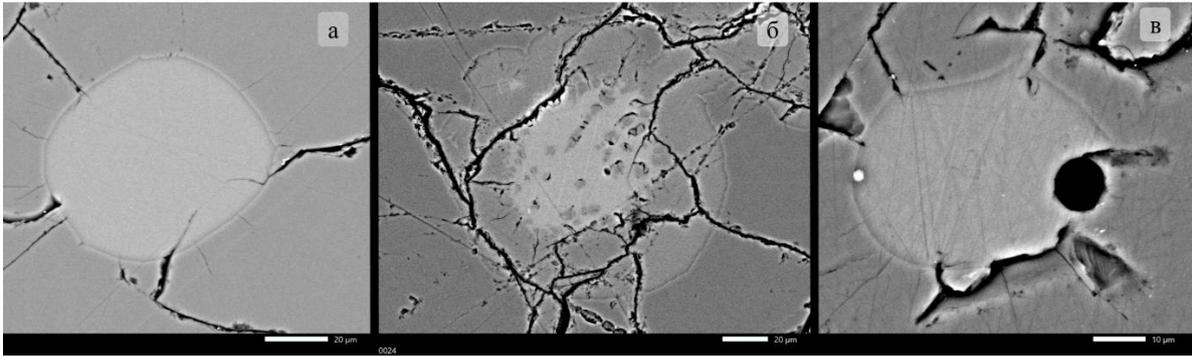


Рис. 22 BSE-изображения включений после эксперимента. Изображение а – включение, потерявшее летучие компоненты, морфология практически осталась неизменной, видны слабые оперяющие трещины. Изображение б – включение с хорошо развитым кристобалитовым ореолом, а также с кристаллами кристобалита в объеме включения. Изображение в – включение с содержанием SiO_2 87.1 мас.% без кристобалитового ореола.

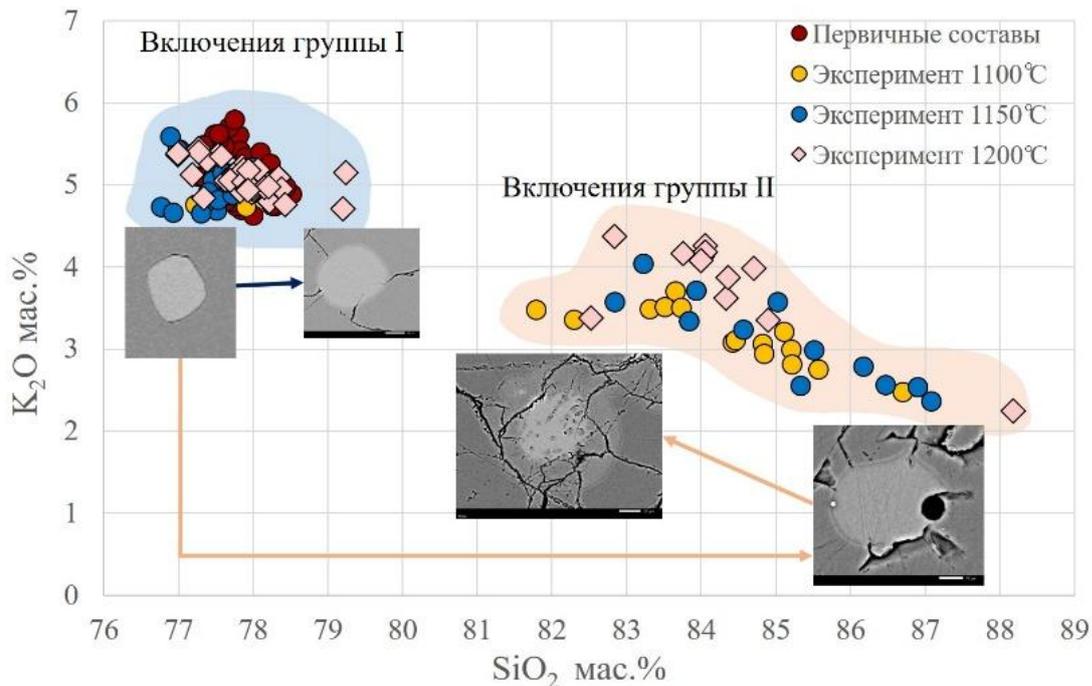


Рис. 23 Составы расплавных включений в кварце толщи Bishop Tuff. Первичные составы включений и составы включений после экспериментов при 1100, 1150 и 1200 °С. Синей заливкой показана область включений первой группы, розовой заливкой – область включений второй группы (см. текст).

Черная стрелка – изменение включения в случае потери летучих, но сохранения состава по петрогенным компонентам. Оранжевые стрелки – полное или частичное сохранение летучих включением, плавление минерала-хозяина со стенок включения с последующей кристаллизацией кристобалита.

Составы стекол включений с кристобалитовым ореолом менее кремнистые – диапазон содержания SiO_2 от 82.8 мас.% до 86.2 мас.%, чем ряд включений группы II без

кремнистого ореола – диапазон содержаний SiO_2 от 85.3 мас.% до 87.1 мас.%. В продуктах эксперимента при 1200 °С преобладают включения с кристобалитовым ореолом и мощность внешней каемки достигает 20 мкм. Кристобалит может кристаллизоваться по всему объему включения. Составы включений отражают то же деление на 2 группы, что и в эксперименте при 1100 °С. Включения группы I также не демонстрируют никаких видимых структурных особенностей. Включения группы II делятся на две подгруппы по структуре включений – с кристобалитовым ореолом и без него. Однако, по сравнению с экспериментом при 1150 °С, значительно возрастает доля менее кремнистых включений с кристобалитовым ореолом (диапазон содержания SiO_2 от 82.8 до 84.9 мас.%), а включения группы II без кремнистого ореола имеют диапазон содержания SiO_2 от 82.5 до 88.2 мас.%. Содержание воды, оцененное с помощью рамановской спектроскопии [Kotov et al., 2021], лежит ниже предела обнаружения метода (0.5 мас. %) в обеих группах включений – как во включениях с неизменными составами, так и во включениях, чьи составы сместились в более кремнистую область по линии контроля кварц-расплав. Вместе с тем, средняя оценка содержания воды по «недостатку суммы» [Kotov et al., 2021] показывает более высокую концентрацию воды (0.24, 0.40 и -1.2 мас. % для 1100, 1150 и 1200 °С соответственно для включений группы I) во включениях, смещенных относительно первичных составов по линии контроля кварц-расплав. (1.3, 0.8, -1.0 мас.% для 1100, 1150 и 1200 °С соответственно для включений группы II). Мы предполагаем три принципиальных сценария поведения включений в кварце при повторном нагреве. Температура равновесия с кварцем выше у расплава с меньшим содержанием воды. Температура равновесия безводного риолитового расплава с кварцем, рассчитанного для стекла исходных включений по модели [Плечов и др., 2023] лежит в диапазоне 1364-1411 °С, что существенно выше, чем температура эксперимента. При первом сценарии включение частично теряет воду во время эксперимента. В этом случае, плавления кварца со стенок включения не происходит. Второй сценарий подразумевает герметичность включения и сохранение воды в расплаве. В этом случае будет происходить растворение кварца со стенок включения и смещение состава расплава в кремнекислую область по линии кварцевого контроля. Следует отметить, что этот сценарий может быть реализован даже при частичной потере воды включением, если температура повторного нагрева оказалась выше, чем температура равновесия водосодержащего расплава с кварцем. Третий сценарий описывается двумя стадиями. На первой стадии включение оставалось герметичным и сохраняло воду. Происходило плавление кварца со стенок включения и

смещение состава расплава. На второй стадии происходила полная и частичная разгерметизация включения и кристаллизация избыточного кремнезема в виде кристобалита (см. рис. 1).

Включения, изменения в которых прошли в соответствии с первым сценарием, морфологически мало отличимы от исходных включений, а их состав соответствует составу включений до эксперимента за исключением летучих компонентов. Включения, изменения которых соответствуют второму сценарию, могут быть выявлены по признакам протравливания минерала-хозяина расплавом из включения в виде фестончатых краев и изогнутых каналов – «хвостиков». Состав стекла в них становится ультра-кислым (до 88 мас.% SiO₂). Третий сценарий легко выявляется по каймам кристобалита на стенках включений (а при большем перегреве и по всему объему включения), а также по появлению «галло» в кварце вокруг включений.

Первый сценарий с разгерметизацией и потерей летучих до начала взаимодействия включения и минерала-хозяина реализуется в 17% проанализированных включений в эксперименте при 1100 °С, 61% при 1150 °С и 73% при 1200 °С. Второй сценарий с герметичностью включения и подплавлением минерала-хозяина со стенок включения реализуется в 83% проанализированных включений в эксперименте при 1100 °С, 13% при 1150 и 7% при 1200 °С. Третий сценарий с кристаллизацией кристобалита не реализуется в эксперименте при 1100 °С, но встречается в 26% проанализированных включений в эксперименте при 1150 °С и в 20% при 1200 °С. Чем больше был перегрев относительно температуры консервации включений, тем меньше остается сохранных включений.

При перегреве включений состав наиболее герметичных включений больше всего отличается от состава первоначально захваченного расплава, а разгерметизированные включения по петрогенным компонентам соответствуют исходному составу. Во всех сериях экспериментов можно выделить две группы включений. Состав включений первой группы близок составу расплавных включений до начала эксперимента за исключением летучих компонентов, составы включений второй группы смещаются относительно составов включений до эксперимента в более кремнистую область по линии фракционирования кварц-расплав. Включения, которые не потеряли летучие компоненты в ходе нагрева, содержат больше кремнезема. Их можно использовать для определения исходного содержания летучих компонентов, но содержание петрогенных

компонентов требует коррекции, так как состав таких включений будет зависеть от температуры закалки. Парадоксально, что для определения состава расплава с хорошей степенью надежности можно использовать включения, полностью потерявшие летучие компоненты после консервации.

Проведённые серии экспериментов по нагреву расплавных включений в кварце Bishop Tuff показали, что во включениях, частично сохраняющих летучие компоненты, происходит увеличение содержания кремнезема расплава с последующей кристаллизацией кристобалита, что приводит к изменению состава расплава. Если включение при нагреве теряет значительное количество воды, плавление кварца (минерала-хозяина) не происходит, и включение может сохранять пропорции петрогенных компонентов, соответствующие составу включений до события перегрева, вплоть до полной дегазации включения.

Глава 5. Изучение материала природных объектов

Long Valley кальдера

Образец РС-19-8а был отобран Павлом Юрьевичем Плечовым в ходе его поездки в



Рис. 24 Разрез толщи Бишоп тафф из полевого дневника П.Ю. Плечова

Америку в 2019 году и впоследствии предоставлен для исследования. Место отбора образца расположено в северо-восточной части кальдеры и имеет координаты $37^{\circ}27'35.8''N$ $118^{\circ}22'00.4''W$.

Образец РС-19-8а представляет собой

мелкозернистый туф, по полевым записям перекрывающий слой F9 (Рис. 24). Поскольку слой F9 стратиграфически является наиболее поздним в последовательности толщи пирокластических отложений, сложенных терфами, отобранный образец может относиться как к верхней части пачки F9, так и к игнимбритам пачки Ig2E, которые в

данной зоне кальдеры перекрывают отложения пачки F9 и переходят в них (Рис. 10) (Hildreth, Wilson, 2007). Образец представляет собой мелкозернистый туф, состоящий из обломков пемз, кристаллокластов полевого шпата и кварца. На зернах кристаллокластов часто сохраняются пленки из стекла. Для изучения расплавных включений в кварце была изготовлена шашка, в которую было залито 74 зерна кварца и 31 зерно полевого шпата. Были проанализированы 29 зерен полевых шпатов. Все из них оказались однородными по составу, т.е. незональными. 28 зерен соответствуют по составу санидину в узком диапазоне составов Or_{66-68} . Одно из зерен представляет собой олигоклаз An_{17} с содержанием K_2O 1.3 мас.%. Включения в полевых шпатах часто имеют неправильную форму и представляют собой включения гетерофазного захвата, однако встречаются также и включения округлой формы, изредка с начинающей формироваться формой обратной огранки.

Морфология включений в кварце

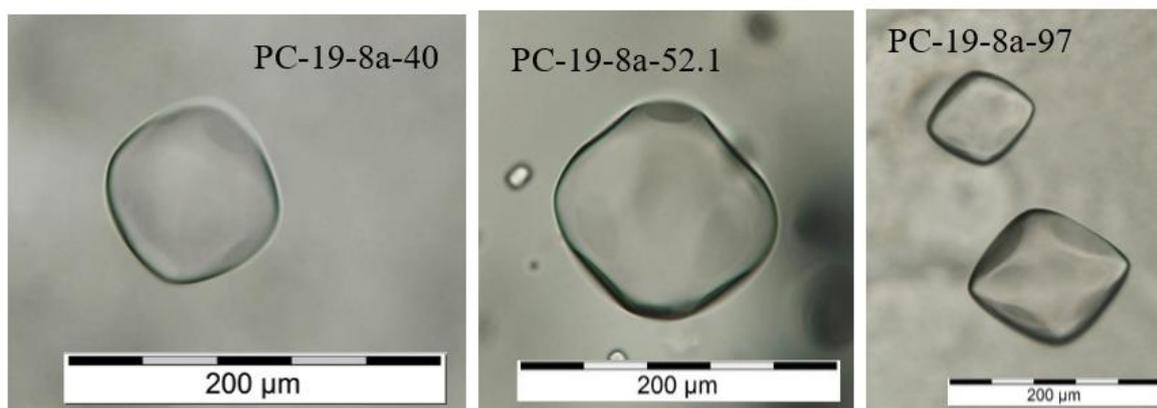


Рис. 25 Первичные расплавные включения в кварце без усадочного пузырька, имеющие форму обратной огранки на разных этапах ее формирования. От а к в от наиболее ранней стадии к наиболее поздней

Включения в кварце образца РС-19-8а относятся к первичным гомофазного и гетерофазного захвата. Включения в зернах расположены как маркируя определенную зону роста, так и по всему объему кристалла. Расплавные включения имеют средний диаметр около 150 мкм (максимальный - 0.2 мм). Большинство расплавных включений не содержит усадочных пузырьков, но обладает формой обратной огранки разной степени оформленности.



Рис. 26 «Залив», соединяющийся с гранью кристалла через узкий перешеек в кварце образца РС-19-8а. Фото в проходящем свете

Некоторые такие «заливы» содержат множественные газовые пузыри, как бы устремляющиеся через горлышко наружу (Рис. 27).

Они имеют отдельное название «включения типа песочные часы» или «горлышко бутылки». При помощи рамановской

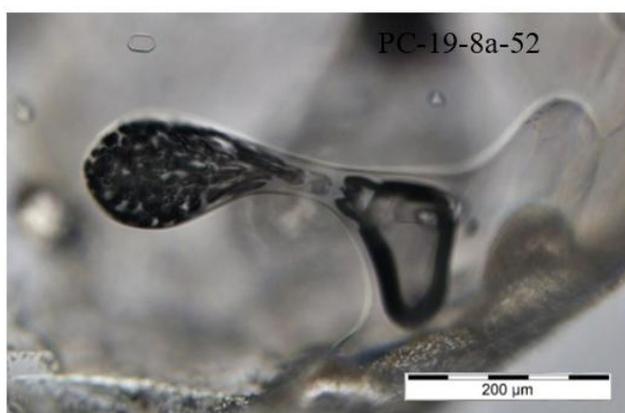


Рис. 27 «Включение типа песочные часы» в кварце образца РС-19-8а. Фото в проходящем свете.

Так что, подобрав включения, которые находятся на разных этапах формирования этой огранки, можно проиллюстрировать динамику этого процесса (Рис. 25). Крайне редко встречаются игольчатные твердофазные включения, которые не удалось идентифицировать, однако по морфологии можно предположить, что это апатит. Часто встречаются «заливы» расплава в кварце, сохранившие связь с гранью через узкий перешеек

(Рис. 26).

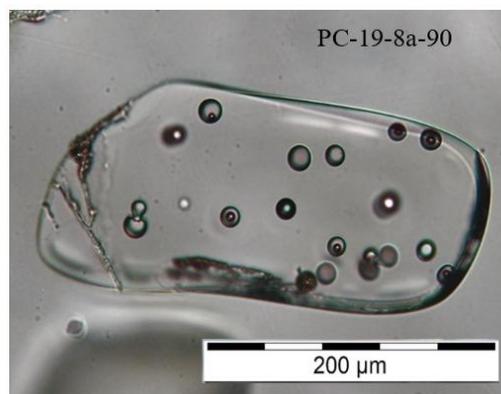


Рис. 28 Включение гетерофазного захвата в кварце образца РС-19-8а. Фото в проходящем свете.

спектроскопии удалось установить, что пузырьки содержат воду и предположительно CO_3^{2-} . Также встречаются включения гетерофазного захвата, содержащие стекло и несколько пузырьков с флюидной фазой (Рис. 28). Для пузырьков, имеющих как бы двойную линию рельефа при помощи рамановской

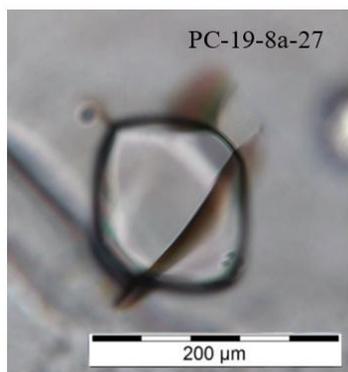


Рис.29
Декрепитированное
расплавное включение
формы обратной огранки
в кварце образца РС-19-
8а. Фото в проходящем
свете.

спектроскопии надежно удалось установить повышение интенсивности только в зоне соответствующей колебаниям воды, в то время как в серых монохромных пузырьках повышение интенсивности в зоне, соответствующей воде, имеет нетипичную форму.

В остальном флюидный состав этих фаз, определенным рамановской спектроскопией оказался идентичным. Некоторые расплавные как бы «сдвоенные» расплавные включения подверглись частичной раскристаллизации, однако такие случаи крайне редки, если не сказать единичны. Отдельные, также редкие расплавные включения подверглись декрепитации (Рис. 29).

CL изображения кварца

Зональность кристаллокластов кварца образца РС-19-8а является типично магматической: ритмичная зональность с четкими границами между зонами. Среди кристаллокластов кварца образца РС-19-8а можно выделить две большие группы (Рис. 30), отличающиеся зональностью, которую видно на CL-изображениях. В первой группе кристаллокласты обладают внешней яркой интенсивной зоной, соответствующей повышенным содержаниям титана, ширина этой зоны колеблется от 10 до 200 мкм, а средняя концентрация титана составляет 63 ppm. Для некоторых кристаллокластов такая зона имеет четкую границу с внутренней более темной частью кристалла, для некоторых эта граница более плавная и переход происходит постепенно. Во второй группе вкрапленников внешней яркой и интенсивной зоны нет, зональность близких по интенсивности зон ритмичная и довольно тонкая.

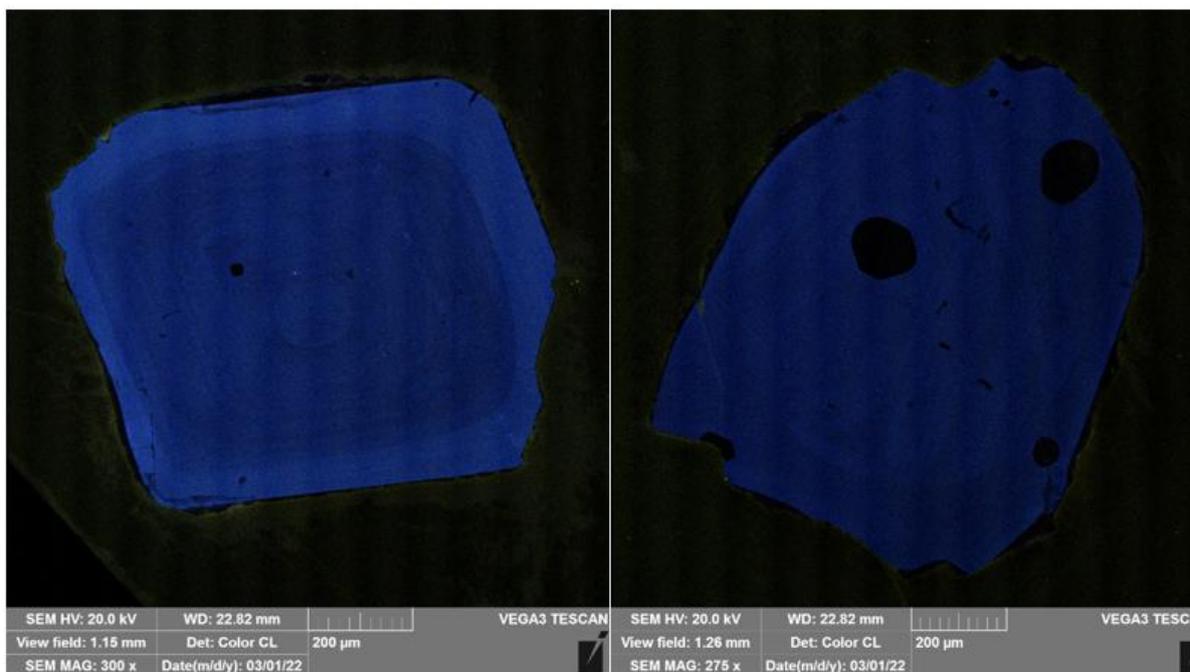


Рис. 30 А CL – изображение кристаллокласта кварца РС-19-8а-12, на котором хорошо видна магматическая зональность. Также хорошо читается внешний более яркий и интенсивный слой. Б CL – изображение кристаллокласта кварца РС-19-8а-93, также видна магматическая зональность, однако в данном случае внешняя зона, напротив, более темная и менее интенсивная.

Редко встречаются зерна с внешней широкой темной зоной, которая окружает ранее растворявшийся тонкозональный кристалл. Также редко встречаются кристаллокласты, состоящие как бы из 3 различных зон. Центральная часть около 300 мкм темная, слабозональная, со средним содержанием титана 58 ppm, промежуточная яркая интенсивная зона около 100 мкм со средним содержанием титана 66 ppm, внешняя часть около 200 мкм снова темная со средним содержанием титана 50 ppm. В целом по кристаллокластам кварца в образце РС-19-8а содержание титана колеблется от 20 до 86 ppm со средним содержанием 45 ppm. Захват расплавных включений не приурочен к какой-то одной зоне по яркости, интенсивности и концентрации титана. Судя по всему, процесс формирования некоторых включений обусловлен дефектами поверхности кристалла, что видно по невыдержанной ширине зон, в которых находятся включения. Также для отдельных включений видны окружающие их зоны кварца с интенсивностью и яркостью, отличающейся от той зоны в которой находится само включение, что можно проинтерпретировать как кристаллизацию кварца на стенке включения или же захват включений по значительным дефектам в кристалле трещин или каверн зон резорбции.

Составы включений

Таблица 3. Средние составы стекол, налипших на кристаллокласты кварца и полевого шпата, а также составы расплавных включений в кварце и полевом шпате, приведенные к 100%. Группа I – большая группа составов, соответствующая тренду составов стекол расплавных включений. Группа II – наименее многочисленная и более основная группа составов стекол включений в полевом шпате и стекло, налипших на кристаллокласты полевого шпата.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₂	Cl
Стекла I группы	77.74	0.04	12.52	0.68	0.01	0.01	0.47	4.84	3.61	0.01	0.08
Стекла II группы	64.41	0	22.24	0.13	0	0	3.33	1.24	8.65	0	0
Включения в кварце	77.79	0.05	12.39	0.69	0.01	0.01	0.48	5.12	3.37	0	0.08
Включения в полевом шпате I группа	77.43	0.03	12.63	0.69	0	0.01	0.47	5.27	3.39	0	0.07
Включения в полевом шпате II группа	64.25	0	22.26	0.13	0	0	3.45	1.62	8.30	0	0

Составы включений в кварце и составы стекол, налипших на зерна кварца и полевого шпата образуют единое поле составов (Рис. 31). Кроме того, в это поле ложится подавляющее большинство составов расплавных включений в полевом шпате. Два состава стекол расплавных включений из разных зерен полевого шпата, а также два состава стекол, налипших в качестве пленок на кристаллы полевого шпата, не ложатся в общее поле составов стекол, составов расплавных включений в кварце и полевом шпате кварца образца РС-19-8а, образуя отдельное небольшое поле составов на диаграмме K₂O-SiO₂.

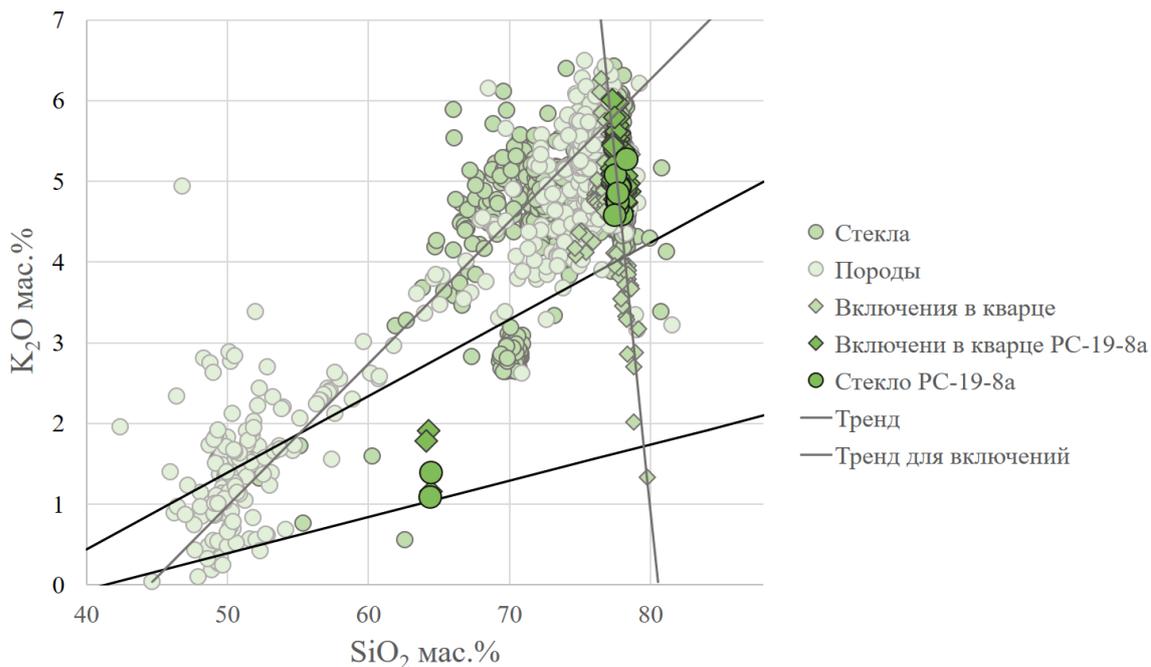


Рис. 31 На диаграмме приведены составы пород и стекол кальдеры Лонг Валли из базы данных геос, образующие единый тренд, который описывается прямой $y = 0.17608x - 7.824$. Также на диаграмму нанесены составы стекол расплавных включений в кварце тощи Бишоп тафф из базы данных геос. Они также образуют тренд, который описывается прямой $y = -1.717x + 138.274$. Подавляющее большинство составов стекол, налипших на кристаллокласты кварца и полевого шпата, а также составы стекол расплавных включений в кварце и полевом шпате образца РС-19-8а образуют единое поле состав, непротиворечащее составам базы данных геос. Составы расплавных включений в кварце и полевом шпате лежат на вышеописанном тренде для расплавных включений в кварце тощи Бишоп тафф. Также видно, что незначительное количество составов стекол расплавных включений в полевом шпате, а также несколько составов стекол образуют отдельное поле составов.

Составы пород и стекол кальдеры Лонг Валли из базы данных геос в координатах SiO_2 - K_2O образуют тренд, который можно описать прямой, имеющей уравнение $y = 0.17608x - 7.824$. Составы стекол включений в кварце тощи Бишоп тафф также в координатах SiO_2 - K_2O образуют тренд, который можно описать уравнением прямой $y = -1.717x + 138.274$. Составы стекол пленок на кристаллокластах и расплавных включений в кварце и полевом шпате, полученные в данном исследовании, не противоречат литературным данным и преимущественно лежат на тренде составов расплавных включений. Составы стекол пленок, налипших на кристаллокласты, наиболее многочисленной группы лежат в диапазоне 77.5-78.3 мас.% по SiO_2 и 4.6-5.3 мас.% по K_2O , составы расплавных включений в кварце лежат в диапазоне 77.3-78.5 мас.% по SiO_2 и 4.6-5.8 мас.% по K_2O , составы расплавных включений первой группы в полевом шпате кварце лежат в диапазоне 77.2-77.8 мас.% по SiO_2 и 5.0-6.0 мас.% по K_2O

(Табл. 3). Так как составы стекол на кристаллокластах образуют единое поле с составами стекол расплавных включений, можно считать, что никаких корректировок в состав расплавных включений вносить не требуется, а их состав аналогичен составу расплава, из которого рос кварц.

Промежуточные выводы

Для приблизительной оценки содержания летучих компонентов, таких как хлор и вода были использованы результаты мирокзондового анализа, где кислород был измерен наравне с другими элементами, а не рассчитан по стехиометрии. Среднее содержание хлора для стекол, налипших на кристаллокласты, составило около 0.07 мас.%, для включений в кварце 0.08 мас.% и для включений в полевом шпате 0.06 мас.%. Концентрация серы находится ниже порога обнаружения. Содержание воды оценивали по «избыточному кислороду» из предположения, что все летучие за исключением также измеренного хлора и соединений серы представлены водой. Для стекол, налипших на кристаллокласты средняя оценка содержания воды составляет 4.3 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.5 мас.%; и 2.7 % по сумме анализа). Для стекол расплавных включений в кварце средняя оценка содержания воды составляет 5.2 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.0 мас.%; и 1.7 % по сумме анализа). Для стекол расплавных включений в полевом шпате средняя оценка содержания воды составляет 5.1 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.8 мас.%; и 2.0 % по сумме анализа) (Рис. 32). Таким образом, можно заключить, что в процессе извержения с момента захвата включений и вплоть до кристаллизации стекла на кристаллокластах произошла потеря ~17 относительных %, растворенной в расплаве воды.

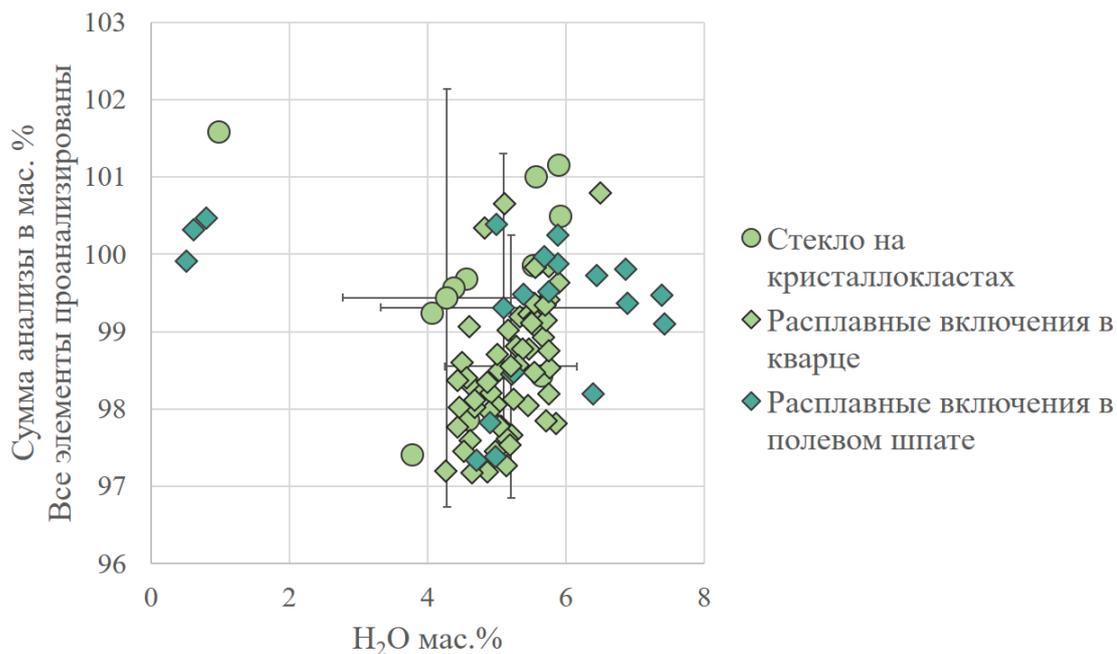


Рис. 32 На данном графике представлены содержания воды, рассчитанные по «избыточному кислороду» для стекол на кристаллокластах, а также стекол включений в кварце и полевом шпате образца РС-19-8а толщи Бишоп тафф. С приведенными средними значениями для каждого типа стекла и погрешностью для каждого среднего в 2σ .

Ранее описанная зональность кристаллокластов кварца различных слоев в толще пород кальдеры Лонг Валли [Perrard et al., 2001], не соответствует в полной мере зональности обеих групп кристаллокластов кварца образца РС-19-8а. Группа, в которой отсутствует внешняя более яркая и интенсивная зона может соответствовать зональности кварца слоев F9 и Ig2E, к которым и относился образец при первичном описании.

Однако группа кристаллокластов кварца с явной внешней зоной, отличающейся повышенной яркостью и интенсивностью, скорее походит на кристаллокласты кварца инимбритовой толщи северо-западной части кальдеры (Рис. 33). Концентрация титана во внешней зоне кристаллокластов кварца толщи Ig2NWa соответствует

79.2 ± 4.9 ppm (Peppard et al., 2001),

а для кристаллокластов

кварца образца PC-

19-8a соответствует среднему значению 63 ppm Ti (2σ – 31 ppm) и максимальному 85 ppm. Таким образом, кристаллокласты образца PC-19-8a, представленные в основном двумя большими группами, отличающимися наличием внешней яркой и интенсивной зоны, соответствующей повышенным содержаниям титана, являются как бы переходным или смешанным типом между типичным кварцем восточной зоны кальдеры Лонг Валли, для которого характерно отсутствие внешней яркой интенсивной зоны, и северной-северо-западной зоны кальдеры Лонг Валли, для которого характерна яркая интенсивная внешняя зона.

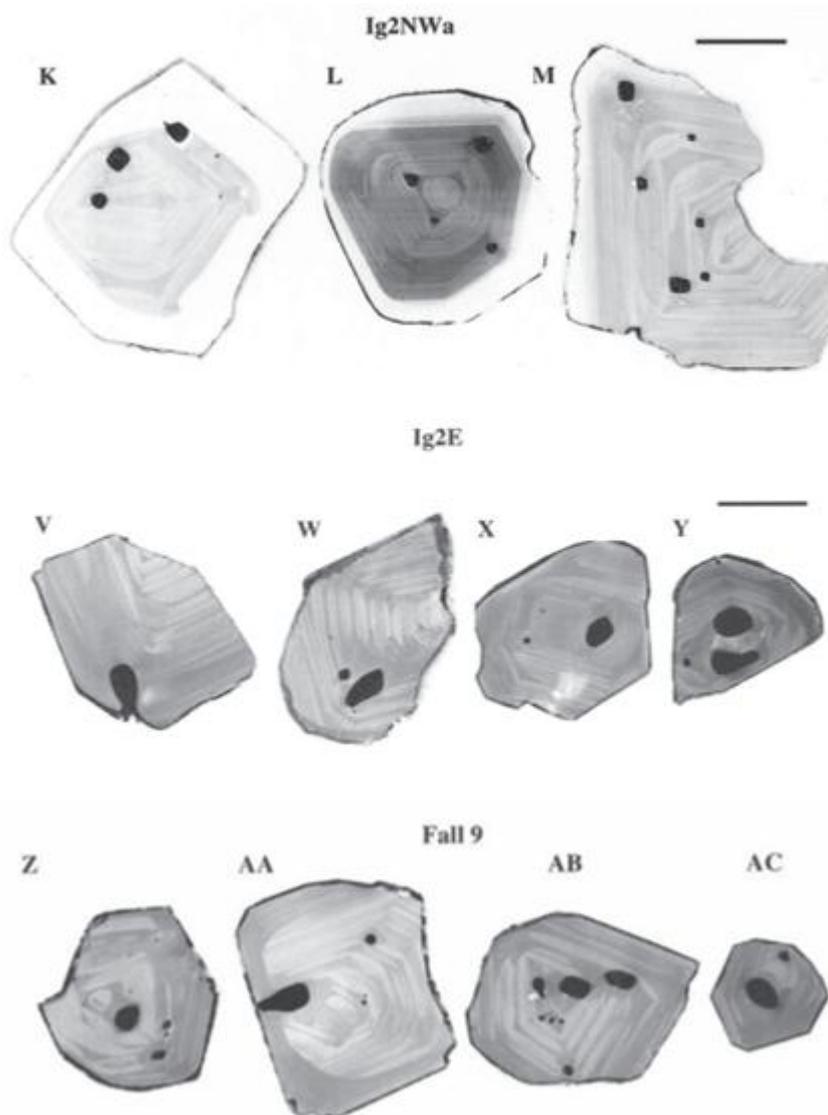


Рис. 33 CL-изображения кристаллокластов кварца слоя F9, латерально переходящего в слой Ig2E – соответствующего инимбритовой толще восточной части и слоя Ig2NWa инимбритовой толщи северо-западной части кальдеры [Peppard et al., 2001].

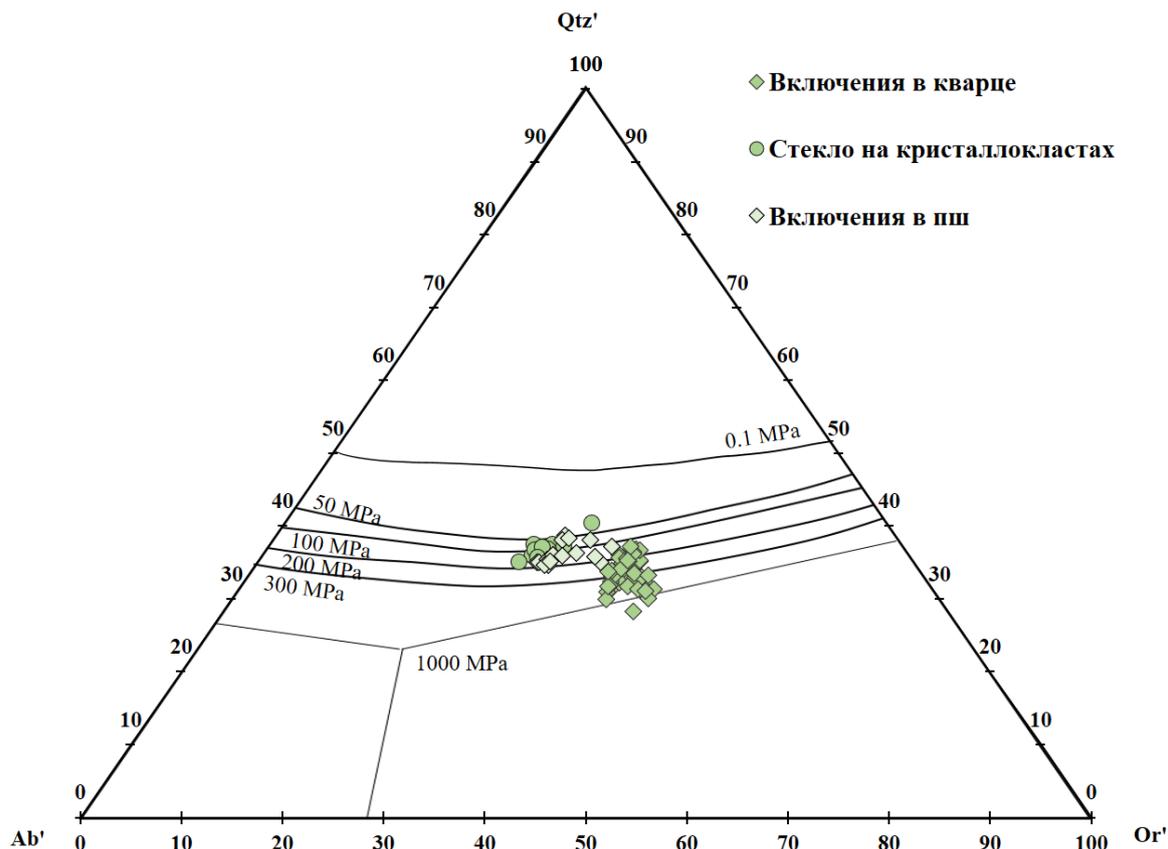


Рис. 34 Диаграмма оценки давления [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991] по составам налипшего на кристаллокласты стекла и составам расплавных включений в кварце и полевоом шпате образца РС-19-8а кальдеры Лонг Валли.

Оценка давления по [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991] (Рис. 34) для стекол на кристаллокластах составила от 1.5 Кбар и вплоть до атмосферного давления, для включений в полевоом шпате в среднем 1 Кбар и для включений в кварце от 1 до 10 Кбар со средним значением около 3 Кбар. По откалиброванному ликвидусному геотермометру температура для расплавных включений в кварце среднем составляет 840 °С, для расплавных включений в полевоом шпате - 666°С, а для пленок стекла на кристаллокластах кварца и полевоого шпата в среднем 699°С. Оценка температуры кристаллизации кварца по вхождению титана в кварц лежат в диапазоне от 728 до 584 °С, средняя температура равна 657 °С при допущении, что активность TiO_2 равна 1. В таком случае полученные температуры имеют погрешность ± 21 °С [Wark, Watson, 2006]. Если принять активность титана равной 0.6, как было показано в работах по толще

Бишоп тафф [Wark et al., 2004], то температура будет соответственно от 790 до 630 °С, а средняя температура составит 711 °С.

Паужетская кальдера

Исследование пород Голыгинского горизонта составляло бакалаврскую работу Марии Дмитриевны Щеклеиной, в ходе магистерской работы эти данные были дополнены CL-изображениями и измерением концентрации Ti в кварце. Ниже приводятся наиболее важные данные, полученные в предыдущей работе, а также новые данные.

Для исследования были отобраны фрагменты керна скважины К-6, пробуренной в долине реки Паужетка в середине 1960-х годов. КERN данной скважины хранится на базе лаборатории Геотермии ИВиС ДВО РАН руководителем которой является С.Н. Рычагов в пределах поселка Паужетка. Точные координаты скважины не были записаны при ее бурении, однако, судя по тому, где она отмечена на топографической карте, они могут выглядеть так: N 51° 27' 28'' E 156° 48' 05''. Разрез скважины К-6 приведен согласно работе С.Н. Рычагова 1993 года на Рис. 35.

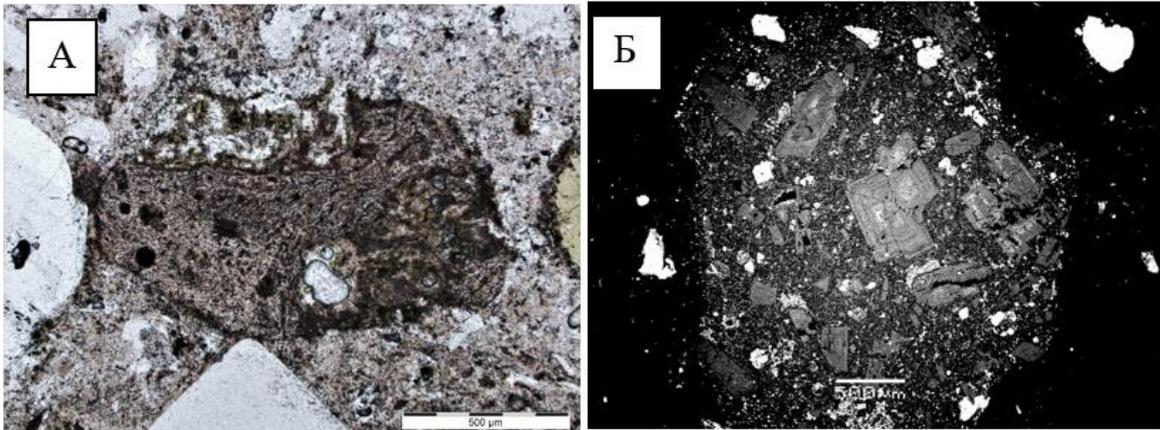


Рис. 36 А Обломок породы в игнимбрите, в пределах которого читаются участки с сохранившейся флюидальной текстурой и микролитами плагиоклаза. Фото VK19K-6-3e.11 при 1 никеле. Б Литокласт с хорошо сохранившимся в пределах этого обломка вкрапленниками и микролитами плагиоклаза. Фото VK19K-6-2.03 в отраженных электронах.

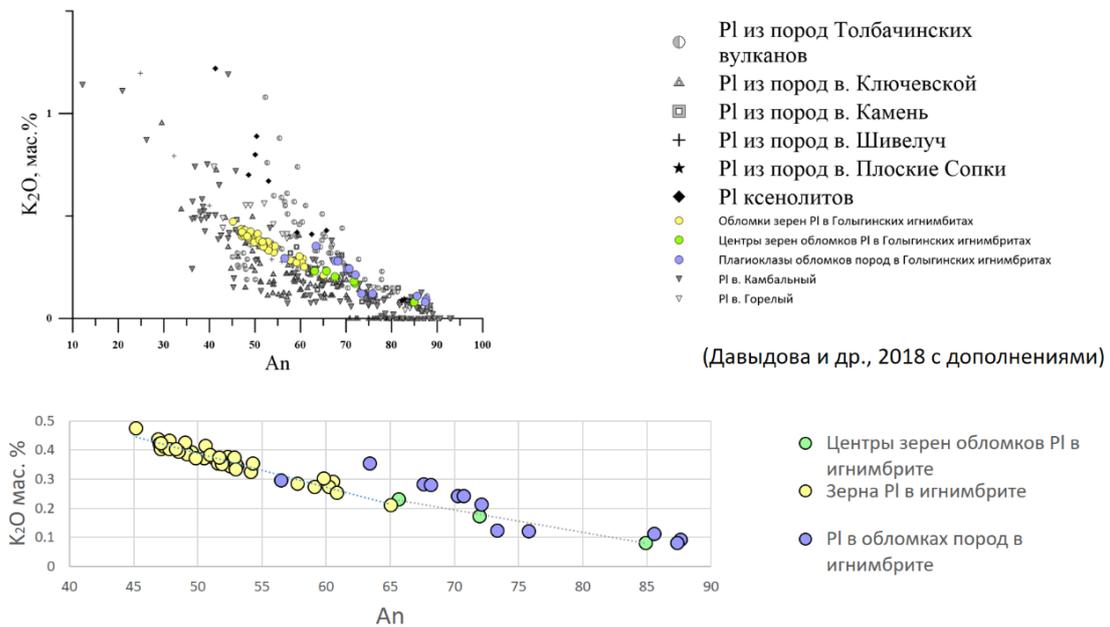


Рис. 37 На верхнем графике представлены составы плагиоклазов Камчатки (Давыдова и др., 2018) и составы плагиоклазов Гольгинских игнимбритов наших образцов. На нижнем графике можно более детально рассмотреть, что составы плагиоклаза в литокластах более основные по сравнению с кристаллокластами плагиоклаза, и вместе они составляют единый тренд.

попадают в поле дацитов на диаграмме TAS, в то время как литературные данные о составе Голыгинских игнимбритов попадают как в поле дацитов, так и в поле риолитов.

Анализ фаз в шлифах всех 7 образцов показал, что при пересчете на 100% диапазон составов основной массы для SiO_2 составляет от 52.39 до 85.56% (в одном образце VK19K-6-2), а для $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ от 8.53 до 0.49% (также в одном образце VK19K-6-7). Сумма при съемке основной массы по площади колеблется от 74.94 до 98.69% (также в образце VK19K-6-2). Литокласты в спеченных туфах представлены, как и нацело измененными обломками, так и вполне сохранными, сложенные неизменными микролитами и вкрапленниками плагиоклаза (Рис. 36).

Отдельная группа литокластов содержит амфиболы. Кристаллокласты представлены плагиоклазом, амфиболом, клинопироксеном, титаномагнетитом и кварцем. Плагиоклазы четырех, наименее измененных шлифов, можно разделить на три группы:

- 1) Плагиоклазы первой группы имеют более основное ядро и однородную более кислую каемку
- 2) Плагиоклазы второй группы имеют схожие составы ядра и периферийных частей, обладая одной или несколькими более кислыми зонами
- 3) Плагиоклазы третьей группы обладают очень однородным составом

Интересным оказалось сравнение составов плагиоклазов в литокластах и плагиоклазов кристаллокластов игнимбрита. Плагиоклазы кристаллокластов игнимбрита представлены более кислыми разностями, в то время как плагиоклаз литокластов образует более основную группу составов. Эти две группы плагиоклазов формируют единый тренд (Рис. 37), что подтверждается составами центральных областей наиболее основных плагиоклазов спеченных туфов.

Составы амфиболов соответствуют тремолиту, магнезиальной роговой обманке, паргаситу и чермакиту. Пироксены, представленные в шлифах, в виде отдельных зерен, встречаются редко и имеют небольшие размеры и по составу соответствуют диопсиду. В большинстве шлифов титаномагнетит находится в ассоциации с апатитом и цирконом.

Кварц представлен как обломками зерен, так и зернами, симметричными относительно оси L_6 в сечении перпендикулярном оси c , что свидетельствует о том, что когда-то это был β -кварц.

Морфология включений в кварце

Таблица 4 Минеральный состав зерен в шашках. а,б,в,г – шашки с разной размерностью кристаллокластов. а – наиболее крупные кристаллокласты, г – наиболее мелкие

Образец	Кол. шашек	Кол. зерен	Qtz					Pl				
			а	б	в	г	Итого	а	б	в	г	Итого
VK19K-6-1	4	398	50	66	121	146	383	2	1	4	9	16
VK19K-6-2	3	268	51	91	82	-	224	8	10	27	-	45
VK19K-6-3	4	477	54	103	139	147	442	2	13	12	7	34
VK19K-6-7	4	438	42	68	119	133	362	4	29	24	19	76

Из образцов VK19K-6-1, VK19K-6-2, VK19K-6-3, VK19K-6-7 были отобраны монофракции кварца. Отобранные монофракции кварца были залиты в шашки, статистика зерен в шашках приведена в Табл. 4., из этой таблицы также видно, что чистые монофракции кварца отобрать не удалось, и в шашки были залиты в том числе и зерна плагиоклаза. Включения в зернах плагиоклаза оказались все раскристаллизованными, либо твердофазными.

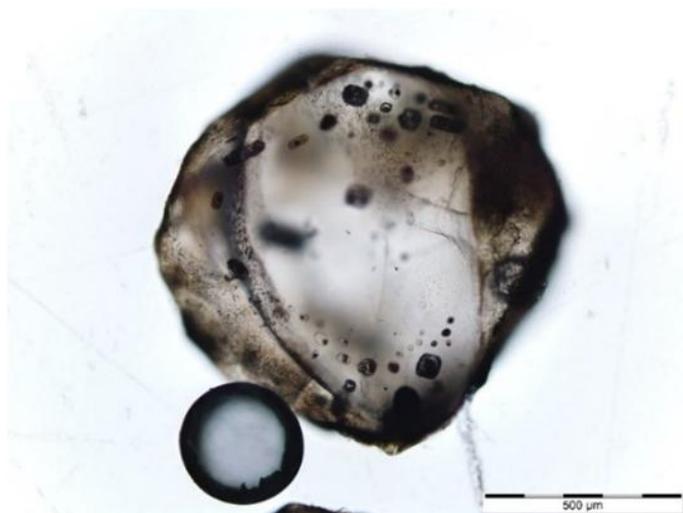


Рис. 38 На фотографии VK19K-6-1в-94 хорошо видно, что включения расположены по периметру зерна кварца, и маркируют определенную зону роста. Фото в проходящем свете.

В зернах кварца встречаются как первичные, так и вторичные расплавные включения с обратной огранкой и усадочным пузырьком. В отдельных случаях видно, что расплавные включения маркируют зоны роста кристалла (Рис. 38). Вторичные расплавные включения образуются, как правило при залечивании трещин в кварце. На вид стекловатые включения без дочерних фаз представлены

двумя цветовыми разностями (Рис. 39). Вероятней всего это связано с частичной раскристаллизацией включений, имеющих более темный оттенок за счет мелких

дочерних фаз. Среди крупных дочерних фаз чаще всего встречаются удлиненные светло-зеленые кристаллы (Рис. 40) клинопироксена геденбергитового состава.



Рис. 39 Включения как стекловатые (прозрачные), так и начинающие частично раскристаллизовываться (чуть коричневатые) Фото VK19K-6-1a-36 в проходящем свете.

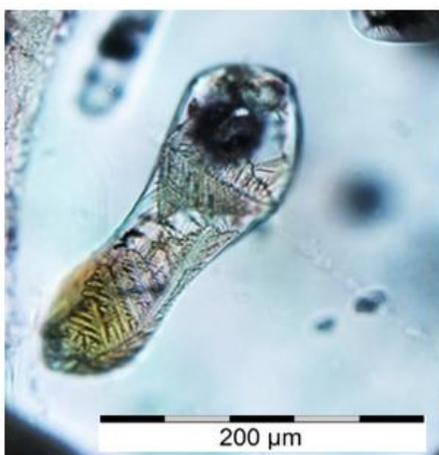


Рис. 41 Скелетные кристаллы плагиоклаза дочерней фазы. Фото VK19K-6-76-18 в проходящем свете.

Также достаточно часто встречаются дочерние фазы в виде прозрачных скелетных дендритовидных кристаллов полевого шпата (Рис. 41). Наиболее характерным для дочерних фаз расплавных включений этих образцов является рост от усадочного пузырька или же по объему, однако, в отдельных случаях также можно наблюдать рост от стенок.

Некоторые включения оказываются вскрыты по трещинам. Также встречаются целиком

раскристаллизованные включения, которые в некоторых случаях оказываются также вскрыты по трещинам.

Другой тип включений – это твердофазные

включения. Среди них можно выделить призматические зеленые кристаллы до 250 μm по удлинению, игольчатые или призматические прозрачные кристаллы 50-200 μm по удлинению, прозрачные пластинчатые кристаллы около 80 μm.

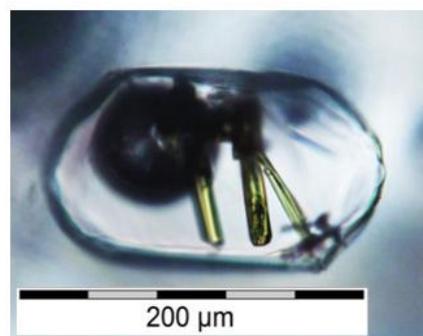
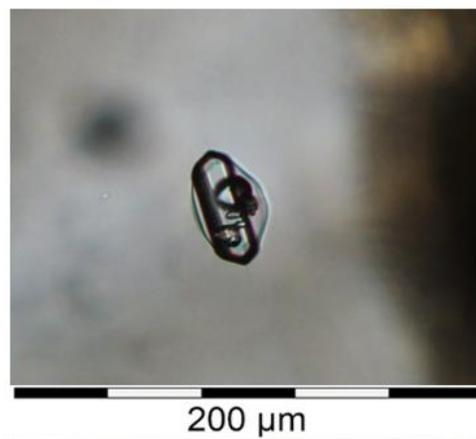


Рис. 40 Дочерняя фаза пироксена в виде зеленых призматических кристаллов. Фото VK19K-6-16-5 в проходящем свете.

Редко встречаются расплавные включения с захваченными кристаллами пироксена, в таких случаях зерно занимает около 80% объема включения.

Также присутствуют включения гетерофазного захвата, представленные призматическими кристалликами, стеклом и усадочным пузырьком (Рис. 42).



CL изображения кварца

CL-изображения кристаллокластов кварца различных образцов Голыгинских игнимбритов показали, что первично магматическая зональность, которая характеризуется ритмичностью и четкими границами между зонами, не всегда сохраняется (Рис. 43Б) в первоначальном виде (Рис. 43А).

Рис. 42 Включение гетерофазного захвата. Фото VK19К-6-26-3 в проходящем свете



Рис. 43 А CL – изображение кристаллокласта кварца VK19К-6-1g-52, на котором хорошо видна магматическая зональность и более темный центр. Б CL – изображение кристаллокласта кварца VK19К-6-7g-13, на котором видны следы первично магматической зональности, однако граница между зонами нечеткая.

Кроме того, зональность кристаллокластов кварца из образца VK19K-6-1 заметно отличается от зональности кварца образца VK19K-6-7. В обоих образцах сохраняется первично магматическая зональность, однако в кварце образца VK19K-6-7 граница между зонами гораздо менее четкая, что можно объяснить тем, что породы залегают в области геотермальной активности, что могло привести к диффузии титана. Однозначная корреляций интенсивности зоны катодоллюминисценции и измеренных концентраций титана в кварце большинства образцов не наблюдается, кроме отдельных зерен кварца образца VK19K-6-1, в которых наблюдается темная центральная часть, коррелирующая с пониженными концентрациями титана. Диапазон концентраций титана соответствует значениям от 81 до 140 ppm, среднее значение – 107 ppm для кварца образца VK19K-6-1, от 127 до 157 ppm, среднее значение - 141 ppm для кварца образца VK19K-6-2, от 110 до 131 ppm, среднее значение - 119 ppm для кварца образца VK19K-6-3, от 110 до 141 ppm, среднее значение 122 ppm для кварца образца VK19K-6-7.

Составы включений

Для работы были выбраны включения $\geq 20 \mu\text{m}$ в диаметре для минимизации эффекта граничного слоя и без дочерних фаз [Плечов, 2014]. В идеальном случае, у таких включений также должен быть минимизирован эффект обратной огранки, но таких включений встретилось крайне мало. Наиболее крупные включения, подходящие под вышеописанные критерии, встретились в кварце образца VK19K-6-2 и имеют диаметр 70-85 μm , наибольшее количество включений такого типа содержит кварц образца VK19K-6-3, и практически нет таких в образце VK19K-6-7. Были изучены вскрытые включения шашек VK19K-6-1г, VK19K-6-2б, VK19K-6-3в, VK19K-6-3г и VK19K-6-7г. Составы стекол этих включений, нанесенные на диаграмму TAS, легли в поле риолитов. Составы стекол некоторых включений отражают влияние вычерпывания компонентов при кристаллизации дочерних фаз, в частности, одной из наиболее часто встречающихся дочерних фаз - клипироксена геденбергитового состава. Более всего это отражается на обеднении стекол таких включений СаО. Составы стекол расплавных включений без дочерних фаз отличаются от составов стекол тефр Камчатки [Portnyagin et al., 2019; Shcherbakov et al., 2011], а также отличаются от составов стекол пепла Паужетской кальдеры [Ponomareva et al., 2018]. Большинство включений в кварце Паужетской кальдеры обладают формой обратной огранки, одной из причин ее возникновения является кристаллизация минерала-хозяина на стенке включения. Следовательно, составы стекол расплавных включений могут быть скорректированы путем добавления

SiO₂. Т.к. составы стекол тефр Камчатки [Portnyagin et al., 2019; Shcherbakov et al., 2011] ложатся в некоторый тренд (Рис. 44), то добавление SiO₂ к составу стекол расплавных включений требуется проводить до того момента, пока составы расплавных включений не совпадут с этим трендом, на котором лежат также и составы стекол Паужетской кальдеры. Чтобы выразить данный процесс количественно, было необходимо описать складывающийся тренд составов стекол тефр Камчатки [Portnyagin et al., 2019; Shcherbakov et al., 2011] какой-либо функцией. Для удобства все тефры были разбиты на три группы. В пределы первой группы вошли составы тефры

вулканов Ксудач и Авачинский и часть составов тефр Ильинского вулкана. Эта группа

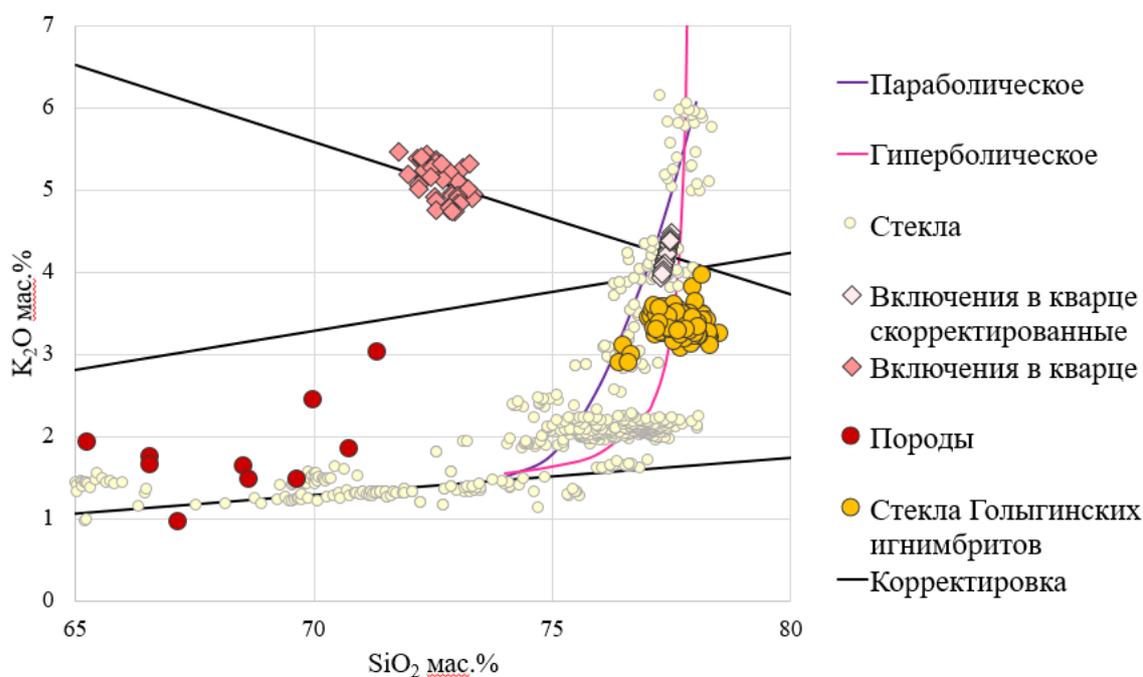


Рис. 44 На графике приведены составы тефр Камчатки [Portnyagin et al., 2019; Shcherbakov et al., 2011], образующие тренд. Значительную часть этого тренда можно описать двумя функциями: параболической $y = \frac{(x-74)^2}{3.5} + 1.5$ и гиперболической $y = \frac{1}{-x+78} + 1.3$. Таким образом, представляется возможным рассчитать - сколько массовых процентов SiO₂ нужно добавить в расплавные включения кварца иольгинских илгнимбритов, чтобы их состав легли на функции, описывающие составы тефр Камчатки.

составов описывается прямой идущей, параллельно линии, разделяющей низко и умеренно-калиевые серии пород. Вторая, промежуточная группа включает в себя соствы

тефр Курильского озера и Ильинского вулкана и описывает область перехода от субгоризонтального тренда составов к субвертикальному.

Третья группа включает составы тефр вулканов Карымский, Ходутка, Безымянный, Кошелева, части тефр вулканов Авачинский и Опала и описывает субвертикальный тренд. Составы тефры этой группы были очень разбросаны, так что для этой группы было

Таблица 5 Оценка среднего значения массовых процентов SiO ₂ , которые необходимо добавить к составам расплавных включений для того, чтобы их составы соответствовали гиперболической или параболической модели описания, а также погрешность 2σ для среднего значения, максимальное и минимальное значения. И усредненные значения для двух моделей.			
SiO ₂ мас. %	Параболическая модель	Гиперболическая модель	Среднее значение по двум моделям
Среднее	19.34	22.16	20.75
2σ	3.72	3.49	3.61
Максимальное	22.46	26.39	24.43
Минимальное	16.44	19.27	17.86

проведено усреднение составов по 0.1 % K₂O. На рисунке 39 приведены графики двух функций: параболической $y = \frac{(x-74)^2}{3.5} + 1.5$ и гиперболической $y = \frac{1}{-x+78} + 1.3$, при помощи которых мы описали поведение составов тефр второй и третьей групп. Количество мас. % SiO₂, которые необходимо добавить к каждому из расплавных включений для того, чтобы составы стекол этих включений легли на общий тренд тефр Камчатки, рассчитывалось по пересечению прямой, на которой лежат составы каждого включения при добавлении к нему SiO₂, и одной из функций, описывающих тренд тефр Камчатки. Уравнение добавления SiO₂ к составу стекол включений будет иметь вид $y = -0.17877x + b$ где b – индивидуально для каждого включения и рассчитывается по формуле $b = K_2O - kSiO_2$. Где K₂O и SiO₂ - это измеренные массовые проценты для каждого из расплавных включений, сумма анализа предварительно должна быть приведена к 100%. В Табл. 5 приведены средние значения мас. % SiO₂, которые необходимо добавить к расплавным включениям, чтобы их составы легли на тот или

иной график. Усредненное значение для всех расплавных включений по двум моделям составляет 20.75 ± 3.61 мас. %.

Таблица 6 Составы включений кварца Голыгинских игнимбритов до внесения корректировки и после.											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
Включения до корректировки	72.70	0.16	15.46	0.39	0.02	0.02	0.64	0.05	5.08	5.28	0.21
Включения после внесения корректировок	77.34	0.14	12.80	0.32	0.01	0.02	0.53	0.04	4.21	4.37	0.17

Ниже в таблице 6 приведены усредненные составы включений в кварце до внесения корректировок и после.

Промежуточные выводы

Оценка давления, температуры и летучих

Для приблизительной оценки содержания летучих компонентов, таких как хлор и вода были использованы полученные на микрозонде данные с измеренным кислородом. Среднее содержание хлора составило около 0.2 мас. %. Содержание воды оценивали по «избыточному кислороду» из предположения, что все летучие за исключением также измеренного хлора и соединений серы представлены водой. Рассчитывалась разность сумм анализов стекол, которая получалась при измерении всех элементов, включая кислород, и сумм анализов стекол, которая получалась при расчете кислорода по стехиометрии. Получившаяся разность является приблизительной оценкой содержания мас. % H₂O. Более длительный пересчет, учитывающий степень окисления железа, показал пренебрежимо малую разницу (максимальная - 0.1 мас. % H₂O) между случаями, когда все железо представлено в двухвалентной форме, и когда все железо представлено в трехвалентной форме. Группа включений образца VK19K-6-7 сильно отличается от остальных по рассчитанному содержанию H₂O (Рис. 45). Из этого видно, что в расплавных включениях в кварце образца VK19K-6-7 сохранилось наибольшее количество воды. Для образца VK19K-6-1 среднее содержание воды составило 0.19 мас. % (погрешность 2σ по H₂O составляет 0.82 мас. %; и 1.45% по сумме анализа). Для образца VK19K-6-2 среднее содержание воды составило 0.32 мас. % (погрешность 2σ по

H₂O составляет 0.43 мас.% и 1.45% по сумме анализа). Для образца VK19K-6-3 среднее содержание воды составило -0.14 мас.% (погрешность 2σ для по H₂O составляет 1.56 мас.% и 3.21% по сумме анализа). Для образца VK19K-6-7 среднее содержание воды составило 1.61 мас.% (погрешность 2σ для по H₂O составляет 1.07 мас.% и 1.55 % по общей сумме). Все эти значения значительно меньше концентраций воды, характерных для подобных пород и геодинамических обстановок [Плечов и др., 2010; Beddoe-Stephens et al., 1983].

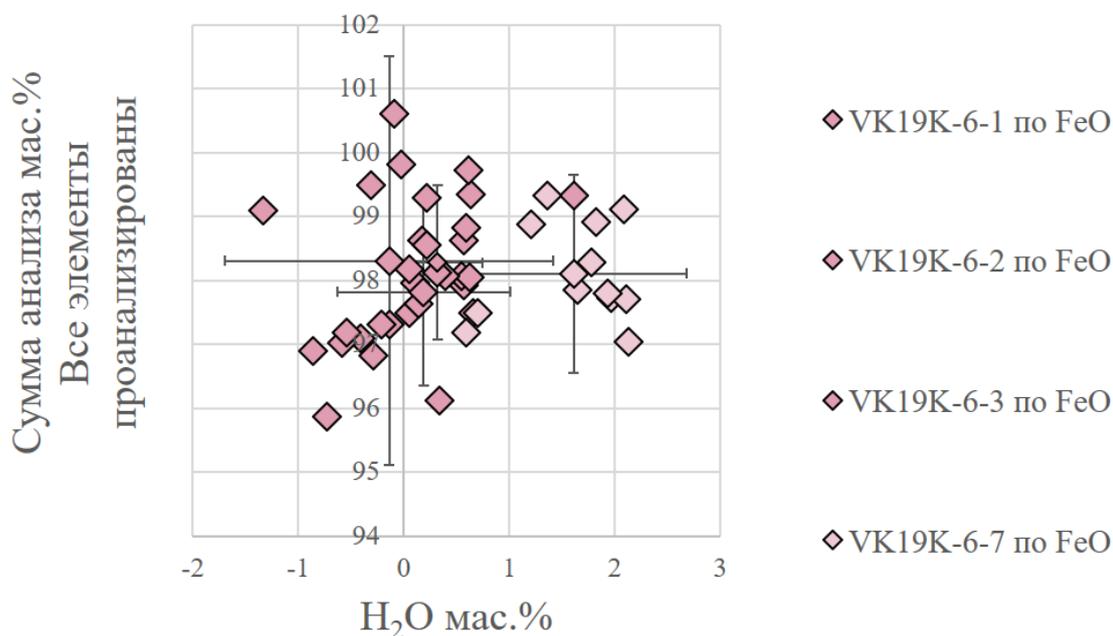


Рис. 45 На данном графике представлены содержания воды, рассчитанные по «избыточному кислороду» для стекол расплавных включений в кварце Гольгинских игнимбритов. С приведенными средними значениями для каждого образца и погрешностью для каждого среднего в 2σ.

Скорректированные составы расплавных включений в кварце Гольгинских игнимбритов соответствуют давлению 1-2 Кбар [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991] (Рис. 46). Таким образом, концентрации воды могут соответствовать диапазону от 1.61 мас.% (по «избыточному кислороду») до 4.1 мас.% при 1 кбар и 5.45 мас.% при 2 кбар рассчитанным в программе Petrolog_v3.1.1.3 по модели [Moore et al., 1998] и скорректированным составам расплавных включений. Из литературы известно, что для стекол расплавных включений в зернах плагиоклаза кальдеры Курильское озеро,

вложенной в Паужетскую кальдеру, содержания воды оцениваются в 5.9-7.5 мас.% [Плечов и др., 2010], что выше полученных оценок содержания воды для расплавных включений Паужетской кальдеры. Однако, если моделировать кристаллизацию при давлении 3 Кбар, то концентрации воды для расплавов Паужетской кальдеры будут соответствовать 7.5 мас.% [Moore et al., 1998]. Что согласуется с литературными данными. Оценка давление 3 кбар в основном по расплавным включениям образца

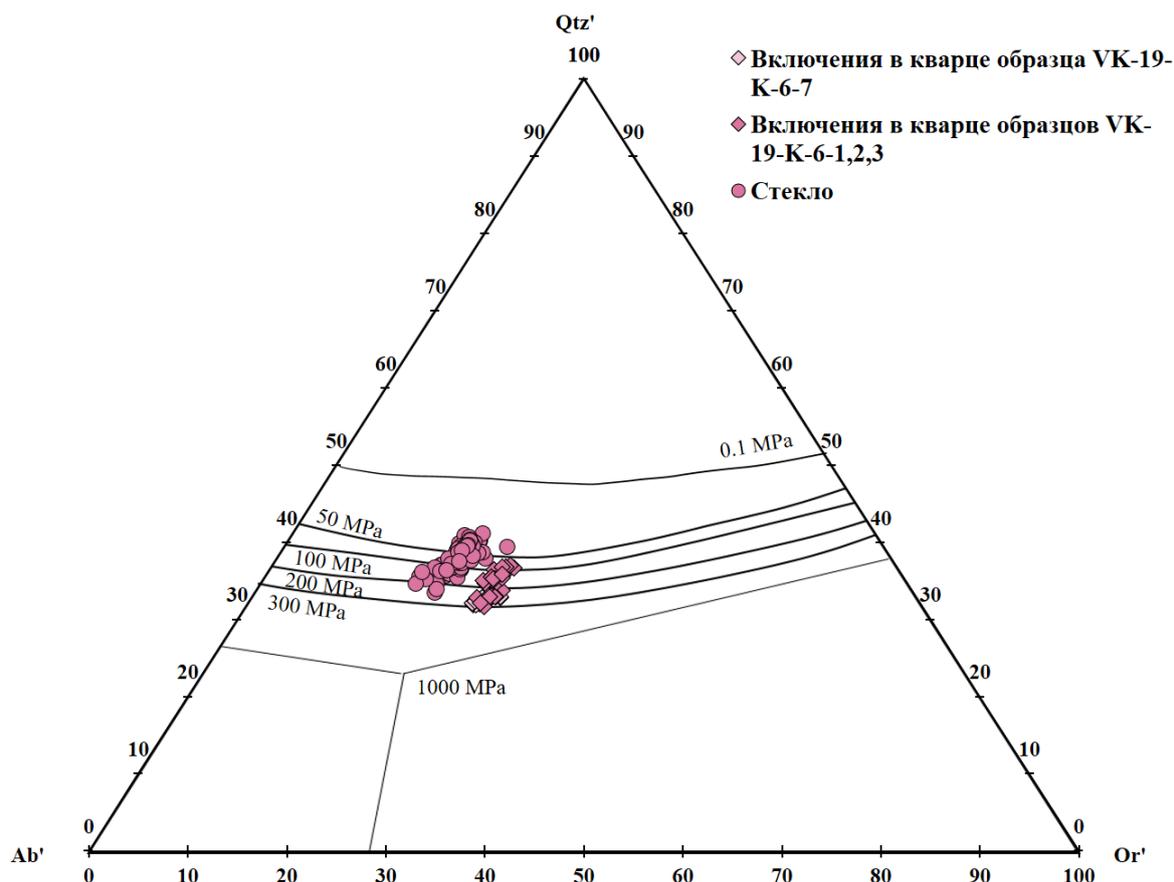


Рис. 46 Диаграмма оценки давления [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991] по скорректированным составам расплавных включений и составам стекол тефр Паужетской кальдеры [Ponomareva et al., 2018]. Включения, лежащие на котектической линии, соответствующую 3 Кбар, в преобладающем большинстве содержат видимые дочерние фазы пироксена, что искажает начальный состав захваченного расплава. А составы расплавных включений без дочерних фаз соответствуют давлениям 1-2 Кбар.

VK19K-6-7, содержащим дочернюю фазу пироксена (Рис. 46). Оценка давления [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964; Ebadi, Johannes., 1991] по стеклам тефр Паужетской кальдеры [Ponomareva et al., 2018] дает диапазон значений от 2 Кбар до атмосферного давления.

По откалиброванному ликвидусному геотермометру [Plechov et al., 2023] температура для стекол [Popomareva et al., 2018] в среднем составляет 715 °С, для включений в кварце образцов VK19K-6-1,2,3 и, соответственно, давления 2 Кбар – 719 °С. И для включений в кварце образца VK19K-6-7 и давления 3 Кбар – 717 °С. Оценка температуры кристаллизации кварца по вхождению титана в кварц лежит в диапазоне от 877 до 784 °С, средняя температура равна 839 °С при допущении, что активность TiO₂ равна 1. В таком случае полученные температуры имеют погрешность ±21 °С [Wark, Watson, 2006]. Также были оценены температура 988 °С и давление 4.6-5.2 Кбар [Ridolfi et al., 2012] по наименее измененным зернам амфибола. Плаггиоклаз, как описано выше, часто зональный, с более основной центральной частью An 65-85 по сравнению с более поздними зонами роста An 45-65. Соответственно оценка температуры по амфибол-плаггиоклазовому геотермометру лежит в интервале значений температуры от 904 до 1170 °С [Holland, Blundy, 1994].

Хангар

Петрография пород

В ходе работ над кандидатской диссертацией была составлена представительная коллекция из более 113 образцов извержений вулкана Хангар, из которых к извержениям 7900-7600 относится 96 образцов. Из них были отобраны наиболее представительные по морфологическим и стратиграфическим соображениям образцы – около 50. После первичного изучения 50 образцов было выделено 7 наиболее представительных, для которых был произведен петрографический анализ. Все изученные образцы были отобраны Л.И. Базановой в полевых работах на вулкане Хангар в 1990 и 1998 годах. Образцы 349-90 и 98106-15 относятся к нижнему пирокластическому потоку (III единица), 392-90 и 275-90 ко второму пирокластическому потоку (II единица), I пирокластический поток представлен образцом 179-90. Все перечисленные выше образцы относятся к проксимальным отложениям извержения ХГ7900. Также была изучена тефра образцов 98106-2, 98106-3а, 98016-10 относящаяся к извержению Х7600, оно же – высококалийевые извержение вулкана Хангар, часто объединяющееся с извержением ХГ7900. При этом образец 98106-2 – характеризует основание пирокластических отложений, а 98016-10 – кровлю.

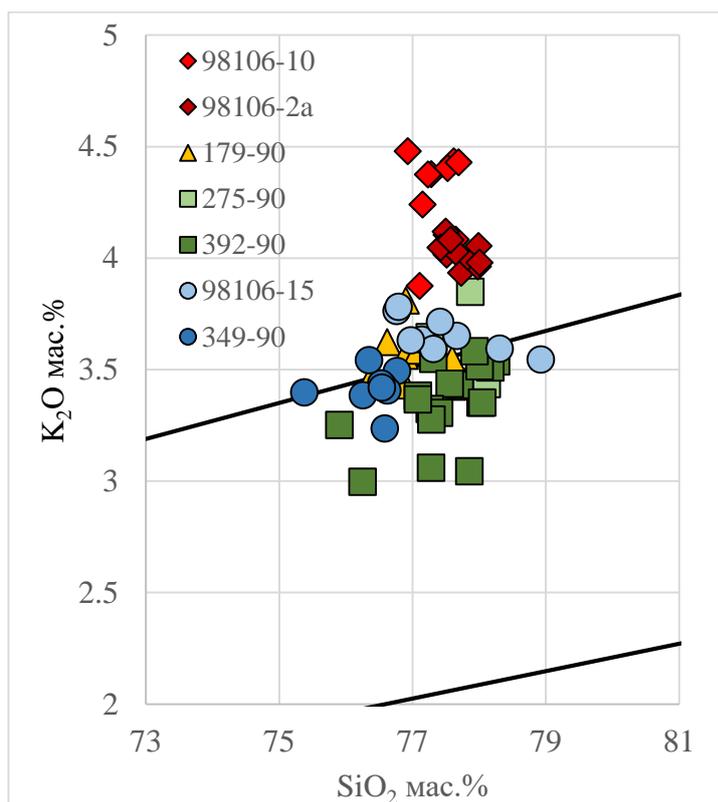


Рис. 47 Составы стекол прикlastического материала вулкана Хангар.

пирокластического потока), лежат на границе умеренно и высококалиевой серий. Образцы 349-90 и 392-90 относятся к умеренно-калиевой серии. Образцы извержения ХГ7600 - 98106-2, 98106-3а, 98016-10 – к высококалиевой (Рис. 47).

Кристаллы кварца были обнаружены в образцах 98106-3а, 392-90 и 98106-15, что ставит под сомнение ассоциацию высококалиевых стекол с кварцем. Биотит присутствует во всех изученных образцах, однако, в образцах II пирокластического потока 392-90, 275-90, а также образце 349-90, он значительно изменен. Ранее для продуктов извержения Хангара характеристическим считалось наличие слюды, однако, также практически во всех образцах встречены амфибол (кроме образцов 98106-15 и 275-90) и ортопироксен (кроме 98106-15). Плаггиоклаз образцов демонстрирует значительные вариации по составу и зональности, однако, могут быть выделены две группы – с резорбированной внешней частью и без видимых зон резорбции. В целом, плаггиоклаз без зон резорбции характерен для образцов 98106-3а, 179-90 и 98106-15, с внешней зоной резорбции – 392-90, 275-90 и 349-90.

Образец 98106-3а занимает промежуточное положение. Детальная петрографическая характеристика фаз проводилась для образцов 98016-2 и 98016-10, в то время как зерна кварца характеризовались из образца 98016-3а, т.к. именно в данном образце были обнаружены наиболее пригодные для дальнейшей интерпретации расплавные включения.

Составы стекол, изученных образцов, показали, что стекла 98106-15, 275-90 и 179-90 (по одному из каждого

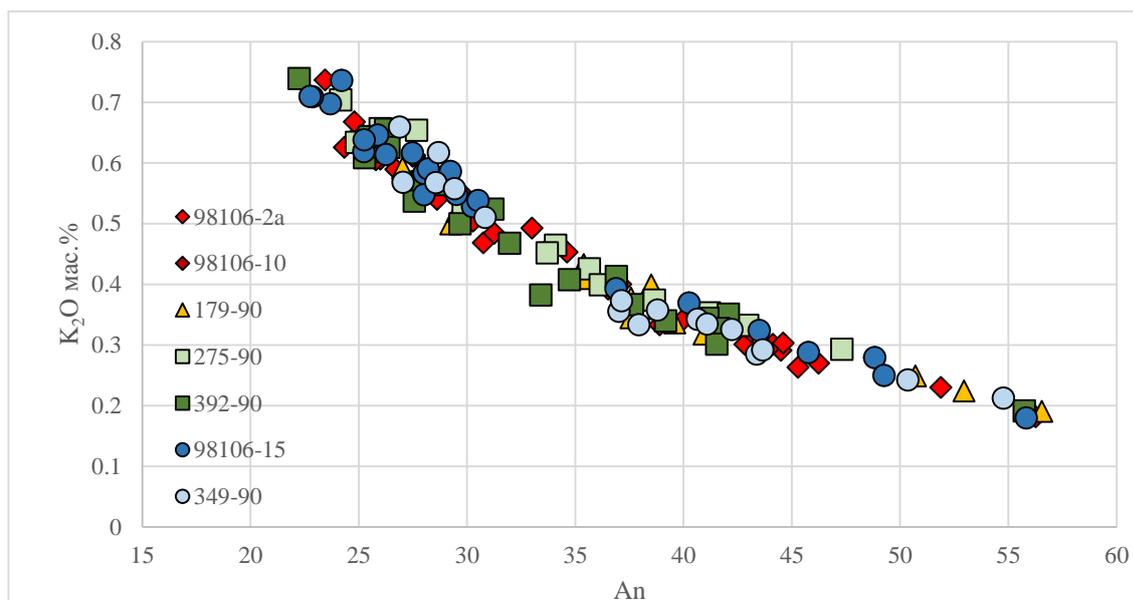


Рис. 48 Составы плагиоклазов разных образцов вулкана Хангар, извержения 7900 и 7600. Видно, что составы плагиоклазов составляют единый тренд

Составы плагиоклазов из разных образцов формируют единый тренд An22-An56 при содержании K_2O от 0.2 до 0.7 мас.% (Рис. 48). Кварц ранее [Толстых и др., 2021] был описан в продуктах извержения ХГ, однако, для какого именно извержения он характерен (НК-КНГ или МК-КНГ) установлено не было. По результатам наших исследований можно заключить, что кварц присутствует во всех образцах НК-КНГ, и в менее, чем половине образцов МК-КНГ, причем для образцов МК-КНГ не установлено наличие зависимости между содержанием K_2O в стекле и присутствием кварца. Во всех изученных образцах присутствует ортопироксен – равновесный без зональности или с внешней зоной, обогащенной FeO (до 20 мас.%). Биотит присутствует также во всех изученных образцах в двух видах – в самостоятельных зернах и в реакционных каймах амфибола и титаномагнетита. При этом в одном образце может присутствовать биотит как с реакционными каймами, так и без них. Амфибол (роговая обманка-паргасит) присутствует также во всех изученных образцах в разных видах: в составе литокластов, в реакционных каймах по биотиту, в виде самостоятельных зерен и в качестве включений в кварце (Рис. 49).

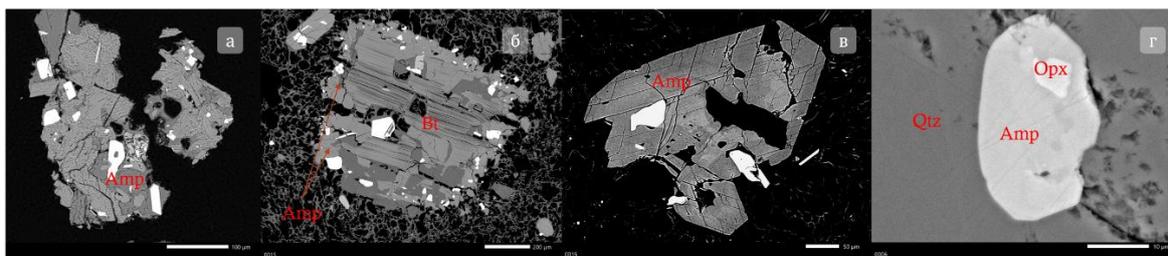


Рис. 49 BSE изображения амфиболов в пирокластическом материале Хангара. А – амфибол в составе литокласта Б – амфибол в составе реакционной каймы по биотиту В – самостоятельное зерно амфибола с остаточной зональностью Г – включение амфибола в зерне кварца, причем в амфиболе также присутствует включение ортопироксена

Основная часть исследования по определению состава расплавных включений и стекол на кристаллокластах кварца была проведена Балашовой Анной в 2012, в данном исследовании были описаны типы включений в кварце, получены и проинтерпретированы CL-снимки, а также определены давления и температуры кристаллизации кварца. Детально были изучены кристаллокласты кварца образца тефры 98106-3а из коллекции тефр Хангара Лилии Ивановны Базановой (лаборатория динамической вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск- Камчатский).

Морфология включений в кварце

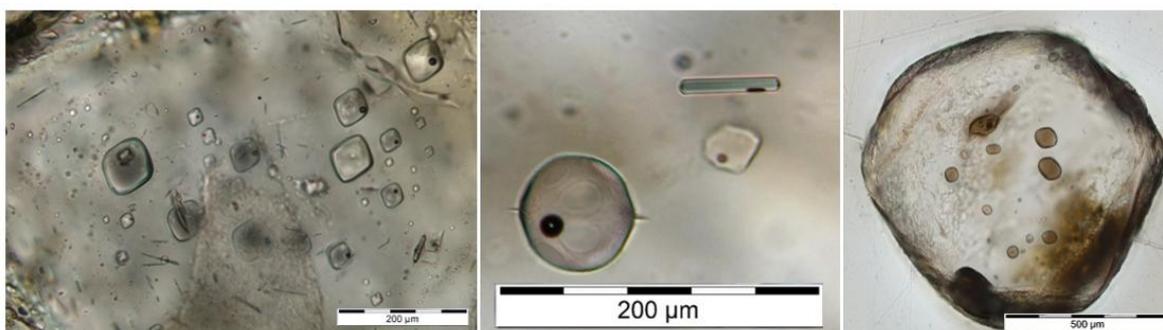


Рис. 50 Фото первичных расплавных включений в кристаллокластах кварца образца тефры 98106/3. Левое фото – расплавные включения с формой обратной огранки и усадочными пузырьками. Наиболее крупные включения расположены по зонам роста, однако это не очевидно. Мелкие включения гораздо более явно маркируют отдельные зоны роста. Также по зонам роста в это кристалле расположены твердофазные включения тонких игольчатых кристаллов, вероятно, апатита. Центральное фото – в нижней левой части фото приведено расплавное включение формы обратной огранки с усадочным пузырьком, в верхнем правом углу расположено твердофазное включение предположительно апатита. Правое фото – расплавные включения с формой обраной огранки, расположенные по зоне роста кристалла. Стекло данных включений имеет коричневатый оттенок, что может свидетельствовать о частичной раскристаллизации. Фото в проходящем свете.

Для исследования была выбрана монофракция зерен кварца. Включения в кварце образца 98106/3 представлены как расплавленными включениями, так и гетерофазными включениями, так и твердофазными включениями. Первичные расплавленные включения располагаются как по всему объему кристаллокластов, так и маркируя определенные зоны роста. По тем же зонам захватываются твердофазные включения предположительно апатита (Рис. 50). Все первичные расплавленные включения имеют форму обратной огранки различной степени оформленности (Рис. 50).

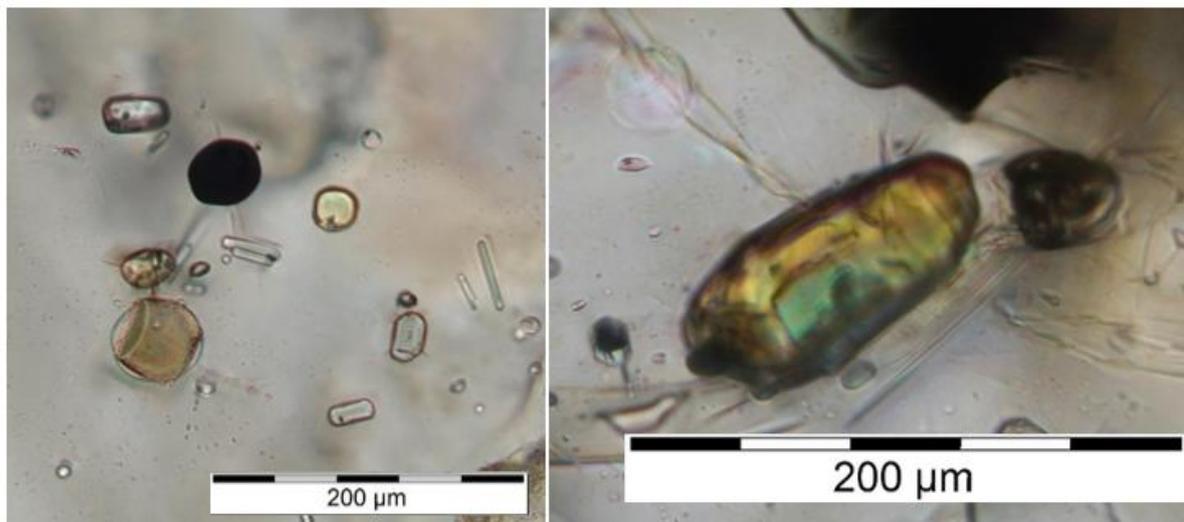


Рис. 51 Левое фото - твердофазные включения, захваченные по зоне роста. Предположительно представленные апатитом, полевым шпатом, биотитом и магнетитом. Правое фото – предположительно твердофазное включение амфибола. Фото в проходящем свете.

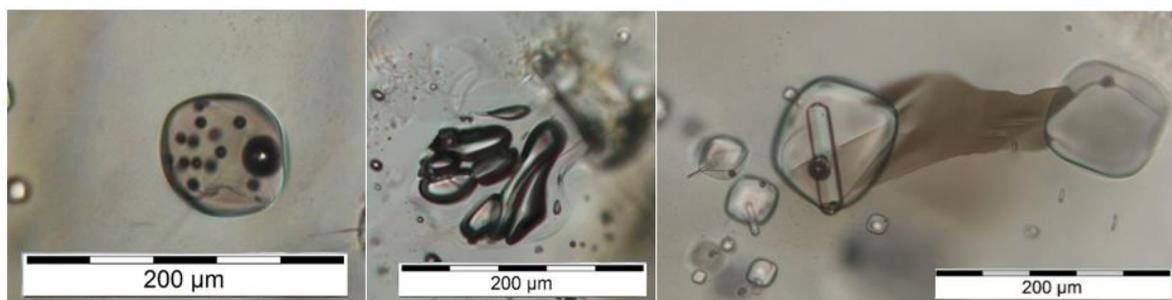


Рис. 52 Левое фото – включения гетерофазного захвата флюидной фазы и расплава. Центральное фото – «включение» типа «песочные часы» или «бутылочное горлышко». Правое фото – включения гетерофазного захвата расплава и кристаллов, предположительно апатита. Наиболее крупное включение декрепетировано. Фото в проходящем свете.

Подавляющее большинство первичных расплавленных включений имеет усадочный пузырек, занимающий по объему около 5%. Часть первичных расплавленных включений имеет коричневатый оттенок, что может говорить о начавшейся раскristаллизации

(Рис. 50). Твердофазные включения представлены множеством различных фаз, к сожалению, они не подвергались детальному изучению в рамках данной работы, и надежно удалось идентифицировать только апатит. Однако, опираясь на литературные данные можно предположить, что они представлены также полевыми шпатами, биотитом, магнетитом и в очень редких случаях амфиболом (Рис. 51). В отдельных случаях можно предположить, что твердофазные включения подверглись частичному повторному плавлению. Включения гетерофазного захвата часто представлены одновременно захваченными кристаллами апатита и расплава (Рис. 52). Также сравнительно часто встречаются включения гетерофазного захвата представленные газовой фазой и стеклом (Рис. 52). Также в кварце вулкана Хангар встречаются «заливы» с большим количеством газовых пузырей, т.е. «включения» типа «песочные часы» или «горлышко бутылки» как в кварце толщи Бишоп тафф (Рис. 52).

CL изображения кварца

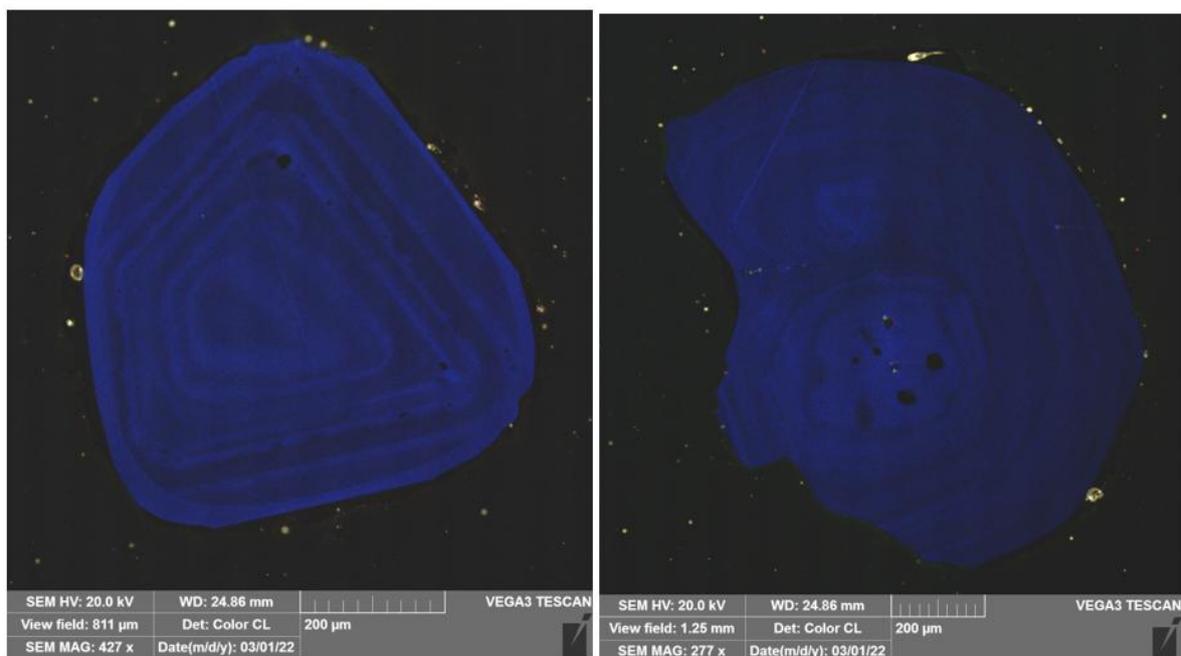


Рис. 53 CL-изображения кристаллокластов кварца образца 98106/3 вулкана Хангар. Левое фото – кристаллокласта с темной центральной зоной, тонкой магматической зональностью, хорошо видны четкие границы между зонами. Видно, что включения захватываются по отдельным зонам, соответствующим повышенной интенсивности и яркости. Также хорошо видна внешняя яркая интенсивная зона. Правое фото – сросток двух зародышей зерен кварца. В центральной части одного из зародышей видны следы скелетного роста и множество захваченных расплавных включений.

По зональности кварц образца 98106/3 относится к типичному магматическому кварцу. Из объектов, рассматриваемых в данной работе, больше всего похож на

кристаллокласты кварца кальдеры Лонг Валли. Т.е. обладает ритмичной зональностью с четкими границами между зонами. В большинстве кристаллокластов центр зерен более темный (Рис. 53). Встречаются отдельные более или менее однородные зерна кварца, однако, их сравнительно мало. У большинства зерен можно выделить внешний более светлый, яркий и интенсивный слой. В кварце вулкана Хангар хорошо видно, что включения захватываются по зонам, соответствующим повышенной яркости и интенсивности. В отдельных зернах видно, что включения захватывались при скелетном росте центральной зоны кристалла (Рис. 53). Средняя концентрация титана составляет 59 ppm, максимальная – 97 ppm и минимальная 25 ppm. Концентрация титана во внешних ярких интенсивных зонах соответствует 77 ppm.

Составы включений

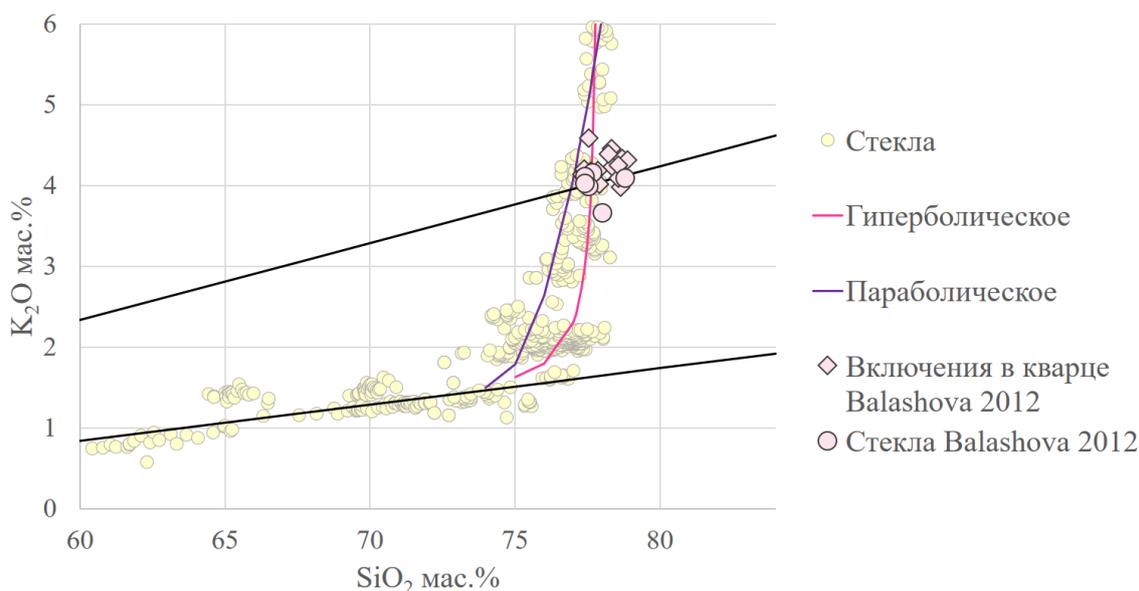


Рис. 54 На графике приведены составы тефр Камчатки [Portnyagin et al., 2019; Shcherbakov et al., 2011], образующие тренд. Значительную часть этого тренда можно описать двумя функциями: параболической $y = \frac{(x-74)^2}{3.5} + 1.5$ и гиперболической $y = \frac{1}{-x+78} + 1.3$. Видно, что составы стекол включений в кварце образца 98106/3, а также стекол, налипших на кристаллокласты образуют единое компактное поле составов, лежащее на границе высоко и умеренно-калиевых серий и на трендах, описывающих составы тефр Камчатки.

Согласно работе [Балашова и др., 2012] составы включений в кварце образца 98106/3 имеют риолитовый состав, также риолитовый состав имеют пленки стекла, налипшие на кристаллокласты (Табл. 7). Все они образуют единое компактное поле составов. При сопоставлении состав включений и стекол пленок с составами тефр Камчатки видно, что

составы стекол образца 98106/3 лежат на тренде, который можно описать двумя функциями: параболической $y = \frac{(x-74)^2}{3.5} + 1.5$ и гиперболической $y = \frac{1}{-x+78} + 1.3$, описывающем составы тефр Камчатки, а также на границе высококалийевой и умереннокалийевых серий [Gill, 1981] (Рис. 54). Концентрации SiO₂ находятся в диапазоне от 77.32 до 78.88 мас.%, а среднее содержание K₂O в системе – 4.1 мас.%.

Таблица 7 Усредненные составы стекол расплавных включений в кварце вулкана Хангар и стекол, налипших на кристаллокасты кварца по Балашовой 2012												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl
Включения в кварце	77.94	0.15	12.56	0.67	0.08	0.14	0.70	4.20	3.38	0.08	0.02	0.08
Пленки стекла на кристаллокластах	74.81	0.14	12.66	0.67	0.07	0.11	0.77	4.01	3.64	0.05	0.01	0.07

Промежуточные выводы

Оценка давлений [Ridolfi, 2021] для разных групп амфиболов - в составе литокластов, в реакционных каймах по биотиту, в виде самостоятельных зерен и в качестве включений в кварце, соответствует 450, 400, 270 и 180 МПа соответственно. Все перечисленные выше группы амфиболов встречаются как в продуктах изврежения ХГ7900 и ХГ7600, причем для ХГ7900 во всех пирокластических потоках. Температура и фугитивность кислорода оценивалась по [Ridolfi, 2021] и по равновесию титаномагнетит-ильменит [Yavuz, 2021]. Для I пирокластического потока ХГ7900 оценки температуры составили 825 – 895 °C / -(11-12.9) logfO₂ и 785-850/ -(13.1-14.2) °C соответственно, для II ХГ7900 898-1017 °C / -(11-11.3) logfO₂ и 855-871 °C / -(12.8-13) logfO₂ соответственно, для III ХГ7900 895 °C / -(11/2) logfO₂ и 860 °C / -(13.1) logfO₂ соответственно и НК-КНГ (ХГ7600) 871-927 °C / -(10-11.8) logfO₂ и 801-858 °C / -(13-13.9) logfO₂ соответственно. Оценка содержания воды как рамановской спектроскопией, так и по «недостатку суммы» [Kotov et al., 2021] как в стеклах пемз МК-КНГ и пирокластическом материале НК-КНГ, так и в первичных стекловатых включениях в кварце НК-КНГ позволили оценить содержание воды в расплаве от 4 до 6 мас.% H₂O. С ростом кремнекислотности концентрации воды в системе увеличиваются. Максимальное содержание воды в расплавных включениях – 6.27 мас.% , при этом среднее – 3.7 мас.%, среднее содержание воды в стеклах на кристаллокластах кварца – 2.2 мас.%. По данным работы

[Балашова, 2012] содержания серы в системе лежат в диапазоне от 0.01 до 0.05 мас.%, при среднем содержании 0.02 мас.%. Максимальное содержание Cl во включениях в кварце – 0.11 мас.% при среднем содержании - 0.08 мас.%, среднее содержание в стеклах, налипших на кристаллокласты – 0.07 мас.%.

Все изученные кристаллокласты кварца образца 98106/3 по типу зональности являются магматическими. Можно выделить несколько зон захвата включений, которые могут находиться как в центре, так и на периферии кристалла.

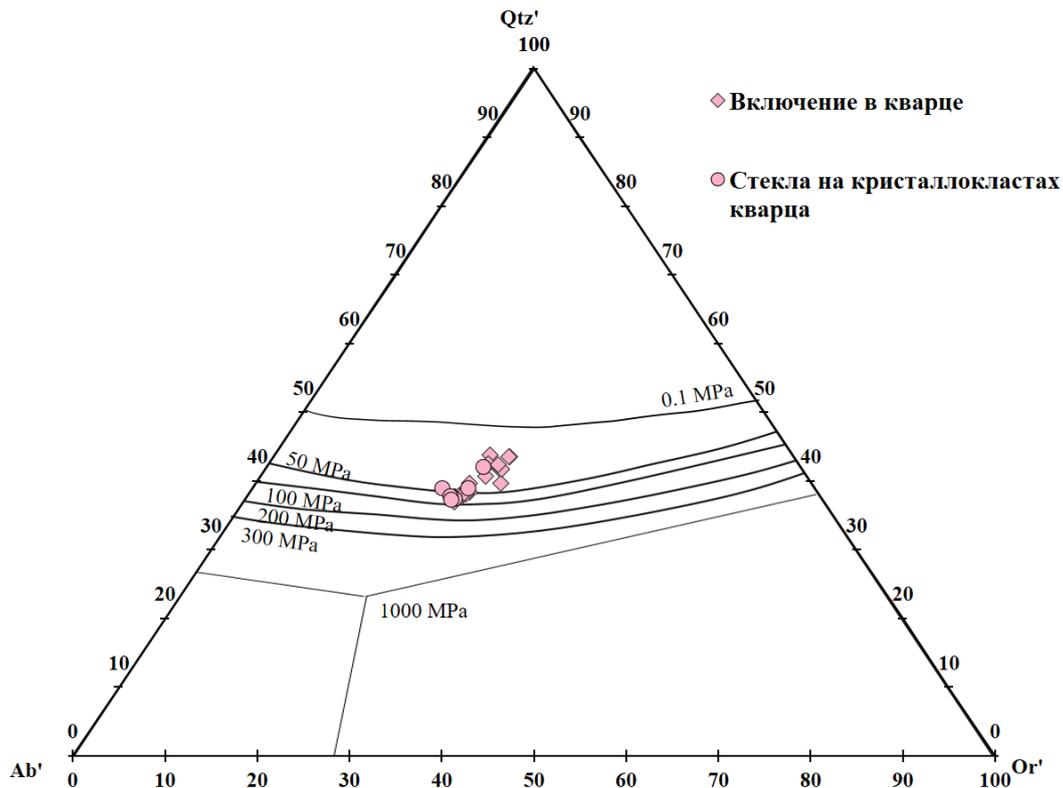


Рис. 55 Диаграмма оценки давления [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991] по составам стекол пленок, налипших на кристаллокласты кварца, и расплавных включений в кварце.

Оценка температуры кристаллизации кварца образца 98106/3 по вхождению титана в кварц лежит в диапазоне от 743 до 602 °С, средняя температура равна 684 °С при допущении, что активность TiO_2 равна 1. В таком случае полученная температура имеют погрешность ± 21 °С [Wark, Watson, 2006]. Если принять активность титана равной 0.6, то температура будет соответственно от 807 до 650 °С, а средняя температура составит 742 °С.

Оценка давления по [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes, 1991] для стекол расплавных включений в кварце, а также для стекол, налипших на кристаллокластах кварца, составляет менее 0.5 кбар, т.е. является атмосферным (Рис. 55). Часть составов даже попадает в поле растворимости кварца, что, вероятно, может быть объяснено сложной магматической системой Хангара. По откалиброванному ликвидусному геотермометру [Плечов и др., 2023] температура для расплавных включений в кварце и для стекол, налипших на кристаллокласты в среднем составляет 726 и 678 °С соответственно.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы: Извержение ХГ 7600 л.н. сформировало, по всей видимости, исключительно высококалиевую тефру. В пределах извержение ХГ 7900 л.н. было как минимум три пирокластических потока, в пределах которых не весь материал можно отнести к умеренно-калиевой серии. Каждый пирокластический поток содержал как высококалиевые, так и умеренно-калиевые разности стекол. Составы и взаимоотношения минералов свидетельствуют о кристаллизации двух магм, а также вероятных процессах смешения.

Эльбрус



Рис. 56 Фотография пепловой линзы в лессовом обрыве в месте отбора образца ОТК-2021-L-3

Изучался образец тефры Эльбруса ОТК-21-L-3, любезно предоставленный сотрудником института географии РАН Евгением Александровичем Константиновым при содействии Веры Викторовны Пономаревой. Образец тефры был отобран в лессовом обрыве старой террасы реки Кума недалеко от села Отказное Ставропольского края. Место отбора имеет координаты 44.294582 N 43.858559 W. Тефра залегает в виде длинной линзы переменной мощности. В верхней части линзы преобладает тонкий пепловый материал, в средней части сцементированный пепловый материал и нижняя часть линзы представлена зернистой пемзой (Рис. 56). Наш образец

относится к нижней части линзы и представляет собой зернистый пемзовидный

материал соответственно. При первичном макроописании образец представляет собой существенно пемзовый материал с большим количеством кристаллокластов плагиоклаза и кварца, с редко встречающимися кристаллокластами пироксена и слюды. Данная тефра имеет неоплейстоценовый возраст [Константинов и др., 2021], что не соответствует ни одному из ранее выделенных этапов активности, и теоретически может относиться как к третьей фазе активности (менее 35 тыс. лет назад), так и ко второй (110-70 тыс. лет назад) [Лебедев и др., 2010].

Минералогический состав тефры

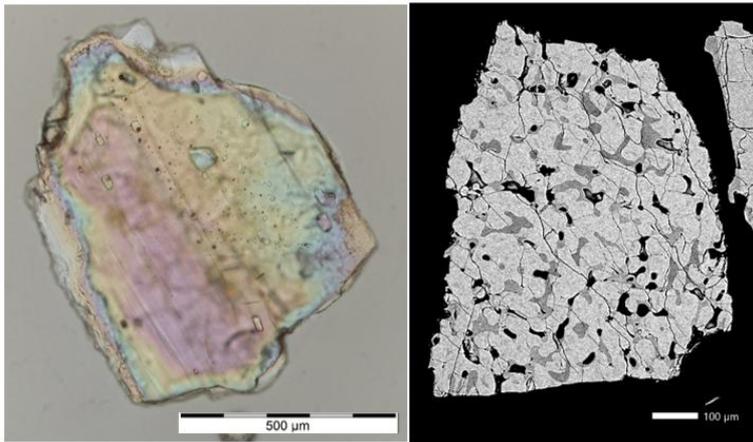


Рис. 57 Кристаллокласты плагиоклаза образца ОТК-2021-L-3. На левом фото хорошо видна внутренняя зона, насыщенная расплавленными включениями. На правом фото представлен обломок зерна, пронизанный каналами, выполненными стеклом. Левое фото - в проходящем свете. Правое фото - в отраженных электронах.

стекла по краям и трещинам, что позволяет предположить начавшийся процесс плавления. Кристаллокласты плагиоклаза как правило либо незональные, либо слабозональные по составу. В преобладающем количестве кристаллокластов плагиоклаза есть зоны с большим количеством расплавленных включений (Рис. 57).

В качестве включений в кристаллокластах полевого шпата также содержатся кристаллы апатита, слюды и пироксена. Также встречаются отдельные обломки кристаллов плагиоклаза, пронизанные сетью каналов расплава, которые вероятнее всего представляют собой центральную часть отдельных зерен. Такие структуры как правило формируются в результате плавления. Составы подобных обломков наиболее близки к составам плагиоклазов микроксенолита. Плагиоклаз микроксенолита однороден в

В составе обломков тефры образца ОТК-2021-L-3 были обнаружены кристаллокласты плагиоклаза, кварца, пироксена и биотита, гиалокласты, обломки пемзочек и микроксенолиты.

Микроксенолит представлен сростком зерен плагиоклаза, пироксена, амфибола, апатита, титаномагнетита и небольшим количеством

отраженных электронах (Рис. 57) и заполняет интерстиции между идиоморфными кристаллами амфибола, ортопироксена и биотита.

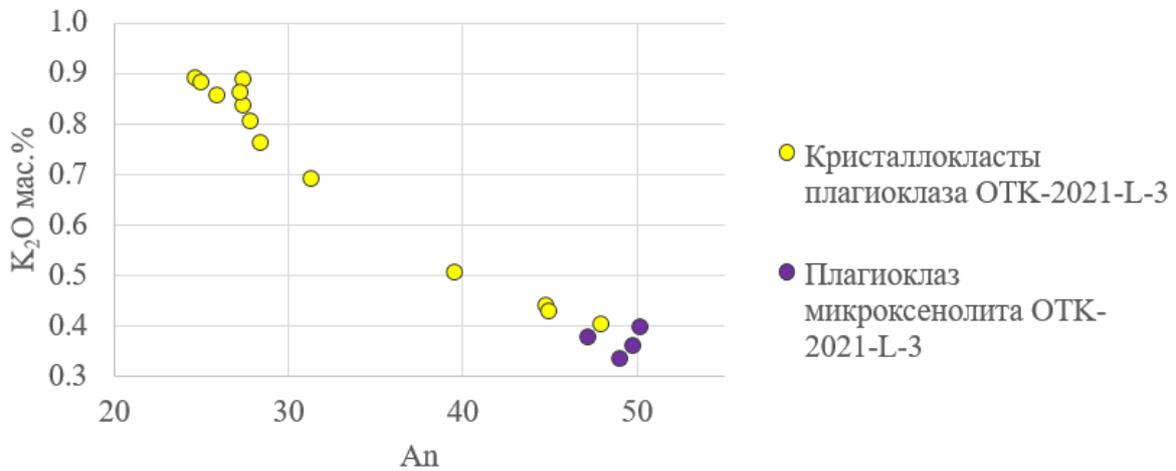


Рис. 58 Диаграмма составов плагиоклаза в терфе образца ОТК-2021-L-3. Как видно на диаграмме составы кристаллокластов плагиоклаза более кислые, нежели составы плагиоклаза микроксенолита и ложатся на один тренд.

Состав плагиоклазов микроксенолита соответствует An 49 и содержанию K₂O 0.36 мас.%, что соответствует наиболее основным и наименее калиевым полевым шпатам образца ОТК-2021-L-3. Составы плагиоклазов микроксенолита и кристаллокласт образуют единый тренд (Рис. 58).

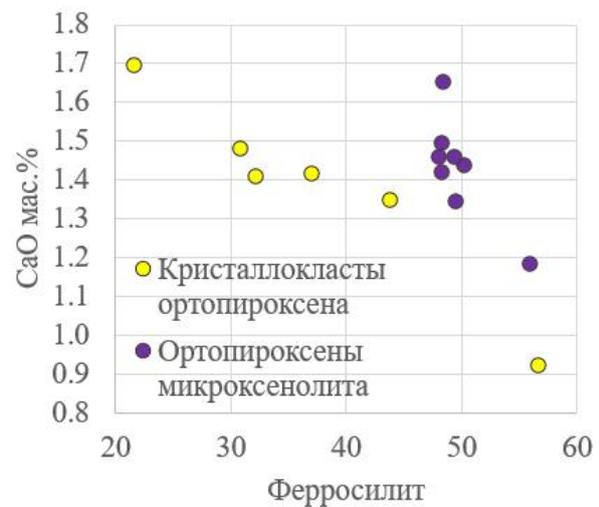
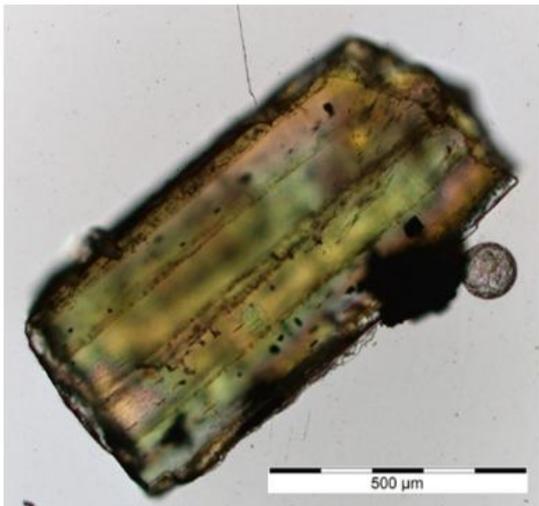


Рис. 59 На фото представлен кристаллокласт пироксена с незначительным количеством твердофазных и расплавных включений. Фото в проходящем свете. На правом рисунке представлена диаграмма составов пироксенов кристаллокластов и микроксенолита.

Также был обнаружен крупный росток полевого шпата в кварце, отвечающий составу Ab_{33} . Кристаллокласты пироксена представлены ортопироксеном энстатит-ферросилитового ряда, содержащим большое количество как расплавных, так и твердофазных включений либо в центральной зоне кристалла, либо по всему объему (Рис. 59). В качестве твердофазных включений выступают в частности рудный минерал и слюда. Для кристаллокластов пироксена характерно наличие тонкой (около 20 мкм) внешней более железистой зоны. Составы ортопироксенов микроксенолита в целом более железистые, чем составы кристаллокластов, однако они не образуют единого тренда (Рис. 61).

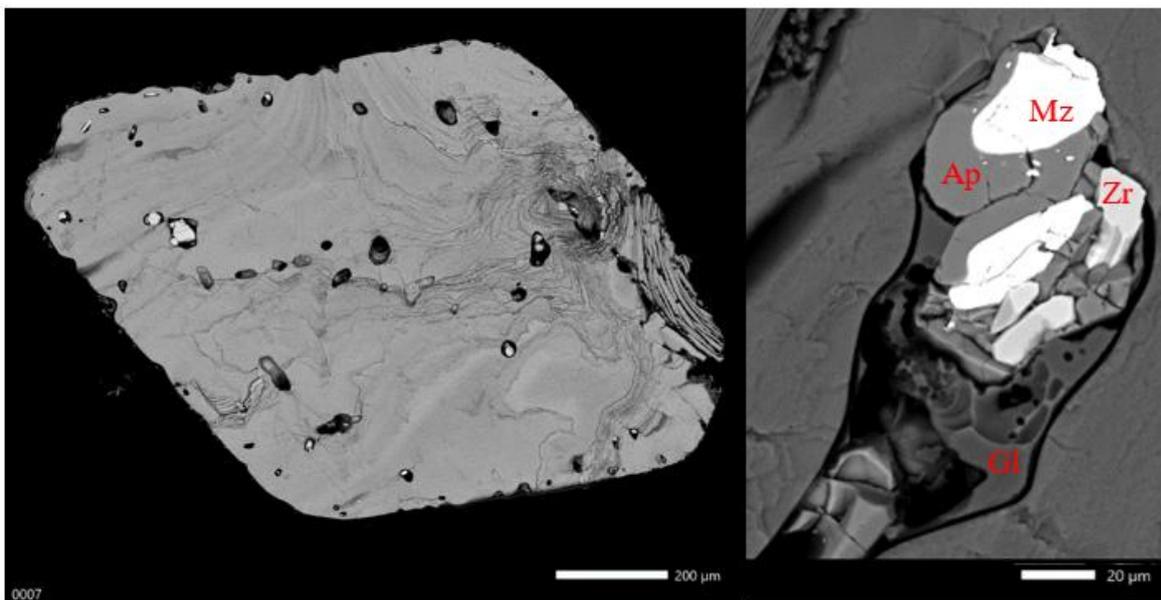


Рис. 60 На левом представлен кристаллокласт биотита с большим количеством включений, часть из которых расположена по зоне роста. На правом фото представлено включение гетерофазного захвата, содержащее стекло, циркон и монацит. Оба фото в отраженных электронах.

Слюда кристаллокластов представлена биотитом, также с большим количеством твердофазных включений, расплавных включений и включений гетерофазного захвата. В качестве твердофазных включений чаще всего фигурируют апатит и полевой шпат, включения гетерофазного захвата иногда представлены стеклом, монацитом, апатитом и цирконом (Рис. 60). В некоторых кристаллах включения располагаются по зонам роста кристалла (Рис. 60). Состав слюды кристаллокластов $(K_{0.71}Na_{0.14})_{0.84}(Mg_{1.45}Fe_1Al_{0.19}Ba_{0.01}Ca_{0.03}V_{0.01}Ti_{0.27})_3(Al_{1.12}Si_{2.89}O_{10})(OH_{1.99}Cl_{0.01})_2$ практически не отличается от состава слюды микроксенолита $(K_{0.62}Na_{0.10})_{0.72}(Mg_{1.52}Fe_1Al_{0.14}Mn_{0.01}Ba_{0.01}Ca_{0.04}Ti_{0.24})_3(Al_{1.16}Si_{2.84}O_{10})(OH_{1.99}Cl_{0.01})_2$

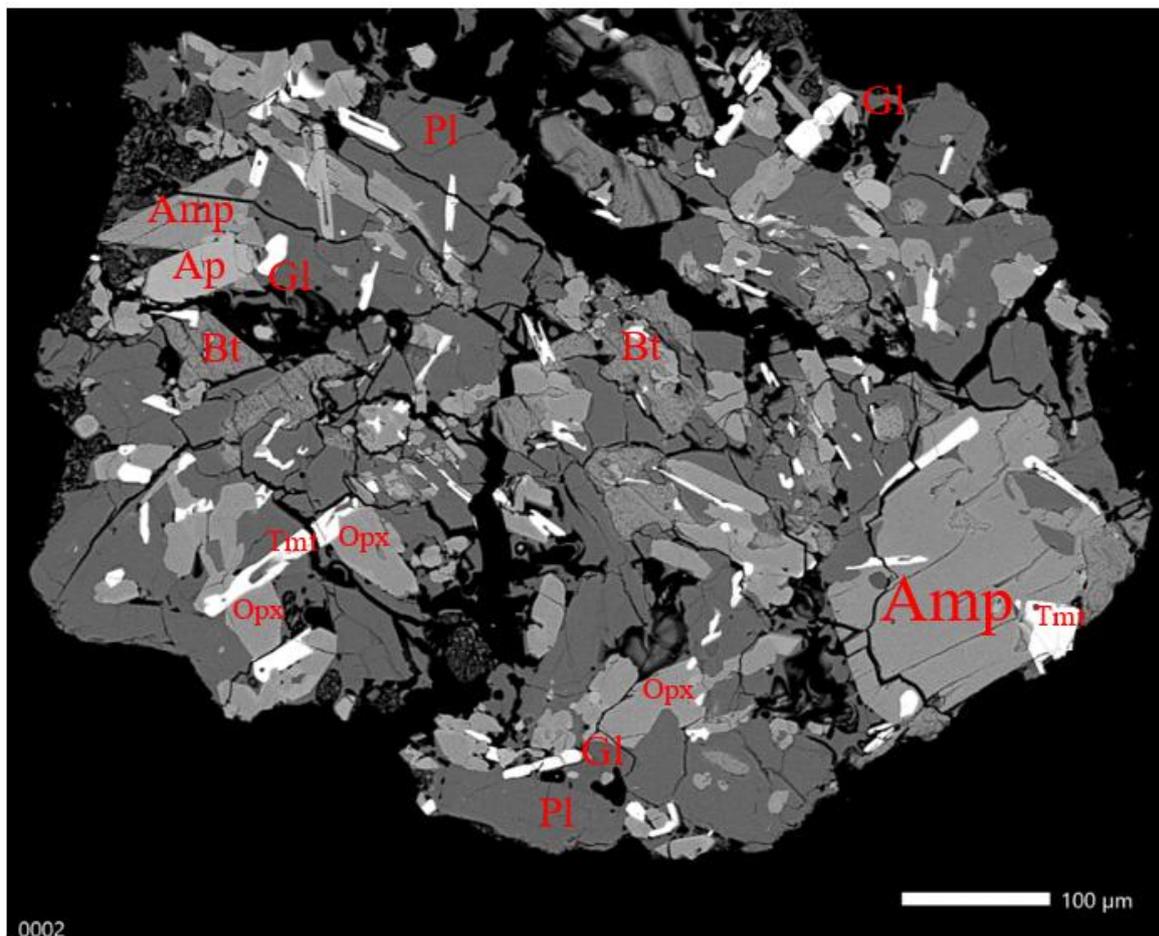


Рис. 61 Изображение литокласта тefры образца ОТК-2021-L-3 в отраженных электронах.

Кристаллокласты кварца встречаются сравнительно редко и могут быть разделены на три большие группы: не содержащие включений, содержащие преимущественно флюидные включения, содержащие преимущественно расплавные включения и включения гетерофазного захвата. Включения в кварце более подробно будут рассмотрены ниже. Выше были рассмотрены особенности состава полевого шпата, пироксена и биотита микроксенолита, помимо этого в нем также содержался амфибол паргаситового состава. Большинство минералов микроксенолита не содержат включений, за исключением амфибола и титаномагнетита. Составы стекол микроксенолита и гиалокластов попадают в поле риолитов на диаграмме TAS.

Морфология включений в кварце

Как было сказано выше, кварце тefры образца ОТК-2021-L-3 можно разбить на три группы, нас будут интересовать две группы, кварц которых содержит включения. В первой группе кристаллокласты кварца преимущественно содержат газовые включения.

Во второй – расплавные включения, включения гетерогенного захвата и твердофазные включения (Рис. 62).

Газовые включения в кристаллокластах первой группы могут быть расположены как по объему кристалла, так и по залеченным трещинам.

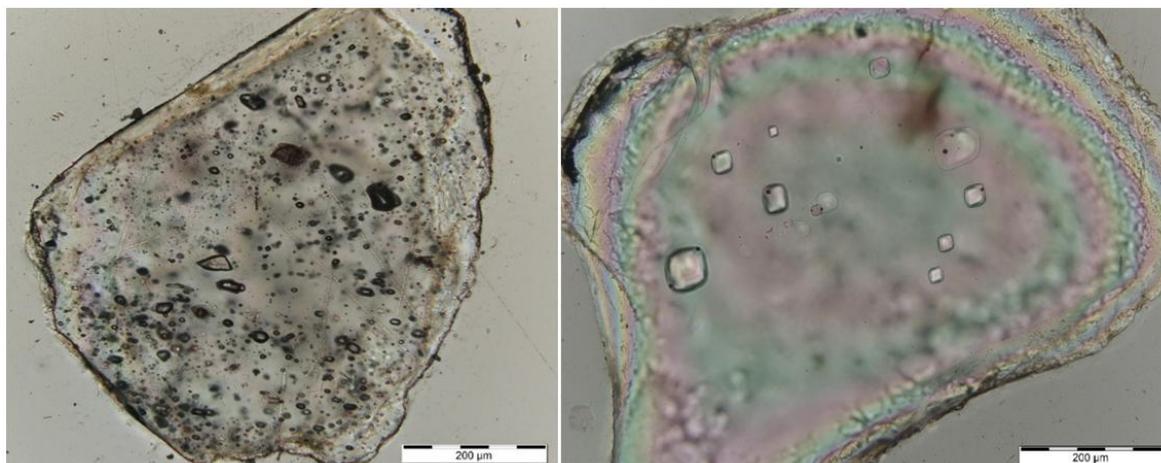


Рис. 62 Кристаллокласты кварца двух разных типов. Левое фото – кристаллокласт кварца, содержащий преимущественно газовые включения. Правое фото – кристаллокласт кварца с преимущественно расплавными включениями. Оба фото в проходящем свете.

Они могут достигать 30 мкм в диаметре. И около половины из них имеют ярковыраженную форму обратной огранки. Методом рамановской спектроскопии удалось установить, что газовые включения содержат CO_2 , при этом водяного «горба» зафиксировано не было. Наряду с газовыми включениями в таких кристаллокластах часто содержатся твердофазные включения апатита и слюды. Лейсты слюды содержатся в кварце как в качестве самостоятельных твердофазных включений, так и в качестве одной из фаз включений гетерофазного захвата. Однако, в данном случае не вполне ясно, являются ли такие (Рис. 63) включения продуктами гетерофазного захвата или частичным плавлением слюды, которая была захвачена как твердофазное включение. Также в ряде кристаллокластов кварца первой группы содержится большое количество включений апатита (Рис. 63) по всему объему кристалла. Включения в кварце второй группы, как было сказано выше, представлены в основном расплавными включениями и включениями гетерофазного захвата. Как правило, такие включения единичны или же располагаются по всему объему кристалла без видимой закономерности, в редких случаях располагаются по залеченным трещинам.

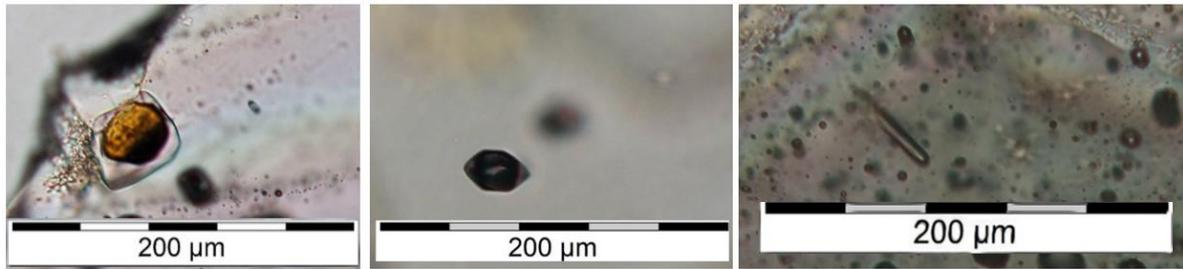


Рис. 63 Включения, характерные для кварца первого типа – с большим количеством газовых включений. Левое фото – включение гетерофазного захвата слюды и расплава или твердофазное включение слюды, подвергшееся в последствии частичному плавлению. Центральное фото – газовое включение обратной огранки. Правое фото – твердофазное включение предположительно апатита. Все фото в проходящем свете.

Все расплавные включения обладают формой обратной огранки разной степени оформленности и усадочным пузырьком. В отдельных случаях достигая 100 мкм в диаметре. Включения гетерофазного захвата весьма разнообразны. Встречаются включения, содержащие расплав и фазу CO_2 (Рис. 64), а также включения, содержащие кристалл апатита, и как бы налипший на него в форме линзочки расплав (Рис. 64). То, что последнее описанное включение является включением гетерофазного захвата видно по усадочному пузырьку, которого не было бы, если бы это было плавление захваченной твердой фазы, в редких случаях включения гетерофазного захвата состоят из нескольких твердых фаз и стекла, например, это может быть бесцветный удлиненный кристалл, предположительно полевого шпата, пироксен и стекло.

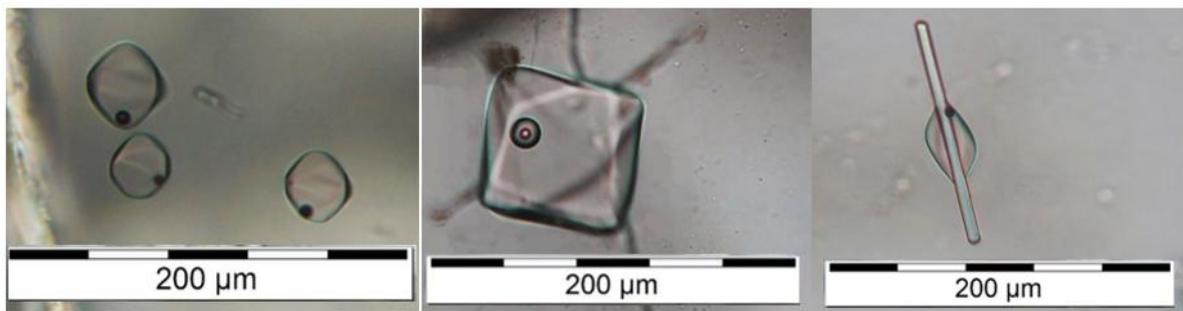


Рис. 64 Расплавные включения (левое фото) и включения гетерофазного захвата (центральное и правое фото). Левое фото – группа из 3 расплавных включений формы обратной огранки и усадочным пузырьком. Центральное фото – включение гетерофазного захвата, состоящее из стекла и пузырька CO_2 . Правое фото – включение гетерофазного захвата, представленное игольчатым кристалликом апатита и стеклом. Все фото в проходящем свете.

Твердофазные включения представлены апатитом, пироксеном и слюдой (Рис. 65). В некоторых случаях полевым шпатом. Лейсты слюды во многих случаях, вероятно,

подвержены плавлению, т.к. окружены каемками стекла без усадочных пузырьков (Рис. 65).

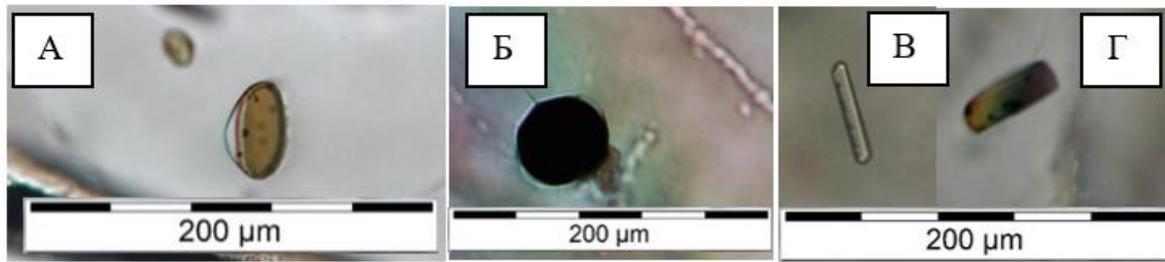


Рис. 65 Включения твердофазного захвата. Фото а, б – лейсты слюды, вероятно подвергшаяся плавлению после захвата. Фото в – кристалл апатита в кварце. Фото г – кристалл пироксена в кварце. Все фото в проходящем свете.

CL изображения кварца

По зональности кварц образца ОТК-2021-L-3 можно разбить на 2 группы (Рис. 66). В первую группу попадают кристаллокласты кварца с нечеткой зональностью в виде заливов и пятен со смазанными границами между отдельными зонами. Именно таким характерным рисунком обладают кристаллокласты кварца с большим количеством флюидных включений. Во вторую группу попадают кристаллокласты кварца, в которых практически нет возможности выделить отдельные зоны.

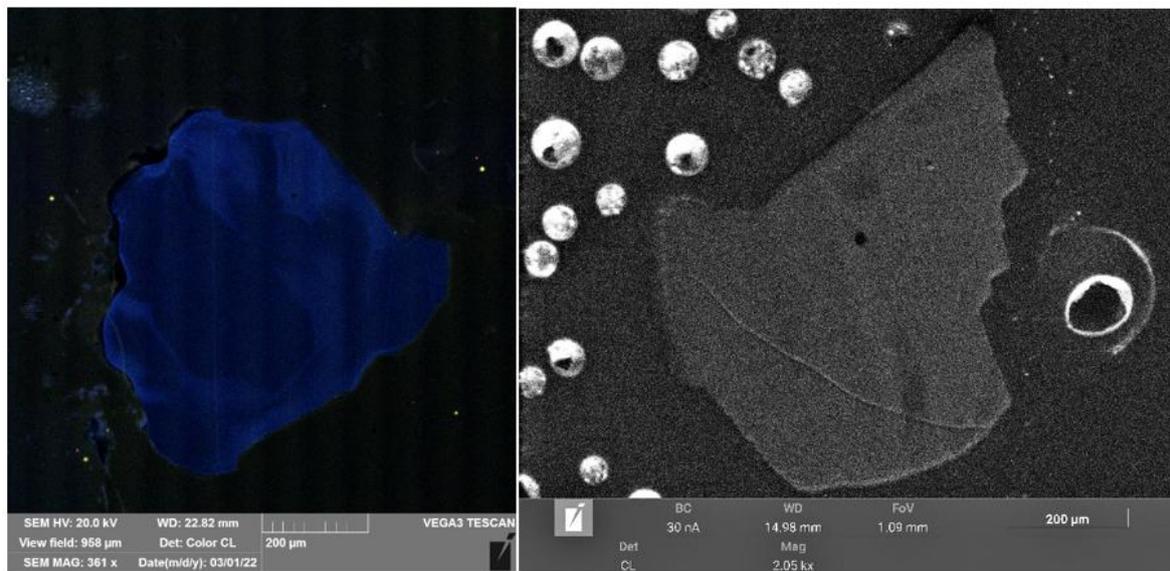


Рис. 66 CL – изображения кристаллокластов кварца образца ОТК-2021-L-3. На левом фото представлена зональность типичная для кристаллокластов с большим количеством флюидных включений. Такая зональность ближе к гидротермальной, нежели к магматической. На правом фото представлен кристаллокласт кварца с расплавленными включениями, на котором видна магматическая зональность.

В тех случаях, когда зоны выделить удается, как правило, их немного (1-2), граница между ними ровная и четкая. В зоне, в которой находятся расплавные включения видны «заливы» кварца более поздних зон, соответствующих, вероятно, увеличению скорости роста кварца и формированию самих включений. Для этой группы кварца в целом характерно наличие расплавных включений или включений гетерофазного захвата. Средняя концентрация титана для кварца первой группы с нечеткой зональностью составляет 23 ppm, максимальная – 44 ppm и минимальная 1 ppm, в некоторых местах анализа концентрация титана была ниже порога обнаружения. Средняя концентрация титана для кварца второй группы, для которого характерно наличие расплавных включений или включений гетерофазного захвата составляет 45 ppm, максимальная – 82 ppm и минимальная 11 ppm. В кристаллокластах данной группы также попадались места анализа, в которых концентрация титана была ниже порога обнаружения.

Составы включений

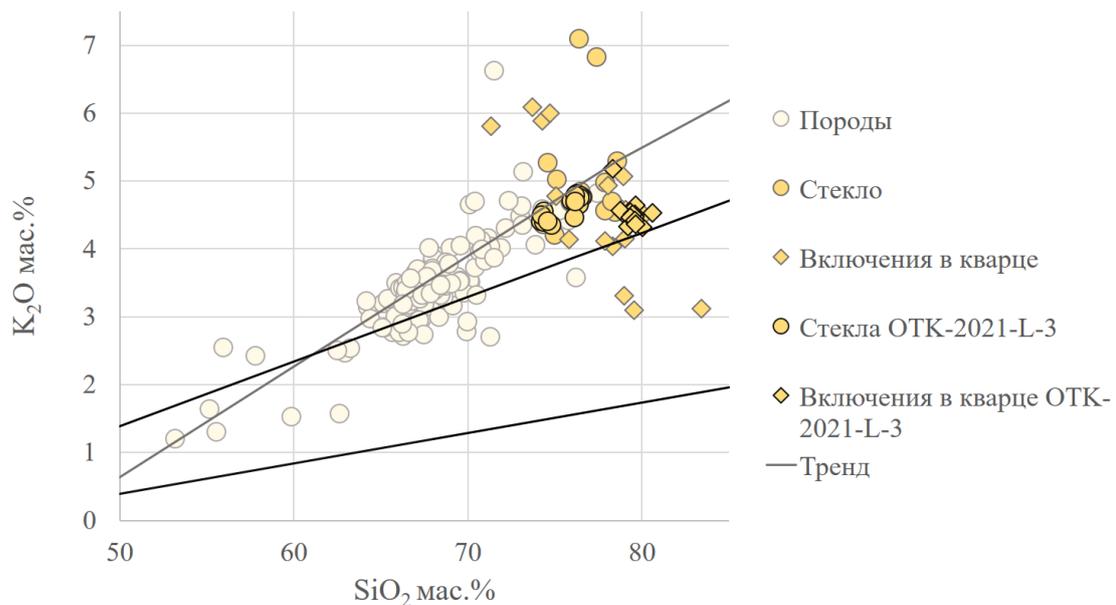


Рис. 67 На диаграмме приведены составы пород и стекол вулкана Эльбрус из базы данных геогос, образующие единый тренд, который описывается прямой $y = 0.16x - 7.528$. Также на диаграмму нанесены составы стекол расплавных включений в кварце вулкана Эльбрус [Толстых и др., 2001]. Составы стекол гиалокластов, микроксенолита и расплавных включений в целом лежат в пределах тренда и не противоречат имеющимся литературным данным. Однако, составы стекол расплавных включений отличаются от составов гиалокластов и стекла микроксенолита.

Были изучены составы ряда расплавных включений. Их составы несколько отличаются от состава гиалокласт и стекла микроксенолита, являясь более кремнекислыми. Однако,

как составы расплавных включений, так и составы стекол гиалокластов хорошо согласуются с ранее опубликованными данными о составах расплавных включений в кварце вулкана Эльбрус [Толстых и др., 2001] и составах стекол вулканических пород Эльбруса базы данных геогос соответственно (Рис. 67). Такую разницу составов стекол включений, гиалокластов и стекла микроксенолита нельзя объяснить кристаллизацией минерала хозяина на стенке включения, т.к. в случае кристаллизации кварца из расплава включения, оставшийся расплав обедняется SiO_2 , а не обогащается, как в данном случае. Как уже было сказано выше при описании расплавных включений в кварце, есть вероятность, что включения слюды подвергались частичному плавлению, также был описан росток полевого шпата в кварце, отвечающий составу Ab_{33} и процессы растворения полевых шпатов (Рис. 57).

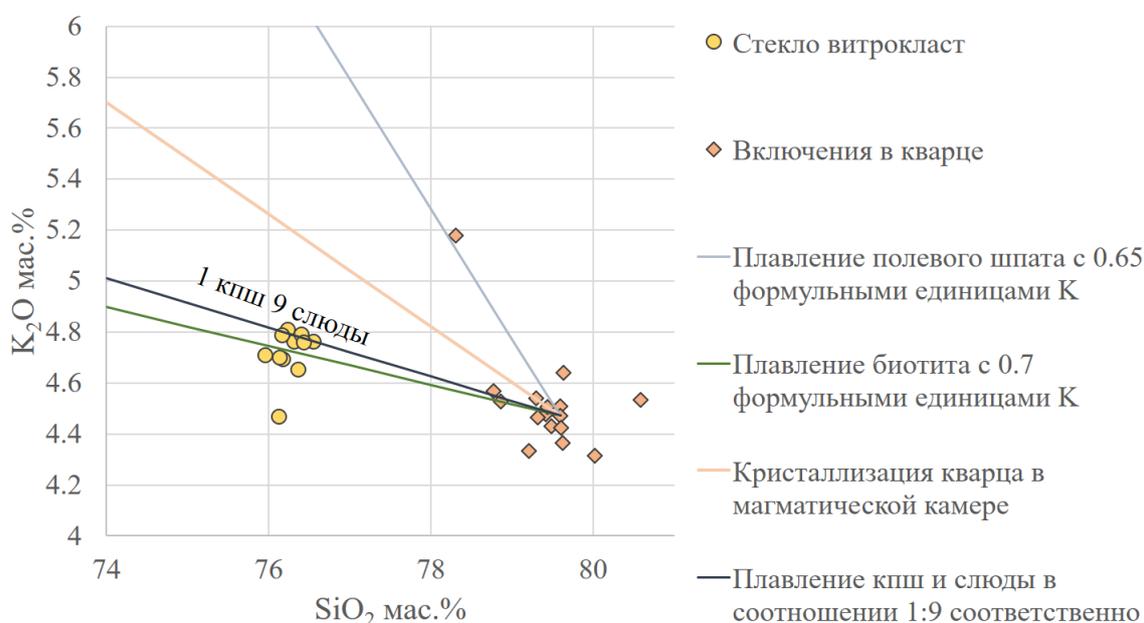


Рис. 68 Диаграмма на которой приведены составы стекол гиалокластов, микроксенолита и расплавных включений в кварце образца ОТК-2021-L-3. А также нанесены линии, описывающие процессы, которые могли бы привести к различию в составах стекол включений и гиалокластов. На графике видно, что объясняющим, имеющуюся разницу составов, процессом является совместное плавление калиевого полевого шпата и слюды в отношении 1:9 соответственно.

Таким образом, можно предположить, что расплавные включения в кварце содержат стекло, соответствующее по составу расплаву, который находился в магматической камере до того момента, когда начались процессы плавления слюды и полевого шпата, вероятно, спровоцированные декомпрессией. Еще одним возможным объяснением данного различия составов могла бы стать активная кристаллизация кварца в

магматической камере после консервации расплавных включений. Стоит уточнить, что сравниваются составы первичных расплавных включений в кварце и стекла гиалокластов. Стекло микроксенолита, вероятно, является продуктом плавления, так что на диаграммах и в таблицах его состав приводится скорее для полноты картины. Были промоделированы все вышеописанные варианты процессов, которые могли привести к несоответствию составов гиалокластов и расплавных включений (Рис. 68). В качестве минералов, подвергшихся плавлению, была взята слюда со следующей формулой $(K_{0.70}Na_{0.18})_{0.88}(Mg_{1.43}Fe_1Al_{0.25}Ba_{0.01}Ca_{0.03}V_{0.01}Ti_{0.27})_3(Al_{1.08}Si_{2.92}O_{10})(OH_{1.99}Cl_{0.01})_2$, соответствующая слюде кристаллокластов, и полево шпат с формулой $(K_{0.65}Na_{0.33}Ca_{0.01}Fe_{0.01})_1(Al_1Si_3)_4O_8$, соответствующий вrostку полевого шпата в кварце. Как видно на графике (Рис. 68) кристаллизация кварца в магматической камере после консервации включений, описываемая уравнением $y = -0.2202x + 21.9966$, где y – концентрация K_2O в мас.%, а x – концентрация SiO_2 в мас.%, не может объяснить разницы составов. Плавление слюды, описываемое уравнением $y = -0.0765x + 10.5571$, практически объясняет разницу составов включений и гиалокластов, однако, добавление некоторого количества полевого шпата, плавление которого описывается

Таблица 8 Составы стекол гиалокластов, микроксенолита и расплавных включений в кварце образца ОТК-2021-L-3, а также состав расплава получившийся путем доавления 1 мас.% полевого шпата $(K_{0.65}Na_{0.33}Ca_{0.01}Fe_{0.01})_1(Al_1Si_3)_4O_8$ и 9 мас.% слюды $(K_{0.70}Na_{0.18})_{0.88}(Mg_{1.43}Fe_1Al_{0.25}Ba_{0.01}Ca_{0.03}V_{0.01}Ti_{0.27})_3(Al_{1.08}Si_{2.92}O_{10})(OH_{1.99}Cl_{0.01})_2$ к составу расплавных включений. Получившийся состав близок к составу стекол гиалокластов.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
Гиалокласты	76.36	0.16	13.04	1.12	0.01	0.16	0.94	4.72	3.51	0.08
Микроксенолит	74.39	0.25	14.11	1.76	0.01	0.19	1.27	4.44	3.50	0.1
Расплавные включения	79.42	0.02	11.66	0.55	0.01	0.04	0.64	4.52	3.04	0.07
Расплавные включения+ плавление слюды и полевого шпата	76.24	0.38	12.17	1.62	0.01	0.97	0.64	4.83	3.05	0.08
Вулканит 26 первая толща [Газеев и др., 2004]	76.55	0.21	13.21	0.98	-	-	0.93	4.76	3.4	-

уравнением $y = -0.5099x + 45.051$, делает картину точнее. Совместное плавление калиевого

полевого шпата и слюды в отношении 1:9 соответственно, описывающееся уравнением $y = -0.0967x + 12.1647$, может объяснить наблюдаемую разницу составов включений и гиалокластов. Чтобы достичь наблюдаемой разницы в составах к каждому включению необходимо было добавить в среднем 1 массовый процент калиевого полевого шпата и 9 массовых процентов слюды. Получившийся состав расплава приведен в таблице 8. Следует отметить, что при сравнении составов гиалокластов и составов включений, к которым добавили 1 мас.% кпш и 9 мас.% слюды, видно, что не по всем петрогенным оксидам достигается полное совпадение, что может быть объяснено более сложной жизнью расплава в магматическом очаге, которая, вероятно, включала также частичное плавление Na-Ca полевого шпата.

Промежуточные выводы

Сравнивая, полученные данные о составе кристаллокластов и гиалокластов образца ОТК-2021-L-3 с имеющейся петрогенетической интерпретацией минералов вкрапленников плейстоцен-голоценовых вулканитов Эльбруса [Газеев и др., 2004], мы понимаем, что не можем отнести нашу ассоциацию ни к одной из описанных петрогенетических групп. Оставим в стороне рассмотрение минерального состава микроксенолита и обратимся к составам кристаллокластов. Итак, кристаллокласты плагиоклаза относятся в основном к Ia и IIb подтипам по [Газеев и др., 2004], так как не обладают ярко выраженной зональностью и являются преимущественно кислыми. Однако также присутствуют сильно растворенные куски зерен плагиоколаза An 48, что может соответствовать центральной части зерен плагиоколаза типа IIb по [Газеев и др., 2004]. Следует заметить, что эти типы вкрапленников плагиоколаза были выделены в породах первой, наиболее ранней толщии кальдерного и постакальдерного этапов. Ортопироксен в основном относится к III типу по [Газеев и др., 2004], характеризующемуся тем, что магнезиальность в ядрах колеблется от 0.69 до 0.75, а во внешних зонах от 0.52 до 0.57. Для кристаллокластов ортопироксена образца ОТК-2021-L-3 магнезиальность в ядрах колеблется от 0.69 до 0.77, а во внешних зонах от 0.42 до 0.55. В то же время в работе В.М. Газеева с соавторами указывается, что данный тип ортопироксенов встречается только с плагиоклазами V типа, т.е. имеющими основной состав An 49-62, однако, среди кристаллокластов образца ОТК-2021-L-3 в ходе данного исследования такой плагиоказ не был обнаружен. Ортопироксен выделен в породах третьей толщии кальдерного и постакальдерного этапов. Биотит по В.М. Газееву и соавторам встречается в сростаниях с плагиоклазами Ia и II, которые были выделены в

образце ОТК-2021-L-3. В кристаллокластах биотита образца ОТК-2021-L-3 не выделяется зональность по составу, однако отмечается расположение включений по зонам роста, которое также отмечено в работе В.М. Газеева и соавторов. Магнезиальность кристаллокластов биотита образца ОТК-2021-L-3 меняется от 0.44 до 0.45, что несколько ниже, приведенных в работе В.М. Газеева и соавторов значений 0.56-0.69. Кроме того, состав стекол гиалокластов образца ОТК-2021-L-3 практически полностью совпадает с составом стекла вулканита первой толщи под номером 26 Табл.8. Итак, минералы кристаллокластов и гиалокласты образца ОТК-2021-L-3 в основном отвечают типам, выделенным в первой, самой ранней толще пород кальдерного и постакальдерного этапов. Условно их можно отнести ко II (кислый иногда средний плагиоклаз Ia и II типа и биотит) и IV (основной плагиоклаз V типа (в нашем образце не обнаружен) и ортопироксен III типа) парагенезисам. В работе В.М. Газеева и соавторов II парагенезис интерпретируется как образовавшийся из риодацитового состава и продолживший кристаллизоваться, формируя парагенезисы, которых не обнаружено в образце тефры ОТК-2021-L-3. Парагенезис IV интерпретируется как сформировавшийся в близкповерхностных условиях из дегазировавшего гибридного расплава.

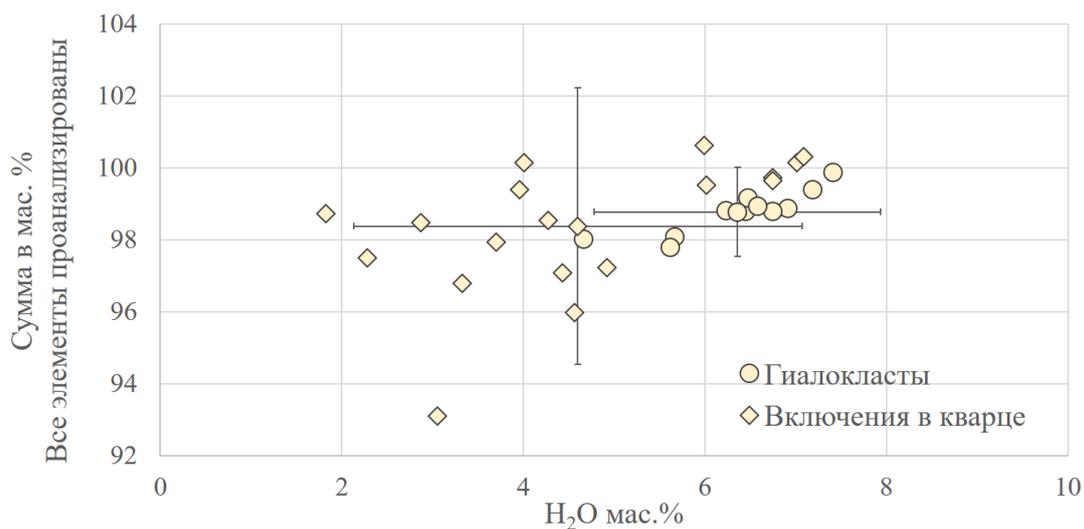


Рис. 69 На данном графике представлены содержания воды, рассчитанные по «избыточному кислороду» для гиалокласт и стекол расплавных включений. С приведенными средними значениями для каждого типа стекла и погрешностью для каждого среднего в 2σ .

Однако, как показано ниже, в процессе извержения, сформировавшего тефру образца ОТК-2021-L-3, не произошла полная потеря летучих. Для приблизительной оценки

содержания летучих компонентов, таких как хлор и вода были использованы полученные на микрозонде данные с померенным кислородом. Среднее содержание хлора для гиалокластов составило около 0.08 мас.%, а для включений в кварце 0.07 мас.%. Концентрация серы находится ниже порога обнаружения. Содержание воды оценивали по «избыточному кислороду» из предположения, что все летучие за исключением также измеренного хлора и соединений серы представлены водой. Для стекол расплавных включений средняя оценка содержания воды составляет 5.2 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 2.5 мас.%; и 3.8 % по сумме анализа). Для гиалокластов средняя оценка содержания воды составляет 6.4 мас.% (погрешность 2σ по H_2O составляет 1.6 мас.%; и 1.2 % по сумме анализа) (Рис. 69).

Кварц принадлежит как минимум к двум различным генетическим типам. Кварц, насыщенный газовыми включениями, скорее всего, судя по рисунку зональности является изначально гидротермальным или же сильно переработанным и ксеногенным для магмы, в которую он попал. Однако, схожий набор твердофазных включений и включений слюды с каемками стекла в ксеногенном кварце и кварце первично магматическом, содержащем расплавные включения, и характеризующемся магматической, хоть и неярко выраженной зональностью, может говорить об общем этапе существования этих двух генераций кристаллов кварца в магматическом очаге.

Оценка температуры кристаллизации первично магматического кварца по вхождению титана в кварц лежит в диапазоне от 724 до 540 °С, средняя температура равна 652 °С при допущении, что активность TiO_2 равна 1. В таком случае полученные значения температуры имеют погрешность ± 21 °С [Wark, Watson, 2006]. Если принять активность титана равной 0.6, то температура будет соответственно от 787 до 580 °С, а средняя температура составит 706 °С. Для кварца, содержащего большое количество газовых включений, значения температуры по вхождению титана в кварц лежат в диапазоне от 657 до 364 °С, средняя температура равна 564 °С при допущении, что активность TiO_2 равна 1.

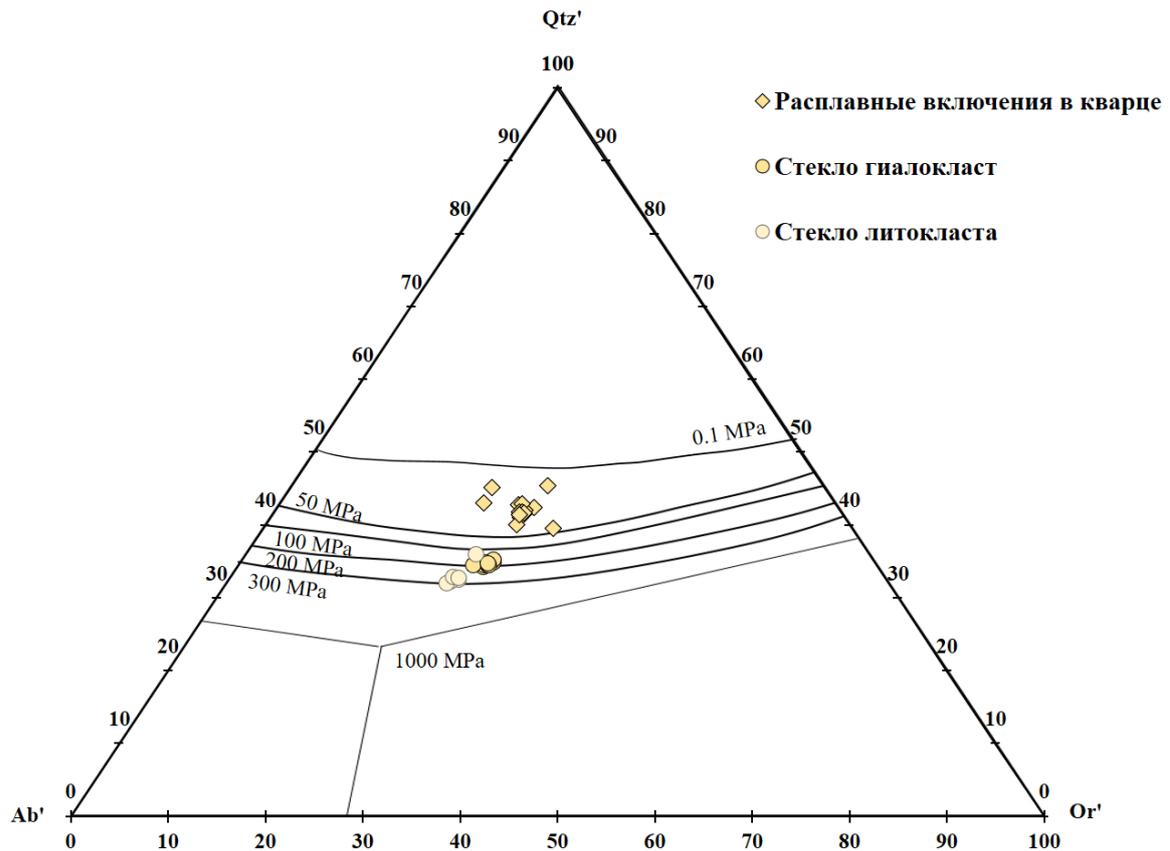


Рис. 70 Диаграмма оценки давления [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991] по составам стекол гиалокластов, стекла микроксенолита, а также стеклам расплавных включений в кварце.

Оценка давления по [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991] для гиалокластов составила 1.5-2 кбар и для включений в кварце около 0.5 кбар (Рис. 70). По откалиброванному ликвидусному геотермометру температура для расплавных включений в кварце в среднем составляет 751 °С, а для гиалокластов 699 °С.

Глава 6. Обсуждение результатов

Кварц – один из наиболее распространенных минералов кислых магматических систем, кристаллизующийся в магматической камере одним из последних. Петрологическую информацию об условиях существования вкрапленников кварца получают путем анализа СL-снимков и изображений, полученных путем рентгеновской компьютерной томографии, распределения титана в структуре кварца, а также рассмотрения равновесия кварц-расплав и включений в кварце. В рамках данной работы были применены все перечисленные выше методы изучения вкрапленников кварца, кроме

рентгеновской компьютерной томографии. Особое внимание было уделено рассмотрению равновесия кварц-расплав и методикам изучения расплавных включений. В ходе работы отдельно встал вопрос определения температуры равновесной кристаллизации кварца. Наиболее распространенный метод на данный момент – мономинеральный геотермометр TitaniQ [Wark, Watson, 2006], позволяющий оценить температуру кристаллизации кварца по вхождению в его структуру титана. Подход совершенствуется [Huang, Audédat, 2012; Thomas et al., 2015], существуют работы также позволяющие оценить не только температуру, но и давление [Osborne et al., 2022]. Другой метод, позволяющий определить условия существования и роста кристаллов кварца – рассмотрение равновесия кварца и расплава. Например, если в системе присутствуют равновесные плагиоклаз, щелочной полевой шпат и кварц, то состав сосуществующего расплава позволяет определить давление [Blundy, Cashman, 2001; Brugger et al., 2003]. Также температуру равновесия кварц-расплав можно определить по Rhyolite-MELTS [Gualda et al., 2012], однако метод трудоемкий и работает только для природных систем. В рамках данной работы был создан более простой в использовании геотермометр, основанный на равновесии кварца и расплава. Был взят один из первых полиномов [Nathan, VanKirk, 1978], описывающих равновесие кварц – расплав, в первоначальном виде не учитывавший влияние летучих компонентов и давления на температуру равновесия. Кроме того, с момента создания полинома прошло 47 лет, таким образом количество экспериментов, где описан состав расплавов, находящихся в равновесии с кварцем, выросло, что позволяет провести калибровку имевшейся ранее модели на новых данных. Произведенная калибровка членов полинома и введение отдельных параметров для описания влияния давления и воды позволили следать новый метод определения температуры кристаллизации кварца одним из наиболее точных из существовавших – Rhyolite-MELTS [Gualda et al., 2012] и TitaniQ [Wark, Watson, 2006]. Поскольку созданный геотермометр калибровался на экспериментальных данных, среди которых было мало экспериментов, учитывающих давление и активность таких компонентов CO₂, Cl и F, моделирование температуры равновесия кварца и расплава для систем, содержащих вышеперечисленные компоненты затруднено и является предметом дальнейшего исследования.

Методы интерпретации включений в вулканическом кварце были отдельным предметом исследования в рамках работы над данной кандидатской диссертацией. Включения – уникальные образования, несущие наиболее полную информацию о

минералообразующей среде, однако в виду возможных пост-захватных изменений, а также возможных эффектов, возникающих при захвате включения, к их интерпретации стоит подходить с особой осторожностью. К примеру, первыми из пост-захватных изменений в первичном расплавленном включении происходит формирование усадочного пузырька и формы обратной огранки. Усадочный пузырек формируется из-за разности в коэффициентах объемного термического сжатия захваченного расплава и минерала-хозяина, в то время как форма обратной огранки по современным представлениям может формироваться в результате переуравновешивания захваченного вещества и минерала-хозяина [Schmidt, Gross, 1997], либо при росте минерала-хозяина на стенке включения [Плечов, 2014]. Принципиальная разница заключается в том, что при переуравновешивании захваченного вещества не происходит изменения состава захваченного вещества, так что, состав стекла в таком включении будет соответствовать составу захваченного расплава. Однако, если произошел рост минерала-хозяина на стенках включения, состав захваченного вещества изменяется соответствующим образом и уже не является идентичным составу минералообразующей среды. Однако, визуальный облик включений в обоих случаях идентичен. Приведенный выше случай иллюстрирует трудность визуальной диагностики и сложность интерпретации расплавленных включений. Была предпринята попытка выработать некий единый алгоритм работы с расплавленными включениями в кварце, основанный на опыте работы с материалом ряда объектов, таких как Паужетская кальдера, Хангар, кальдера Лонг Валли, Эльбрус, Аганская и Карамкенская кальдеры, из которых в данной работе приведены сведения по наиболее информативным примерам, отличающимся походами, которые было необходимо применить для корректности полученных данных – Паужесткой кальдере, вулкану Хангар, кальдере Лонг Валли и Эльбрусу. Предварительные выводы о том, насколько расплавленные включения в кварце могут информативны и в каких случаях приведены ниже. Итак, во-первых, расплавленные включения несут информацию о составе расплава, из которого кристаллизовался кварц на момент захвата включения. В некоторых случаях, как, например, с включениями в кварце толщи Бишоп тафф или вулкана Хангар состав расплавленных включений непосредственно отражает состав расплава, из которого кристаллизовался кварц. Это становится ясно при сравнении составов расплавленных включений с составами налипших на кристаллокласты пленок стекла, которые для данных объектов сохранились в неизменном виде. Составы расплавленных включений и таких пленочек стекла для каждого объекта образуют единое поле составов. Таким образом, корректировка

состава расплава или дополнительная интерпретация не требуются. Однако, это не всегда так. Так, например, составы расплавных включений Паужетской кальдеры отличаются от составов стекол тефр Паужетской кальдеры, в сторону обеднения SiO_2 и обогащения щелочами. Это, в совокупности с тем, что расплавные включения обладают формой обратной огранки, позволяет предположить, что эта разница обусловлена кристаллизацией кварца на стенке включения после захвата. Поскольку стекла тефр Паужетской кальдеры не сохранились в неизменном виде и изначально в работе [Ponomareva et al., 2018] их составы были приведены в скорректированном виде, были проанализированы и интерпретированы составы тефр Камчатки, которые в частности включали составы стекол Паужетской кальдеры, а образованный ими тренд в координатах $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, был описан при помощи простых полиномов. Кристаллизацию кварца на стенке включения также можно описать как математическую функцию. Таким образом, пересечение функции, описывающей тренд тефр Камчатки, и функции кристаллизации кварца на стенке включения, дает состав захваченного во включения расплава, за исключением летучих. Другой случай несовпадения составов стекла гиалокластов и стекла включений в кварце - это тефра вулкана Эльбрус. Однако, в этом случае составы расплавных включений отличаются повышенным содержанием SiO_2 и незначительно пониженным содержанием Na_2O и K_2O . Такое отличие в составах нельзя объяснить кристаллизацией кварца на стенках включения. Частичное плавление кварца при подъеме расплава также не может объяснить эту разницу, во-первых, потому что первичные расплавные включения обладают хорошо сформированной формой обратной огранки, во-вторых, потому что моделирование этого состава не приводит к формированию расплава того состава, который мы наблюдаем. Привести в соответствие составы гиалокластов и расплавных включений может совместное плавление слюды и полевого шпата. Таким образом, составы расплавных включений отражают более ранний этап в эволюции магматического расплава, нежели гиалокласты. Отдельно стоит отметить, что расплавные включения в кварце Эльбруса были первичными расплавными включениями с формой обратной огранки и пузырьком – т.е. не несли никаких визуальных признаков, которые могли бы свидетельствовать о повторном нагреве. Ранее морфологические изменения, происходящие при повторном нагреве расплавных включений в кварце, описаны не были. Работы, посвященные повторному нагреву расплавных включений, а также преобразованиям, которые в таких случаях происходят также немного [Skirius et al., 1990].

К примеру, для классического объекта по работе с расплавленными включениями в кварце – Бишоп Тафф, был описан повторный нагрев включений до 800 и 900 °С в течение 20 часов при давлении 2 Кбар [Skirius et al., 1990]. В данной работе повторное изучение включений, после эксперимента выглядевших как первичные стекловатые включения с усадочным пузырьком или без него, показало незначительное уменьшение содержания воды относительно природных негерметичных включений. Также стоит отметить, что в данной экспериментальной работе повторно нагревались также частично раскристаллизованные включения в кварце. В рамках работы над кандидатской диссертацией был поставлен ряд экспериментов по повторному нагреву первичных расплавленных включений толщи Бишоп тафф до температур 1100, 1150 и 1200 °С при атмосферном давлении и выдержкой в течение 24 часов. Поставленные эксперименты при нагревании расплавленных включений в кварце толщи Бишоп тафф показали, что если включение сохраняет воду – то оно изменяется значительно морфологически, т.к. происходит взаимодействие с минералом-хозяином. А именно подавляющая часть подобных включений имеет неправильные очертания, трещины декрипитации, а также ореол, состоящий из кристабита. Если же включение теряет воду, то взаимодействия с минералом-хозяином не происходит, и морфологических изменений не происходит. В таком случае включение сохраняет свой состав по петрогенным компонентам, но оказывается непригодно для оценки летучих компонентов. Следовательно, если включение выглядит как первичное расплавленное с формой обратной огранки, либо без нее, или с усадочным пузырьком или без него, то по составу данного включения можно оценивать состав расплава по петрогенным компонентам, убедившись, не произошла ли кристаллизация минерала-хозяина на стенке включения, в то время как летучие компоненты могли быть потеряны, несмотря на визуальную герметичность включения.

Таким образом, состав расплава, из которого рос кварц, наиболее надежно можно определить в случае, когда в образце имеются первичные расплавленные включения размером около 100 или более мкм, а также в породе есть свежее стекло, с которым можно сравнить состав расплавленных включений, если такого стекла нет, то можно соотноситься с общим трендом стекол желательного пирокластических пород для данной области геодинамической обстановки, или же, если таковых нет, на общий состав пород. В случае, если нет свежего стекла, а породы данной области формируют очень широкий тренд, можно ориентироваться на сходимость составов множества включений, однако полученный состав можно считать составом расплава, из которого рос кварц, лишь в

первом приближении, что все же может быть интересно для объектов, состав расплава которых до сих пор остается неясным. Включения меньшего размера также могут быть интересны для изучения, однако надо иметь в виду, что за отличие состава отдельных расплавных включений может быть ответственен эффект граничного слоя. Кроме того, при особом внимании к сходимости составов ряда анализов, к работе могут привлекаться частично раскристаллизованные расплавные включения, которые также могут отражать состав расплава, из которого кристаллизовался кварц. Форма обратной огранки у включений может быть полезной для отсечения или привлечения того или иного механизма, могущего повлиять на состав включения или же привести к различию составов включений и стекол пирокластической породы, из которой был отобран кварц. Однако, в подавляющем большинстве изученных случаев форма обратной огранки является следствием взаимодействия захваченного расплава и кристалла, в результате которого принимается наиболее энергетически выгодная форма, но при этом состав расплава не изменяется. После того, как по расплавным включениям был установлен состав расплава, из которого кристаллизовался кварц, есть возможность определить давление по методу [Blundy, Cashman, 2001; Brugger et al., 2003], основанному на работах [Tuttle, Bowen, 1958; Luth et al., 1964; Ebadi, Johannes., 1991] и дающему непротиворечивые оценки для кальдерообразующих извержений.

Кроме того, можно определить температуру захваченного расплава, уравнивая состав расплава и кварц в программе Rhyolite_MELTS, либо по созданному на основе полинома Nathan, VanKirk, 1978 геотермометру кварц-расплав [Плечов, Щеклеина, Дымшиц, 2023]. Также температуру захвата расплава можно определить по вхождению титана в кварц по [Wark, Watson, 2006], измерив концентрацию титана в зоне, которая формировалась одновременно с захватом расплавных включений. Правильное определение такой зоны требует анализа CL-изображений кварца.

По первичным расплавным включениям и включениям гетерофазного захвата можно в некоторой мере восстанавливать состав флюида, который соответствовал тому или иному извержению. Хлор и сера могут быть измерены в стеклах при помощи энергодисперсионного анализа, кроме этого по недостатку суммы можно рассчитать максимальное содержание воды, которое сохранилось в стеклах расплавных включений. При помощи рамановской спектроскопии также можно оценить содержание воды в стеклах расплавных включений, кроме того, по включениям гетерофазного захвата можно определить наличие углекислоты и других углеводородов в составе флюида,

которые невозможно определить электронно-зондовым микроанализом. Анализ содержания летучих при помощи рамановской спектроскопии может быть нетривиальной задачей, т.к. изучается флюидная фаза, находящаяся в стекле включения, которое находится в кварце, который, в свою очередь, находится в эпоксидной смоле. Таким образом, велика вероятность возникновения большого количества «шумовых» пиков при проведении анализа, что существенно осложняет интерпретацию.

Из всего вышесказанного следует, что при работе с первичными расплавленными включениями следует придерживаться следующего порядка действий.

- 1) Необходимо определить была ли кристаллизация кварца на стенке включения. Это можно сделать путем сравнения составов включений с разной степенью сформированности формы обратной огранки, а также при сопоставлении составов расплавленных включений в кварце со стеклами пирокластической породы, из которой монофракция кварца была выделена или трендом стекол пирокластических пород для данного региона геодинамической обстановки. Также необходимо внести корректировку в состав расплавленного включения, если это необходимо.
- 2) Далее, после того как установлен истинный состав расплавленных включений, по нему определяется давление по методу [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003], основанный на работах [Tuttle, Bowen, 1958], [Luth et al., 1964] и [Ebadi, Johannes., 1991], который дает непротиворечивые оценки для кальдерообразующих извержений.
- 3) После чего определяется содержание летучих. Концентрации серы и хлора можно оценить при помощи микронзондового анализа. Содержание воды можно оценить «по избыточному кислороду» или же по данным рамановской спектроскопии. Также при помощи рамановской спектроскопии есть возможность оценить присутствие в магматическом флюиде углеродсодержащих веществ.
- 4) И наконец следует определение температуры кристаллизации двумя независимыми методами: при помощи состава расплава, который был воссоздан по расплавленным включениям, и по вхождению титана в кварц [Wark, Watson, 2006].

Во всех объектах изучались монофракции кварца пирокластических пород. По зональности кварца похожи между собой кристаллокласты толщи Бишоп тафф и вулкана Хангар. Эта зональность характеризуется ритмичностью, большим количеством зон, которые несложно вычленять визуально, четкими границами между зонами, наличием внешней яркой и интенсивной зоны, соответствующей повышенному содержанию титана для значительной части кристаллокластов. Также можно отметить, что кристаллокласты этих двух объектов содержат большое количество крупных, пригодных для изучения расплавных включений формы обратной огранки, составы которых не требуют корректировки. Тонкая зональность кристаллокластов кварца толщи голыгинских игнимбритов практически не читается, граница между отдельными зонами размыты, также в кристаллокластах кварца голыгинских игнимбритов отсутствует внешняя яркая интенсивная зона. Магматический кварц Эльбруса,

Таблица 9 Таблица содержания титана в кристаллокластах кварца, изученных объектов.			
	Максимальная концентрация Ti ppm	Минимальная концентрация Ti ppm	Средняя концентрация Ti ppm
Бишоп тафф	85	20	45
Паужетская кальдера	157	81	122
Хангар	97	25	59
Эльбрус магматический кварц	82	11	45
Эльбрус гидротермальный (?) кварц	44	1	22

содержащий расплавные включения, наименее зональный из всех монофракций кварца, изученных. Большинство зерен выглядят однородными, в отдельных случаях видна зональность. Также видны механизмы захвата расплавных включений, как в кристаллокластах Хангара. Кроме как по рисунку, который виден на СL-

изображениях, можно охарактеризовать кристаллокласты кварца различных извержений по концентрации титана. По содержанию титана (табл. 9) резко выделяются кристаллокласты кварца Паужетской кальдеры, содержащие больше всего титана (среднее содержание 122 ppm), далее по убыванию средней концентрации Ti в кварце идет кварц тефры вулкана Хангар (среднее содержание титана 59 ppm), весьма похожи по содержанию титана кристаллокласты толщи Бишоп тафф и магматический кварц Эльбруса. Кварц Эльбруса, наполненный флюидными включениями, не имеющий

типичной для магматического кварца зональности, а также характеризующийся наименьшими концентрациями титана (среднее содержание 22 ppm). Таким образом, при сравнении монофракций кварца всех изученных объектов, становится ясно, что есть тенденция существования сложной ритмичной зональности у вулканического кварца, для кристаллокластов кварца некоторых извержений характерно наличие внешней более яркой и интенсивной зоны, которая соответствует повышенным концентрациям титана, и, вероятно, связана с поступлением новой порции магматического расплава, которая могла послужить триггером последующего извержения. Однако, наличие такой зональности не является необходимым условием для того, чтобы определить генезис кварца как вулканический, как, например, в случае с кварцем тефры Эльбруса, в котором есть первичные расплавные включения, но нет ритмичной зональности в большинстве зерен.

Составы первичных расплавных включений всех изученных объектов попадают поле риолитов на диаграмме TAS, вне зависимости от того, требуется вносить корректировку в состав расплава или же нет (Рис. 71). На диаграмме большая часть расплавных включений образует единое поле составов. Сильно отличаются расплавные включения в кварце Голыгинских игнимбритов без дочерних фаз, являясь менее кремнекислыми и более щелочными, чем основное поле составов. Однако, после внесения корректировки на кристаллизацию кварца на стенке включения, составы стекол расплавных включений Голыгинских игнимбритов попадают в общее поле составов. Несколько отличаются составы расплавных включений в кварце Эльбруса, однако уже в более кремнекислую сторону со сравнительно низким содержанием щелочей (Рис. 71). Но как было показано выше, внесение корректировки в состав расплавных включений Эльбруса не требуется, напротив, они отражают состав расплава на более раннем этапе эволюции магматической системы, нежели состав гиалокластов, изученной тефры. Кроме того, отличие составов расплавных включений Эльбруса можно объяснить тем, что кварц плавился при декомпрессии, однако, это маловероятно,

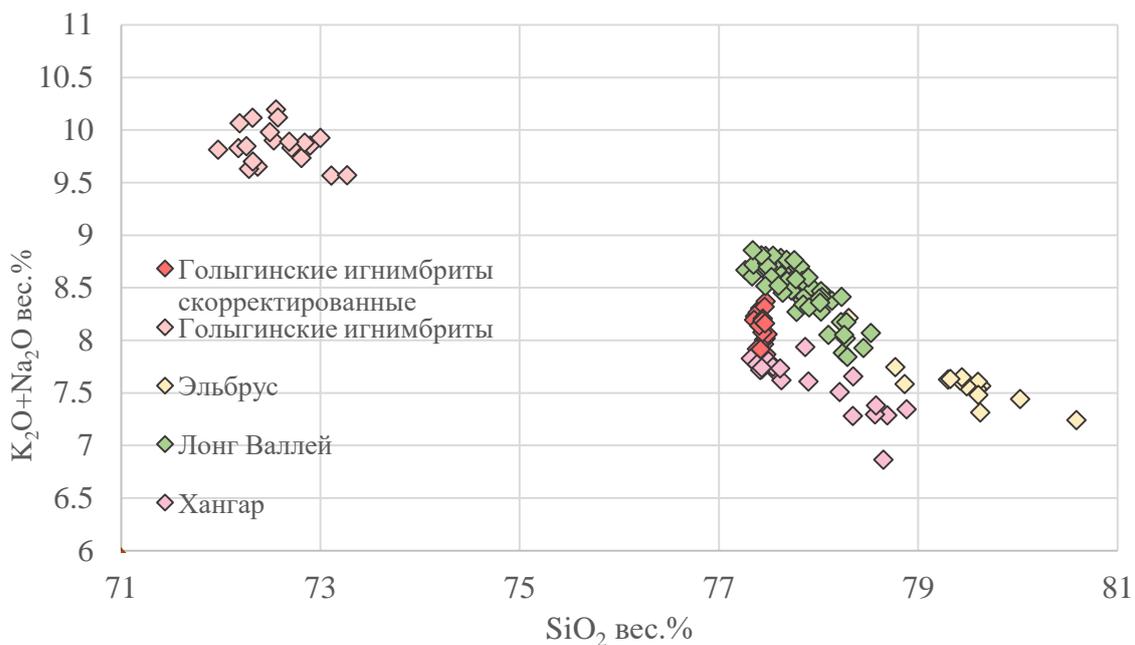


Рис. 71 Составы расплавных включений в кварце исследованных объектов. Все составы попадают в поле риолитов. Большинство включений составляют единое поле составов. Сильно отличаются составы расплавных включений Гольгинских игнимбритов до введения корректировки. Они попадают в общее поле составов расплавных включений после введения корректировки на кристаллизацию кварца на стенке включения. Также несколько отличаются от общего поля составы включений в кварце Эльбруса.

т.к. практически все включения имеют хорошо оформленную форму обратной огранки. Следует отметить, что Эльбрус и Лонг Валли сходны диапазоном концентраций титана (Табл. 9). Что же касается оценки температуры кристаллизации кварца и захвата включений, то по откалиброванному ликвидусному геотермометру наиболее высокотемпературным объектами являются Эльбрус и кальдера Лонг Валли, а наиболее низкотемпературным – Паужетская кальдера (Табл. 10). Температура, определенная для стекол тощи Бишоп тафф и Эльбруса ниже, чем для включений в кварце этих объектов. Вместе с тем, температура для стекол Паужетской кальдеры и вулкана Хангар в среднем выше, чем для включений в кварце. Приведенная выше последовательность объектов не сохраняется при определении температуры по вхождению титана в структуру кварца [Wark, Watson, 2006]. В этом случае наиболее высокотемпературной является Паужетская кальдера, затем вулкан Хангар, потом кальдера Лонг Валли и Эльбрус (Табл. 13). Оценка температур по двум различным геотермометрам не выявляет единой четкой закономерности по возрастанию температуры для изученных объектов.

Что касается определения температуры по [Wark, Watson, 2006], то оценка температуры при активности $TiO_2 = 1$ даст несколько заниженные значения температуры, т.к. если

Таблица 10 Диапазон температур по откалиброванному ликвидусному геотермометру [Плечов и др., 2023], а также среднее значение температуры для каждого из изученных типов стекол каждого объекта.			
	T °C максимальная	T °C минимальная	T °C средняя
Включения в кварце Бишоп тафф	812	769	787
Включения в пш Бишоп тафф	717	581	666
Стекла Бишоп тафф	758	617	699
Включения в кварце Паужетская кальдера	748	692	719
Стекла Паужетская кальдера (Ponomareva et al., 2018)	773	679	715
Включения в кварце Хангар (Balashova, 2012)	732	669	726
Стекла вулкана Хангар (Balashova, 2012)	712	665	678
Включения в кварце Эльбурса	825	712	751
Гиалокласты тефры Эльбурса	772	670	699

брать активность TiO_2 ниже, что будет справедливо, т.к. в изученных объектах нет рутила, то температура повысится (Табл. 13), и в ряде случаев достигнет и превысит значения, полученные при помощи нашего откалиброванного геотермометра [Плечов и др., 2023]. При сравнении средних температур для каждого объекта определенных по двум геотермометрам: откалиброванному геотермометру и геотермометру

[Wark, Watson, 2006] (Рис. 72) видно, что если брать активность TiO_2 0.4, то в среднем температура, определенная по откалиброванному геотермометру [Плечов и др., 2023] несколько ниже, чем температура по [Wark, Watson, 2006], или же равна ей. Однако, если принять активность TiO_2 1, то картина поменяется и в среднем температура, определенная по откалиброванному геотермометру [Плечов и др., 2023] будет несколько выше, чем по [Wark, Watson, 2006].

В состав летучих всех изученных извержений сера не входила или входила в очень небольших концентрациях. Концентрации хлора находятся в пределах надежного определения микронзондовым анализом для Паужетской кальдеры. Концентрации воды, определенные для стекол и расплавных включений кальдеры Лонг Валли, Эльбруса, лежат в диапазоне 1.6 от до 6.5 мас. %. Содержание воды в стеклах в среднем выше, чем во включениях, для тефры вулкана Эльбрус. Обратная картина наблюдается для толщи Бишоп тафф и вулкана Хангар. Наибольший разброс в концентрации воды по расплавным включениям и стеклам свойственен для тефры вулкана Эльбрус (Рис. 73).

В результате проделанной работы и вышеописанной дискуссии были реконструированы составы расплавов, из которых кристаллизовался кварц в магматических системах, изученных объектов (Табл. 11). Для расплавных включений Лонг Валли и Хангара это усредненные составы расплавных включений, т.к. составы расплавных включений для данных объектов совпадают с составами стекол приокластического материала. Для Паужетской кальдеры приведенный в таблице 11 состав расплава соответствует усредненному составу расплавных включений с внесенной корректировкой на кристаллизацию кварца на стенках включений. Составы расплавных включений в кварце вулкана Эльбрус отражают более ранний этап эволюции магматического расплава, нежели составы стекла гиалокластов, в таблице 11 приведен усредненный состав расплавных включений.

Таблица 11 Реконструированные составы магматических расплавов для изученных объектов.										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
Лонг Валли	77.79	0.05	12.39	0.69	0.01	0.02	0.48	5.12	3.37	0.08
Паужетская кальдера	77.38	0.14	12.80	0.32	0.01	0.02	0.53	4.21	4.37	0.17
Хангар	77.94	0.15	12.56	0.67	0.08	0.14	0.70	4.20	3.38	0.08
Эльбрус	79.52	0.02	11.61	0.56	0.01	0.05	0.66	4.42	3.07	0.07

Также были определены условия формирования кристаллокластов кварца по расплавленным включениям в нем (Табл. 12), а поскольку кварц является одной из наиболее позднекристаллизующихся фаз, можно говорить, что реконструированные условия относятся к стадии жизни магматического очага непосредственно перед извержением.

Таблица 12 Оцененные значения температуры, давления и содержания воды по результатам изучения расплавленных включений в кварце.			
	T °C	P МПа	H₂O мас.% среднее
Лонг Валли	787	250	5.2
Паужетская кальдера	690-730	100-200	5.3
Хангар	726	0.05	3.7
Эльбрус	751	0.05	4.6

Большинство включений захватывались кварцем на глубинах до 6 км. Температурные оценки лежат в диапазоне от 690 до 790 °C. Содержания воды в стеклах расплавленных включений, оцененные по «избыточному кислороду» лежат в диапазоне от 4.6 (Эльбрус) до 5.3 (Паужетская кальдера) мас.%.

Для стекол включений вулкана Хангар оценки содержания воды по данным МикроРамана составили 3.7 мас.%.

Таблица 13 Диапазоны температуры по [Wark, Watson, 2006] для кристаллокластов кварца различных объектов при различной активности титата.						
	T °C максимальная aTiO ₂ =1	T °C минимальная aTiO ₂ =1	T °C средняя aTiO ₂ =1	T °C максимальная aTiO ₂ =0.6	T °C минимальная aTiO ₂ =0.6	T °C средняя aTiO ₂ =0.6
Бишоп тафф	728	584	657	790	630	711
Паужетская кальдера	804	723	770	877	785	839
Хангар	743	603	684	808	650	742
Эльбрус магматический кварц	724	540	652	787	580	706
Эльбрус гидротермальный кварц	657	364	564	711	389	608

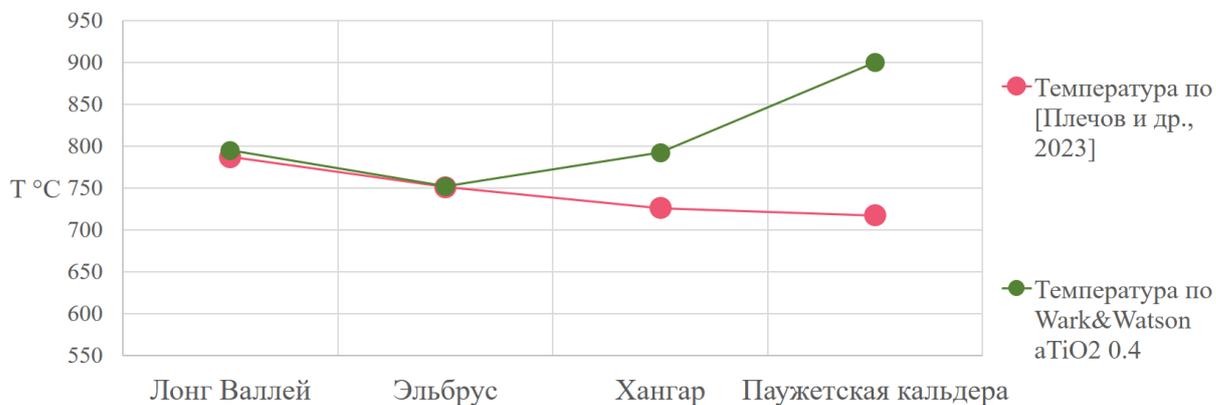


Рис.72 Сравнение средней температуры кристаллизации кварца для каждого объекта по [Wark, Watson, 2006] при активности TiO_2 равной 0.4, а также по откалиброванному ликвидусному геотермометру [Плечов и др., 2023].

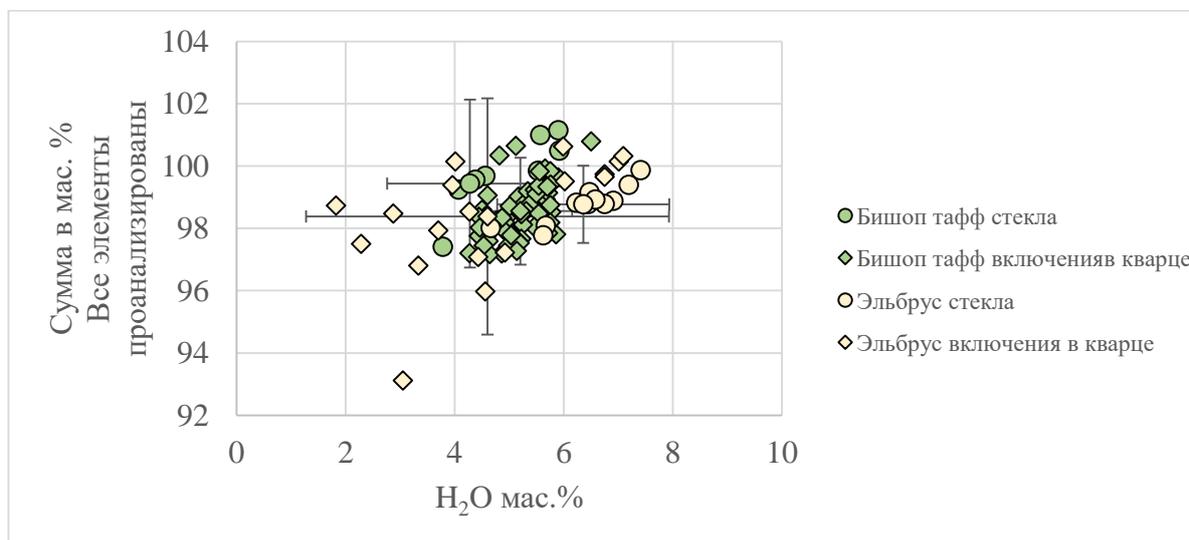


Рис. 73 На данном графике представлены содержания воды, рассчитанные по «избыточному кислороду» для стекол, а также включений в кварце толщи Бишоп тафф и Эльбруса. С приведенными средними значениями для каждого типа стекла и погрешностью для каждого среднего в 2σ .

Определенное методом [Blundy, Cashman, 2001; Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958; Luth et al., 1964; Ebadi, Johannes., 1991] давление по составам расплавных включений дает широкий диапазон значений (Рис. 74). Стекла пирокластических пород всех изученных объектов лежат в поле низких давлений, достигая максимум 2 кбар (для стекол Паужетской кальдеры), в то время как разброс давлений по составам расплавных включений куда более значительный. Наиболее глубинными являются включения толщи Бишоп Тафф, которые также в отдельных случаях достигают по давлению 10 кбар, однако большая часть включений толщи Бишоп тафф сформировалась в диапазоне давлений 1-3 кбар. Составы расплавных включений для этого объекта не соответствуют эвтектическим составам при определенных для них давлениях, в то время как стекла, налипшие на кристаллокласты, а также составы гиалокластов для этих двух объектов уже куда более соответствуют эвтектике для определенных для них давлений. При этом составы расплавных включений Голыгинских игнимбритов, Эльбруса, а также около

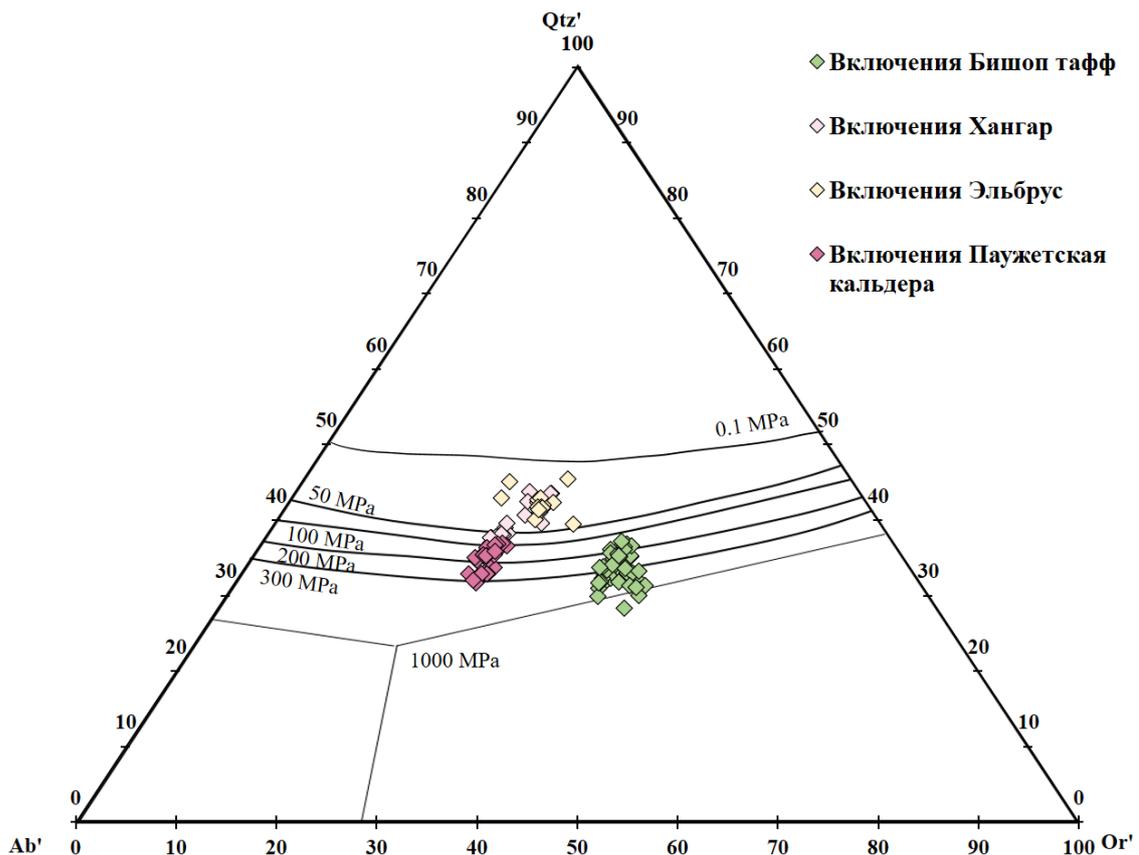


Рис. 74 Диаграмма оценки давления [Blundy, Cashman, 2001] и [Brugger et al., 2003] по работам [Tuttle, Bowen, 1958; Luth et al., 1964; Ebadi, Johannes., 1991] по составам расплавных включений в кварце толщи Бишоп тафф, Паужетской кальдеры, вулканов Хангар [Balashova et al., 2012] и Эльбрус.

половины составов расплавных включений вулкана Хангар либо соответствуют эвтектическим составам для определенных давлений, либо очень близки к таковым.

Глава 7. Выводы

1. Предложенный в данной работе ликвидусный геотермометр позволяет рассчитывать температуру равновесия кварца с широким спектром магматических расплавов с учетом влияния литостатического давления и содержания воды в расплаве. Сравнение расчетной и экспериментальной температуры по данным 235 экспериментов показало, что предложенный ликвидусный геотермометр более точно предсказывает температуру равновесия, чем ранее предложенные модели.

2. Первичные расплавные включения в кварце кальдеры Лонг Валли, Паужетской кальдеры, вулканов Хангар и Эльбрус дают возможность реконструировать составы магматических расплавов, из которых кристаллизовался кварц при детальном петрографическом изучении включений, выявлении ростовой зональности кварца с помощью катодолюминесцентные изображений и статистической обработке составов стекла в продуктах извержения исследуемых вулканов.

3. Реконструированные по 220 расплавным включениям в кварце составы магматических расплавов попадают в поле риолитов на диаграмме TAS и соответствуют узкому диапазону содержаний петрогенных оксидов SiO_2 77.38-79.52 мас.%, TiO_2 0.02-0.15 мас.%, Al_2O_3 11.61-12.80 мас.%, FeO 0.32-0.69 мас.%, MnO 0.01-0.08 мас.%, MgO 0.02-0.14 мас.%, CaO 0.48-0.70 мас.%, K_2O 4.20-5.12 мас.%, Na_2O 3.07-4.37 мас.% и Cl 0.07-0.17 мас.%. Для этих магматических расплавов оценена температура (от 680 до 780 °C), давление (от атмосферного до 2.5 Кбар) содержание летучих (от 3.7 до 6.5 мас% H_2O). Для извержения вулкана Эльбрус была воссоздана история кристаллизации риолитовой магмы, включающая растворение ранее кристаллизовавшихся минералов при подъеме магмы к поверхности.

4. Морфологические особенности и состав расплавных включений в кварце при повторном нагреве определяется сохранностью летучих компонентов во включении. В случае, если флюидные компоненты частично, либо полностью удерживаются включением, происходит взаимодействие расплава и минерала-хозяина, что выражается в повышении кремнекислотности расплава, сопровождающейся кристаллизацией кристаболита, а также формированием видимого ореола вокруг включения. В случае

потери включением летучих компонентов, морфологически оно остается неизменным и может использоваться для реконструкции состава расплава по петрогенным компонентам.

Первый вывод о ликвидусном геотермометре доказывает справедливость первого защищаемого положения, четвертый вывод иллюстрирует второе защищаемое положение, в то время как второй и третий выводы доказывают справедливость третьего защищаемого положения.

В рамках работы над кандидатской диссертацией была разработана методика оценки температур равновесия кварц-расплав на основании опубликованных данных 235 экспериментов и оценки влияния постзахватной кристаллизации кварца на стенках включений на состав захваченного расплава, с учетом постзахватных изменений в расплавных включениях в кварце при повторном нагреве на примере материала Бишоп Тафф. Разработанные методики были опробованы на материале кальдеры Лонг Валли, Паужетской кальдеры, вулканов Хангар и Эльбрус. Таким образом, цель исследования - разработка методики для корректной реконструкции состава расплава и определения предэруптивных условий существования кислых магматических очагов по данным изучения зерен вулканогенного кварца и включений в нем, можно считать достигнутой.

Список литературных источников

- 1) Абих Г. В. Объяснение геологического разреза северной покатости Кавказского кряжа от Эльбруса до Бештау //Кавказский календарь на. – 1853. – Т. 1852. – С. 440.
- 2) Амосова А. А., Пантеева С. В., Татаринов В. В., Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг //Аналитика и контроль. 2015.№ 2. – 2015. – Т. 19. – №. 2. – С. 130-138
- 3) Апрельков С. Е. Игнимбриты Голыгинских гор (Южная Камчатка) //Труды Лаборатории вулканологии. – 1961. – №. 20. – С. 92-96.
- 4) Апрельков С. Е. Тектоника и история вулканизма Южной Камчатки //Геотектоника. – 1971. – Т. 2. – С. 105-111.
- 5) Базанова Л. И., Певзнер М. М. Хангар-еще один действующий вулкан на Камчатке //Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук", 2001. – Т. 377. – №. 6. – С. 800-802.
- 6) Базарова Т. Ю., Бакуменко И. Т., Костюк В. П., Панина Л. И., Соболев В. С., Чепуров А. И. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов //И-сиб.: Наука. – 1975.
- 7) Богатиков О. А., Мелекесцев И. В., Гурбанов А. Г., Катов Д. М., Пурига А. И. Эльбрусская кальдера (Северный Кавказ). // Доклады Академии наук. – 1998. - Т. 363. - №. 4. - С. 515-517.
- 8) Богданович К. И. Очерк деятельности Охотско-Камчатской горной экспедиции 1895–1898 гг //Изв. РГО. – 1899. – Т. 35. – №. 6. – С. 549-600.
- 9) Брайцева О. А., Мелекесцев И. В., Пономарева В. В., Кирьянов В. Ю. Последнее кальдерообразующее извержение на Камчатке (вулкан Ксудач) 1700-1800 14С-лет назад. // // Вулканология и сейсмология. – 1995. - № 2. - С. 30-49.
- 10) Брайцева О. А., Мелекесцев И. В., Пономарева В. В., Базанова Л. И., Сулержицкий Л. Д. Сильные и катастрофические эксплозивные извержения на Камчатке за последние 10 тысяч лет //Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. Петропавловск-Камчатский. – 2001. – С. 235-252.
- 11) Вяткин С. В. Термоселективная методика датирования кварца по Аl-парамагнитным центрам и уточнение хронологии извержений вулкана Эльбрус //Автореф. дисс.... канд. геол. мин. наук. М. – 2007.
- 12) Газеев В. М., Носова А. А., Сазонова Л. В., Гурбанов А. Г., Докучаев А. Я. Петрогенетическая интерпретация ассоциаций минералов-вкрапленников плейстоценовых-голоценовых вулкаников Эльбруса (Северный Кавказ //Вулканология и сейсмология. – 2004. – №. 2. – С. 24-45.
- 13) Греков И. И., Арбузкин В. Н., Литовко Г. В., Трофименко Е. А. Тектонодинамика Эльбрус-Кю-генского вулканического района (Центральный Кавказ). В сб. Современные методы геологогеофизического мониторинга природных процессов на территории Кабардино-Балкарии //М.: ИФЗ РАН, КБГУ. – 2005. – С. 83-93.
- 14) Гриб Е. Н., Леонов В. Л. Кальдера Карымская: строение и состав пирокластических потоков. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2011.
- 15) Григорьев Д. П. К вопросу о различении первичных и вторичных жидких включений в минералах //Минерал. сборник Львовск. геол. об-ва. – 1948. – №. 2.

- 16) Григорьев И. С., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. Физические величины. Справочник // М.: Энергоатомиздат. – 1991. – Т. 1232.
- 17) Давыдова В.О., Биндеман И.Н., Щеклеина М.Д., Рычагов С.Н. Паужетская кальдера (Южная Камчатка): изучение временной эволюции и происхождения объемного кислого магматизма // Петрология. — 2022. — Т. 30, № 5. — С. 480–497.
- 18) Ермаков Д. П. Исследования минералообразующих растворов (флюидные включения в минералах как источник геологической информации) // — Новосибирск: Наука, 1979. — 263 с.
- 19) Кожемяка Н. Н., Огородов Н. В. Некоторые особенности вулканизма и генезиса Паужетской вулcano-тектонической структуры (Южная Камчатка) // Бюллетень вулканологических станций. – 1977. – №. 53. – С. 92-101.
- 20) Константинов Е.А., Пономарева В.В., Данишик М., Портнягин М.В., Мазнева Е.А., Сычев Н.В., Захаров А.Л., Фрехен М., Тсукамото С. Тефра в лессово-палеопочвенных сериях предкавказья: новые данные по условиям залегания и хроностратиграфии/ Пути эволюционной географии. Выпуск 2: Материалы II Всероссийской научной конференции, посвященной памяти профессора А.А. Величко, – М.: Институт географии РАН, 2021. – С.161-165.
- 21) Короновский Н. В., Демина Л. И. Коллизионный позднекайнозойский вулканизм Большого Кавказа // Вулканизм и геодинамика. Материалы III Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. – 2006. – Т. 1. – С. 219-223.
- 22) Кутыев Ф. Ш., Лебедев М. М., Максимовский В. А. О природе вулcano-тектонической структуры Хангар // Известия Вузов. Геология и разведка. – 1976. – №. 7. – С. 35-46.
- 23) Лаверов Н. П. Новейший и современный вулканизм на территории России. Ин-т физики Земли им. О.Ю. Шмидта. - М.: Наука, 2005. – С. 604.
- 24) Лебедев В. А., Чернышев И. В., Чугаев А. В., Гольцман Ю. В., Баирова, Э. Д. Геохронология извержений и источники вещества материнских магм вулкана Эльбрус (Большой Кавказ): результаты K-Ar и Sr-Nd-Pb изотопных исследований // Геохимия. – 2010. – №. 1. – С. 45-73.
- 25) Леммлейн Г. Г. Процесс залечивания трещины в кристалле и преобразования формы полостей вторичных жидких включений // Докл. АН СССР. – 1951. – Т. 78. – №. 4. – С. 685-688.
- 26) Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 327 с.
- 27) Леммлейн Г. Г. О происхождении плоских кварцев с «белой полосой» // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М. – 1946. – С. 98-109.
- 28) Леммлейн Г. Г., Клия М. О. Новые данные об отложении вещества кристалла на стенках полости жидкого включения // Докл. АН СССР. – 1952. – Т. 82. – №. 5.
- 29) Леонов В. Л., Рогозин А. Н. Карымшина гигантская кальдера-суперулкан на Камчатке: границы, строение, объем пирокластики // Вулканология и сейсмология. – 2007. – №. 5. – С. 14-28.
- 30) Леонов В. Л. Разрывные нарушения Паужетской вулcano-тектонической структуры // Вулканология и сейсмология. – 1981. – №. 1. – С. 24-36.
- 31) Лиходеев Д. В., Михаленко В. Н. Температура кровли магматической камеры вулкана Эльбрус // Геофизические исследования. – 2012. – Т. 13. – №. 4. – С. 70-75.
- 32) Малеев Е. Ф. Пирокластическая природа игнимбригов юга Камчатки // Труды Лаборатории вулканологии. – 1961. – №. 20. – С. 97-101.

- 33) Мелекесцев И. В., Брайцева О.А., Эрлих Э.Н., Шанцер А.Е., Челебаева А.И., Лупикина Е.Г., Егорова И.А., Кожемяка Н.Н. Вулканические горы и равнины. Камчатка, Курильские и Командорские острова. // История развития рельефа Сибири и Дальнего Востока - М.: Наука. – 1974. – С. 162-234.
- 34) Мелекесцев И. В., Брайцева О. А., Базанова Л. И., Пономарева В. В., Сулержицкий, Л. Д. Особый тип катастрофических эксплозивных извержений-голоценовые субкальдерные извержения Хангар, Ходуткинский" маар", Бараний Амфитеатр (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. – 1996. – №. 2. – С. 3-24.
- 35) Никишин А. М., Ершов А. В., Никишин В. А. Геологическая история Западного Кавказа и сопряженных краевых прогибов на основе анализа регионального сбалансированного разреза // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук", 2010. – Т. 430. – №. 4. – С. 515-517.
- 36) Певзнер М. М., Вольней А.О., Лебедев В.А., Бабанский А.Д., Коваленко Д.В., Костицын Ю.А., Толстых М.Л., Кущева Ю.В. Начало вулканической активности в пределах Срединно-метаморфического массива (Срединный хребет, Камчатка) // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук", 2017. – Т. 475. – №. 5. – С. 546-550.
- 37) Плечов П. Ю., Балашова А. Л., Дирксен О. В. Дегазация магмы кальдерообразующего извержения Курильского озера 7600 лет назад и ее влияние на климат // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 433. – №. 3. – С. 386-389.
- 38) Плечов П. Ю. Методы изучения флюидных и расплавных включений // М.: КДУ. – 2014.
- 39) Плечов П.Ю., Геря Т.В. Влияние H₂O на равновесие плагиоклаз–расплав // Experiment in GeoSciences. 1998. Т. 7. №2. С. 7–9.
- 40) Плечов П. Ю., Щеклеина М. Д., Дымшиц А. М. Моделирование равновесия кварц–расплав в простых и многокомпонентных системах // Новые данные о минералах. – 2023. – Т. 57. – №. 4. – С. 110-118.
- 41) Пономарева В. В., Мелекесцев И. В., Базанова Л. И., Биндеман И. Н., Леонов В. Л., Сулержицкий Л. Д. Вулканические катастрофы на Камчатке в среднем плейстоцене-голоцене // Экстремальные природные явления и катастрофы – 2010. - М.: ИФЗ РАН - Т. 1. - С. 219-238.
- 42) Пономарёва В. В., Портнягин М. В., Бубенщикова Н. В., Зеленин Е. А., Деркачев А. Д. Паужетская кальдера (Южная Камчатка): геохимические исследования игнимбригов и тефры дали возможность оценить магнитуду и возраст кальдерообразующего извержения // Волинцовские чтения. – 2018. – С. 32-33.
- 43) Пропп В. Я. Исторические корни волшебной сказки. – Рипол Классик, 2013.
- 44) Рейф Ф. Г. Расплавные включения в кварце посторогенных гранитов Центральной Бурятии и Р-Т условия их формирования // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 213. – №. 4. – С. 918-921.
- 45) Рычагов С. Н., Жатнуев Н.С., Коробов А.Д., Королева Г.П., Ладыгин В.М., Сандиминова Г.П., Стефанов Ю.М., Сывороткин В.Л., Васильева В.Л., Главатских С.Ф., Гончаренко О.П., Делемень И.Ф., Кривошеева З.А., Ломоносов И.С., Молостовский Э.А., Рихтер Я.А., Фролов И.Ю. Структура гидротермальной системы. М.: Наука. - 1993. - С. 298
- 46) Смирнов С. З., Соколова Е. Н., Кузьмин Д. В., Дегтерев А. В., Тимина Т. Ю., Рыбин А. В. Кислые магмы кальдерных извержений острова Итуруп: первые результаты исследования расплавных включений во вкрапленниках пемз кальдеры Львиная Пасть и перешейка Ветровой. – 2017. с. 52–69

- 47) Стишов С. М., Попова С. В. Новая плотная модификация окиси кремния //Геохимия. – 1961. – Т. 10. – С. 923-926.
- 48) Толстых М. Л., Наумов В. Б., Гурбанов А. Г., Газеев В. М., Богатиков О. А., Кононкова Н. Н. Состав магматических расплавов вулканов Эльбрус и Казбек (Кавказ) по данным изучения включений в минералах //Геохимия. – 2001. – Т. 4. – С. 441.
- 49) Толстых М. Л., Певзнер М. М., Бабанский А. Д. Свидетельства магматического смешения и ассимиляции в голоценовой тейфре вулкана Хангар (Срединный хребет, Камчатка) //Вулканизм и связанные с ним процессы. – 2020. – С. 60-63.
- 50) Толстых М.Л., Наумов В.Б., Певзнер М.М., Бабанский А. Д., Кононкова Н. Н. Геохимические особенности магм крупнейшего голоценового извержения вулкана Хангар (Срединный хребет Камчатки) по данным изучения расплавных включений //Геохимия. – 2021. – Т. 66. – №. 2. – С. 127-144.
- 51) Трусов С. В., Плечов П. Ю. Экспериментальное изучение граничных эффектов на границе кристалл-расплав //Петрография на рубеже XXI века (итоги и перспективы), г. Сыктывкар, УрО РАН. – 2000. – С. 163-166.
- 52) Шеймович В. С. Особенности развития дочетвертичных вулcano-тектонических депрессий на Камчатке. // Геотектоника. - 1974. - С. 118—125.
- 53) Шеймович В.С. Игнимбриты Камчатки. М., «Недра». - 1979. – С. 179.
- 54) Шубников А. В. Как растут кристаллы //Тр. Ломоносовск. ин-та АН СССР. – 1935. – №. 5.
- 55) Щеклеина М. Д., Плечов П.Ю., Биндеман И.Н., Давыдова В.О., Щербаков В.Д., Рычагов С.Н. Реконструкция условий извержения Голыгинских игнимбритов (Южная Камчатка)./ В сб.: Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии (Отв. Ред. П.Я. Азимов). Петрозаводск.: – 2021. – С. 169.
- 56) Щеклеина М.Д., Плечов П.Ю., Давыдова В.О., Щербаков В.Д., Биндеман И.Н., Рычагов С.Н. Петрология пород Голыгинского горизонта (Паужетская кальдера, Южная Камчатка), реконструкция составов магм // Петрология и геодинамика геологических процессов: Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). 06-13 сентября 2021 г. — Т. 3. — Изд-во Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН Иркутск, 2021. — С. 251–252.
- 57) Щеклеина М.Д., Плечов П.Ю., Щербаков В.Д., Давыдова В.О., Биндеман И.Н. Петрология голыгинских игнимбритов (Южная Камчатка) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. — 2023. — № 4. — С. 86–98.
- 58) Щеклеина М.Д., Плечов П.Ю., Плечова А.А. Расплавные включения в кварце: изменения при вторичном нагреве // Новые данные о минералах. – 2025. – Т. 59, № 2. – С. 72-77.
- 59) Чурин Г. Н. Флюидные включения в минералах рудных месторождений — М.: Недра, 1979. — 216 с.
- 60) Adachi T., Hokada T., Osanai Y., Toyoshima T., Baba S., Nakano N. Titanium behavior in quartz during retrograde hydration: Occurrence of rutile exsolution and implications for metamorphic processes in the Sør Rondane Mountains, East Antarctica //Polar Science. – 2010. – Т. 3. – №. 4. – С. 222-234.
- 61) Adams N. K., Houghton B. F., Hildreth W. Abrupt transitions during sustained explosive eruptions: examples from the 1912 eruption of Novarupta, Alaska //Bulletin of Volcanology. – 2006. – Т. 69. – С. 189-206.

- 62) Akaogi M. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle //Special Papers-Geological Society Of America. – 2007. – T. 421. – C. 1.
- 63) Agricola G. Quarzum in: Bermannus, Sive De Re Metallica, in aedibus Frobenianis (Basileae) 88. – 1530. -p. 129.
- 64) Anderson Jr A. T., Newman S., Williams S. N., Drittt T. H., Skirius C., Stolper E. H₂O, CO₂, Cl, and gas in Plinian and ash-flow Bishop rhyolite //Geology. – 1989. – T. 17. – №. 3. – C. 221-225.
- 65) Anderson A. T. Hourglass inclusions: theory and application to the Bishop Rhyolitic Tuff //American Mineralogist. – 1991. – T. 76. – №. 3-4. – C. 530-547.
- 66) Anderson A. T., Davis A. M., Lu F. Evolution of Bishop Tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts //Journal of Petrology. – 2000. – T. 41. – №. 3. – C. 449-473.
- 67) Ariskin A.A. Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt // Journal of Volcanology and Geothermal Research. - 1999. - V. 90. - №1–2. - P. 115–162.
- 68) Bachmann O., Bergantz G. W. Rejuvenation of the Fish Canyon magma body: A window into the evolution of large-volume silicic magma systems //Geology. – 2003. – T. 31. – №. 9. – C. 789-792.
- 69) Bailey D. K., Schairer J. F. The system Na₂O– Al₂O₃– Fe₂O₃– SiO₂ at 1 atmosphere, and the petrogenesis of alkaline rocks //Journal of Petrology. – 1966. – T. 7. – №. 1. – C. 114-170.
- 70) Bailey R. A., Dalrymple G. B., Lanphere M. A. Volcanism, structure, and geochronology of long valley caldera, mono county, california //Journal of Geophysical Research. – 1976. – T. 81. – №. 5. – C. 725-744.
- 71) Barbee O., Chesner C., Deering C. Quartz crystals in Toba rhyolites show textures symptomatic of rapid crystallization //American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 2020. – T. 105. – №. 2. – C. 194-226.
- 72) Barth T. F. W., Posnjak E. Silicate structures of the cristobalite type: III. Structural relationship of high-cristobalite, α -carnegieite, and Na₂CaSiO₄ //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1932. – T. 81. – №. 1-6. – C. 376-385.
- 73) Barnes C. G., Werts K., Memeti V., Ardill K. Most granitoid rocks are cumulates: deductions from hornblende compositions and zircon saturation //Journal of Petrology. – 2019. – T. 60. – №. 11. – C. 2227-2240.
- 74) Bégué F., Deering C. D., Gravley D. M., Kennedy B. M., Chambefort I., Gualda G. A., Bachmann O. Extraction, storage and eruption of multiple isolated magma batches in the paired Mamaku and Ohakuri eruption, Taupo Volcanic Zone, New Zealand //Journal of Petrology. – 2014. – T. 55. – №. 8. – C. 1653-1684.
- 75) Belousov A., Belousova M., Auer A., Walter T. R., Kotenko T. Mechanism of the historical and the ongoing Vulcanian eruptions of Ebeko volcano, Northern Kuriles //Bulletin of Volcanology. – 2021. – T. 83. – C. 1-24.
- 76) Bernet M., Bassett K. Provenance analysis by single-quartz-grain SEM-CL/optical microscopy //Journal of Sedimentary Research. – 2005. – T. 75. – №. 3. – C. 492-500.
- 77) Bindeman I.N., Leonov V.L., Izbekov P.E., Ponomareva V.V., Watts K.E., Shipley N.K., Perepelov A.B., Bazanova L.I., Jicha B.R., Singer B.S., Schmitt A.K., Portnyagin M.V., Chen C.H. Large-volume silicic volcanism in Kamchatka: Ar–Ar and U–Pb ages, isotopic, and geochemical characteristics of major pre-Holocene

- caldera-forming eruptions //Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2010. – T. 189. – №. 1-2. – C. 57-80.
- 78) Bindeman I. N., Valley J. W. Oxygen isotope study of the Long Valley magma system, California: isotope thermometry and convection in large silicic magma bodies //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2002. – T. 144. – №. 2. – C. 185-205.
- 79) Blundy J., Cashman K. Ascent-driven crystallisation of dacite magmas at Mount St Helens, 1980–1986 //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2001. – T. 140. – №. 6. – C. 631-650.
- 80) Boggs Jr S., Kwon Y. I., Goles G. G., Rusk B. G., Krinsley D., Seyedolali A. Is quartz cathodoluminescence color a reliable provenance tool? A quantitative examination //Journal of Sedimentary Research. – 2002. – T. 72. – №. 3. – C. 408-415.
- 81) Boggs S., Krinsley D. Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks. – Cambridge University Press, 2006. – c. 197-214
- 82) Bolte T., Holtz F., Almeev R., Nash B. The Blacktail Creek Tuff: an analytical and experimental study of rhyolites from the Heise volcanic field, Yellowstone hotspot system // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2015. - V. 169. - P. 1–24.
- 83) Bons P. D. The formation of large quartz veins by rapid ascent of fluids in mobile hydrofractures //Tectonophysics. – 2001. – T. 336. – №. 1-4. – C. 1-17.
- 84) Bowen N. L., Greig J. W. The system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ //Journal of the American Ceramic Society. – 1924. – T. 7. – №. 4. – C. 238-254.
- 85) Bowen N. L. The evolution of the igneous rocks, princeton, univ. Press-1928. C.-23
- 86) Bragg W. L., Gibbs R. E. The structure of α and β quartz //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1925. – T. 109. – №. 751. – C. 405-427.
- 87) Brophy J. G., Dreher S. T. The origin of composition gaps at South Sister volcano, central Oregon: implications for fractional crystallization processes beneath active calc-alkaline volcanoes //Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2000. – T. 102. – №. 3-4. – C. 287-307.
- 88) Brugger C. R., Johnston A. D., Cashman K. V. Phase relations in silicic systems at one-atmosphere pressure //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2003. – T. 146. – №. 3. – C. 356-369.
- 89) Carey R. J., Houghton B. F., Sable J. E., Wilson C. J. N. Contrasting grain size and componentry in complex proximal deposits of the 1886 Tarawera basaltic Plinian eruption //Bulletin of Volcanology. – 2007. – T. 69. – C. 903-926.
- 90) Carey R. J., Houghton B. F., Thordarson T. Abrupt shifts between wet and dry phases of the 1875 eruption of Askja Volcano: Microscopic evidence for macroscopic dynamics //Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2009. – T. 184. – №. 3-4. – C. 256-270.
- 91) Charlier B. L. A., Wilson C. J. N., Davidson J. P. Rapid open-system assembly of a large silicic magma body: time-resolved evidence from cored plagioclase crystals in the Oruanui eruption deposits, New Zealand //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2008. – T. 156. – C. 799-813.
- 92) Charlier B., Grove T.L., Namur O., Holtz F. Crystallization of the lunar magma ocean and the primordial mantle-crust differentiation of the Moon // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2018. V. 234. P. 50–69
- 93) Chesner C. A. Petrogenesis of the toba tuffs, sumatra, indonesia //Journal of petrology. – 1998. – T. 39. – №. 3. – C. 397-438.

- 94) Chesner C. A., Rose W. I. Stratigraphy of the Toba tuffs and the evolution of the Toba caldera complex, Sumatra, Indonesia //Bulletin of Volcanology. – 1991. – T. 53. – C. 343-356.
- 95) Chesner C. A., Luhr J. F. A melt inclusion study of the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia //Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2010. – T. 197. – №. 1-4. – C. 259-278.
- 96) Coes Jr L. A new dense crystalline silica //Science. – 1953. – T. 118. – №. 3057. – C. 131-132.
- 97) Cook E., Portnyagin M., Ponomareva V., Bazanova L., Svensson A., Garbe-Schönberg D. First identification of cryptotephra from the Kamchatka Peninsula in a Greenland ice core: Implications of a widespread marker deposit that links Greenland to the Pacific northwest //Quaternary Science Reviews. – 2018. – T. 181. – C. 200-206.
- 98) Crawford M. L., Hollister L. S. Metamorphic fluids: the evidence from fluid inclusions //Fluid—Rock Interactions during Metamorphism. – Springer, New York, NY, 1986. – C. 1-35.
- 99) Crowley J. L., Schoene B., Bowring S. A. U-Pb dating of zircon in the Bishop Tuff at the millennial scale //Geology. – 2007. – T. 35. – №. 12. – C. 1123-1126.
- 100) Danyushevsky L. V., Della-Pasqua F. N., Sokolov S. Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2000. – T. 138. – №. 1. – C. 68-83.
- 101) Danyushevsky L. V., McNeill A. W., Sobolev A. V. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications //Chemical Geology. – 2002. – T. 183. – №. 1-4. – C. 5-24.
- 102) Deer W. A., Howie R.A., Zussman J. Rock-Forming Minerals, Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspatoids and the Zeolites, 4B. – The Geological Society London, 1994.
- 103) Demars C., Pagel M., Deloule E., Blanc P. Cathodoluminescence of quartz from sandstones; interpretation of the UV range by determination of trace element distributions and fluid-inclusion PTX properties in authigenic quartz //American Mineralogist. – 1996. – T. 81. – №. 7-8. – C. 891-901.
- 104) Demouchy S. Defects in olivine //European Journal of Mineralogy. – 2021. – T. 33. – №. 3. – C. 249-282.1)
- 105) Denlinger R. P., Hoblitt R. P. Cyclic eruptive behavior of silicic volcanoes //Geology. – 1999. – T. 27. – №. 5. – C. 459-462
- 106) Diehl J. F., Onstott T. C., Chesner C. A., Knight M. D. No short reversals of Brunhes age recorded in the Toba tuffs, north Sumatra, Indonesia //Geophysical Research Letters. – 1987. – T. 14. – №. 7. – C. 753-756.
- 107) Diller J. S. Crater Lake, Oregon. – US Government Printing Office, 1898.
- 108) Dollase W. A. Reinvestigation of the structure of low cristobalite //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1965. – T. 121. – №. 1-6. – C. 369-377.
- 109) Dunbar N. W., Hervig R. L. Petrogenesis and volatile stratigraphy of the Bishop Tuff: evidence from melt inclusion analysis //Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1992. – T. 97. – №. B11. – C. 15129-15150.
- 110) Ebadi A., Johannes W. Beginning of melting and composition of first melts in the system Qz-Ab-Or-H₂O-CO₂ //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1991. – T. 106. – №. 3. – C. 286-295.

- 111) Evensen J.M., London D. Experimental silicate mineral/ melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2002. - V. 66. - №12. - P. 2239–2265.
- 112) El Goresy A. Dera P., Sharp TG, Prewitt C.T.; Chen M., Dubrovinsky L., Wopenka B.; Boctor N.Z., Hemley R. J. Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami // *European Journal of Mineralogy*. – 2008. – T. 20. – №. 4. – C. 523-528.
- 113) Erlich E. Geology of the calderas of Kamchatka and Kurile Islands with comparison to calderas of Japan and the Aleutians, Alaska. – US Geological Survey, 1986. – №. 86-291.
- 114) Ewart A. Mineralogy and petrogenesis of the Whakamaru Ignimbrite in the Maraetai area of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand // *New Zealand journal of geology and geophysics*. – 1965. – T. 8. – №. 4. – C. 611-679.
- 115) Farver J. R., Yund R. A. Oxygen diffusion in quartz: dependence on temperature and water fugacity // *Chemical geology*. – 1991. – T. 90. – №. 1-2. – C. 55-70.
- 116) Flem B., Larsen R.B., Grimstvedt A., Mansfeld J. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Chemical Geology*. – 2002. – T. 182. – №. 2-4. – C. 237-247.
- 117) Flick H., Weissenbach N. Magmatische Würfelquarze in Rhyolithen (Quarzkeratophyren) des Rheinischen Schiefergebirges // *Tschemaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*. – 1978. – T. 25. – №. 2. – C. 117-129.
- 118) Frezzotti M. L. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology // *Lithos*. – 2001. – T. 55. – №. 1-4. – C. 273-299.
- 119) Frost B. R., Barnes C. G., Collins W. J., Arculus R. J., Ellis D. J., Frost C. D. A geochemical classification for granitic rocks // *Journal of petrology*. – 2001. – T. 42. – №. 11. – C. 2033-2048.
- 120) Fruth M., Blankenburg H. J. Charakterisierung von authigenen idiomorphen Kohle- und Salinarquarzen durch Einschlussuntersuchungen // *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*. – 1992. – T. 165. – №. 1. – C. 53-64.
- 121) Gaetani G.A., Asimow P.D., Stolper E.M. Determination of the partial molar volume of SiO₂ in silicate liquids at elevated pressures and temperatures: a new experimental approach // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998. V. 62. №14. P. 2499–2508.
- 122) Gibbs R. E. Structure of α quartz // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. – 1926. – T. 110. – №. 754. – C. 443-455.
- 123) Gilbert C. M. Welded tuff in eastern California // *Bulletin of the Geological Society of America*. – 1938. – T. 49. – №. 12_1. – C. 1829-1862.
- 124) Gill J. *Orogenic Andesites and Plate Tectonics* // *Minerals and Rocks*. -1981.- No. 16.- Springer Berlin Heidelberg.
- 125) Girard G., Stix J. Rapid extraction of discrete magma batches from a large differentiating magma chamber: the Central Plateau Member rhyolites, Yellowstone Caldera, Wyoming // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2010. – T. 160. – C. 441-465.
- 126) Götz J., Plötze M., Fuchs H., Habermann D. Defect structure and luminescence behaviour of agate; results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL) studies // *Mineralogical Magazine*. – 1999. – T. 63. – №. 2. – C. 149-163.
- 127) Götz J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., Bray C.J. Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance,

- cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – T. 68. – №. 18. – C. 3741-3759.
- 128) Götze J., Plötze M., Trautmann T. Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites // *American Mineralogist*. – 2005. – T. 90. – №. 1. – C. 13-21.
- 129) Götze T., Ramseyer K. Trace element characteristics, luminescence properties and real structure of quartz // *Quartz: Deposits, mineralogy and analytics*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. – C. 265-285.
- 130) Götze J., Möckel R. (ed.). *Quartz: Deposits, mineralogy and analytics*. – Berlin: Springer, 2012. – C. 287-306.
- 131) Goldstein R., Reynolds J. Systematics of fluid inclusions // *SEPM short course notes*. – 1994. – T. 31. – C. 188.
- 132) Gonnermann H. M., Manga M. The fluid mechanics inside a volcano // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 2007. – T. 39. – №. 1. – C. 321-356.
- 133) Graeter K. A., Beane R. J., Deering C. D., Gravley D., Bachmann O. Formation of rhyolite at the Okataina Volcanic Complex, New Zealand: New insights from analysis of quartz clusters in plutonic lithics // *American Mineralogist*. – 2015. – T. 100. – №. 8-9. – C. 1778-1789.
- 134) Gualda G. A. R., Gravley D. M., Deering C. D., Ghiorso M. S. Magma extraction pressures and the architecture of volcanic plumbing systems // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2019. – T. 522. – C. 118-124.
- 135) Gualda G. A. R., Sutton S. R. The year leading to a supereruption // *PloS one*. – 2016. – T. 11. – №. 7. – C. e0159200.
- 136) Gualda G. A. R., Ghiorso M. S. MELTS _ Excel: AMicrosoft Excel-based MELTS interface for research and teaching of magma properties and evolution // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2015. – T. 16. – №. 1. – C. 315-324.
- 137) Gualda G. A. R., Ghiorso M. S. The Bishop Tuff giant magma body: an alternative to the Standard Model // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2013. – T. 166. – C. 755-775.
- 138) Gualda G. A. R., Ghiorso, M. S., Lemons, R. V., Carley, T. L. Rhyolite-MELTS: a modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems // *Journal of Petrology*. – 2012. – T. 53. – №. 5. – C. 875-890.
- 139) Gualda G. A. R., Pamukcu A. S., Ghiorso M. S., Anderson Jr. A. T., Sutton S. R., Rivers, M. L. Timescales of quartz crystallization and the longevity of the Bishop giant magma body // *PloS one*. – 2012. – T. 7. – №. 5. – C. 37492.
- 140) Gurbanov A. G., Gazeev V. M., Bogatkov O. A., Dokuchaev A. Y., Naumov V. B., Shevchenko A. V. Elbrus active Volcano and its geological history // *Russian Journal of Earth Sciences*. – 2004. – T. 6. – №. 4. – c. 257-277
- 141) Gurioli L., Houghton B. F., Cashman K. V., Cioni R. Complex changes in eruption dynamics during the 79 AD eruption of Vesuvius // *Bulletin of Volcanology*. – 2005. – T. 67. – C. 144-159.
- 142) Hawkesworth C., George R., Turner S., Zellmer G. Time scales of magmatic processes // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – T. 218. – №. 1-2. – C. 1-16.
- 143) Hervig R. L., Peacock S. M. Implications of trace element zoning in deformed quartz from the Santa Catalina mylonite zone // *The Journal of Geology*. – 1989. – T. 97. – №. 3. – C. 343-350.
- 144) Heaney P. J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs // *Silica*. – De Gruyter, 2018. – C. 1-40.

- 145) Hildreth E. W. The magma chamber of the bishop tuff: Gradients in temperature, pressure, and composition. – University of California, Berkeley, 1977.
- 146) Hildreth W. The Bishop Tuff: evidence for the origin of compositional zonation in silicic magma chambers //Geological Society of America Special Paper. – 1979. – T. 180. – C. 43-75.
- 147) Hildreth W., Mahood G. A. Ring-fracture eruption of the Bishop Tuff //Geological Society of America Bulletin. – 1986. – T. 97. – №. 4. – C. 396-403.
- 148) Hildreth W. Gradients in silicic magma chambers: implications for lithospheric magmatism //Journal of Geophysical Research: solid earth. – 1981. – T. 86. – №. B11. – C. 10153-10192.
- 149) Hildreth W., Wilson C. J. N. Compositional zoning of the Bishop Tuff //Journal of Petrology. – 2007. – T. 48. – №. 5. – C. 951-999.
- 150) Hirschmann M.M., Ghiorso M.S., Davis F.A., Gordon S.M., Mukherjee S., Grove T.L., Krawczynski M., Medard E., Till C.B. Library of Experimental Phase Relations (LEPR): A database and Web portal for experimental magmatic phase equilibria data // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2008. V. 9. №3. P. 1–15
- 151) Hollister L. S., Burruss R. C. Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1976. – T. 40. – №. 2. – C. 163-175.
- 152) Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // Journal of metamorphic Geology. 2011. V. 29. №3. P. 333–383.
- 153) Holtz F., Pichavant M., Barbey P., Johannes W. Effects of H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 2 and 5 kbar // American Mineralogist. 1992. V. 77. №11–12. P. 1223–1241.
- 154) Huang R., Audétat A. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – T. 84. – C. 75-89.
- 155) Hyršl J. Genetic Classification of Mineral Inclusions in Quartz //Gems & Gemology. – 2006. – T. 42. – №. 3.
- 156) Izett G. A., Naeser C. W. Age of the Bishop Tuff of eastern California as determined by the fission-track method //Geology. – 1976. – T. 4. – №. 10. – C. 587-590.
- 157) Jacamon F., Larsen R. B. Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite, SW-Norway: The Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation //Lithos. – 2009. – T. 107. – №. 3-4. – C. 281-291.
- 158) Jarosewich E., Nelen J. A., Norberg J. A. Reference samples for electron microprobe analysis //Geostandards Newsletter. – 1980. – T. 4. – №. 1. – C. 43-47.
- 159) Jellinek A. M., DePaolo D. J. A model for the origin of large silicic magma chambers: precursors of caldera-forming eruptions //Bulletin of Volcanology. – 2003. – T. 65. – C. 363-381.
- 160) Johnson M. C., Rutherford M. J. Experimental calibration of the aluminum-in-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks //Geology. – 1989. – T. 17. – №. 9. – C. 837-841.
- 161) Johnson M. C., Rutherford M. J. Experimentally determined conditions in the Fish Canyon Tuff, Colorado, magma chamber //Journal of Petrology. – 1989. – T. 30. – №. 3. – C. 711-737.
- 162) Jourdan A. L., Vennemann T. W., Mullis J., Ramseyer K., Spiers C. J. Evidence of growth and sector zoning in hydrothermal quartz from Alpine veins //European Journal of Mineralogy. – 2009. – T. 21. – №. 1. – C. 219-231.

- 163) Kalceff M. A. S., Phillips M. R. Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz //Physical Review B. – 1995. – T. 52. – №. 5. – C. 3122.
- 164) Kent A.J. Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks // Reviews in mineralogy and geochemistry. 2008. V. 69. №1. P. 273–331.
- 165) Kenngott A. Mineralogische Notizen. – 1854. – T. 15.
- 166) Koester E., Pawley A.R., Fernandes L.A., Porcher C.C., Soliani Jr. E. Experimental melting of cordierite gneiss and the petrogenesis of syntranscurrent peraluminous granites in southern Brazil //Journal of Petrology. – 2002. – T. 43. – №. 8. – C. 1595-1616.
- 167) Kotov A., Smirnov, S., Plechov P., Persikov E., Chertkova N., Maksimovich I., Karmanov N., Buhtiyarov P. Method for determining water content in natural rhyolitic melts by Raman spectroscopy and electron microprobe analysis //Petrology. – 2021. – T. 29. – №. 4. – C. 386-403.
- 168) Koyaguchi T., Woods A. W. On the formation of eruption columns following explosive mixing of magma and surface-water //Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1996. – T. 101. – №. B3. – C. 5561-5574.
- 169) Kracek F.C., Bowen N.L., Morey G.W. The system potassium metasilicate-silica //The Journal of Physical Chemistry. – 1928. – T. 33. – №. 12. – C. 1857-1879.
- 170) Kracek F.C., Brown N.L., Morey G.W. Equilibrium relations and factors influencing their determination in the system $K_2SiO_3-SiO_2$ //Journal of Physical Chemistry. – 1937. – T. 41. – №. 9. – C. 1183-1193.
- 171) Kushiro I. Determination of liquidus relations in synthetic silicate systems with electron probe analysis: the system forsterite-diopside-silica at 1 atmosphere //American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1972. – T. 57. – №. 7-8. – C. 1260-1271.
- 172) Leeder O., Thomas R., Klemm W. Einschlüsse in Mineralen. – 1987.
- 173) Likhodeev D.V., Dudarov Z.I., Zhostkov R.A., Presnov D.A., Dolov S.M., Danilov K.B. Studying the deep structure of Elbrus Volcano by microseismic sounding //Journal of Volcanology and Seismology. – 2017. – T. 11. – №. 6. – C. 413-418.
- 174) Lipman, P.W., 2000. Calderas. In: Sigurdsson, H. (Ed.), Encyclopedia of Volcanoes. Academic Press, San Francisco, pp. 643 – 662
- 175) Liu Y., Anderson A.T., Wilson C.J., Davis A.M., Steele I.M. Mixing and differentiation in the Oruanui rhyolitic magma, Taupo, New Zealand: evidence from volatiles and trace elements in melt inclusions //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2006. – T. 151. – C. 71-87.
- 176) Lloyd A.S., Plank T., Ruprecht P., Hauri E.H., Rose W. Volatile loss from melt inclusions in pyroclasts of differing sizes //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2013. – T. 165. – №. 1. – C. 129-153.
- 177) Longhi J., Boudreau A.E. The orthoenstatite liquidus field in the system forsterite–diopside–silica at one atmosphere // American Mineralogist. 1980. V. 65. №5–6. P. 563–573.
- 178) Longhi J. Liquidus equilibria and solid solution in the system $CaAl_2Si_2O_8 - Mg_2SiO_4 - CaSiO_3 - SiO_2$ at low pressure // American Journal of Science. 1987. V. 287. №4. P. 265–331.
- 179) Lowenstern J. B., Thompson J.F.H. Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles //Magmas, fluids and ore deposits. – 1995. – T. 23. – C. 71-99.
- 180) Luth W. C., Jahns R. H., Tuttle O. F. The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars //Journal of Geophysical Research. – 1964. – T. 69. – №. 4. – C. 759-773.

- 181) Lyell C. XXXII. On the structure of lavas which have consolidated on steep slopes; with remarks on the mode of origin of Mount Etna, and on the theory of "craters of elevation." //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1858. – №. 148. – C. 703-786.
- 182) Mackenzie F. T., Gees R. Quartz: synthesis at earth-surface conditions //Science. – 1971. – T. 173. – №. 3996. – C. 533-535.
- 183) MacLellan H. E., Trembath L. T. The role of quartz crystallization in the development and preservation of igneous texture in granitic rocks; experimental evidence at 1 kbar //American Mineralogist. – 1991. – T. 76. – №. 7-8. – C. 1291-1305.
- 184) Martel C. Eruption dynamics inferred from microlite crystallization experiments: application to Plinian and dome-forming eruptions of Mt. Pelée (Martinique, Lesser Antilles) //Journal of Petrology. – 2012. – T. 53. – №. 4. – C. 699-725.
- 185) Martel C., Pichavant M., Carlo I.Di., Champallier R., Wille G., Castro J.M., Devineau K., Davydova V.O., Kushnir A.R.L. Experimental Constraints on the Crystallization of Silica Phases in Silicic Magmas //Journal of Petrology. – 2021. – T. 62. – №. 1. – C. egab004.
- 186) Massol H., Koyaguchi T. The effect of magma flow on nucleation of gas bubbles in a volcanic conduit //Journal of volcanology and geothermal research. – 2005. – T. 143. – №. 1-3. – C. 69-88.
- 187) Matthews N. E., Pyle D.M., Smith V.C., Wilson C.J.N., Huber C., Van Hinsberg, V. Quartz zoning and the pre-eruptive evolution of the ~ 340-ka Whakamaru magma systems, New Zealand //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2012. – T. 163. – C. 87-107.
- 188) Mavrogenes J. A., Bodnar R. J. Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: experimental evidence and geologic implications //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – T. 58. – №. 1. – C. 141-148.
- 189) McBirney A. R., Baker B. H., Nilson R. H. Liquid fractionation. Part I: Basic principles and experimental simulations //Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1985. – T. 24. – №. 1-2. – C. 1-24.
- 190) Milyukov V., Rogozhin E., Gorbaticov A., Mironov A., Myasnikov A., Stepanova M. Contemporary state of the Elbrus volcanic center (The Northern Caucasus) //Geodynamics and Earth Tides Observations from Global to Micro Scale. – Birkhäuser, Cham, 2019. – C. 295-313.
- 191) Monecke T., Kempe U., Götze J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study //Earth and Planetary Science Letters. – 2002. – T. 202. – №. 3-4. – C. 709-724.
- 192) Moore G., Vennemann T., Carmichael I. S. E. An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars //American Mineralogist. – 1998. – T. 83. – №. 1-2. – C. 36-42.
- 193) Morris R. V., Vaniman D.T., Blakec D.F., Gellert R., Chipera S.J., Rampef E.B., Ming D.W., Morrisong S.M., Downsg R.T., Treiman A.H., Yeni A.S., Grotzinger J.P., Achilles C.N., Bristow T.F., Crisp J.A., Des Marais D.J., Farmer J.D., Fendrich K.V., Frydenvangl J., Graff T.G., Morookian J.M., Stolper E.M., Schwenzer S.P. Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO₂ sedimentary rock at Gale crater //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2016. – T. 113. – №. 26. – C. 7071-7076.
- 194) Müller A., René M., Behr H. J., Kronz A. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub Stock

- (Slavkovský Les Mts., Czech Republic) // *Mineralogy and Petrology*. – 2003. – T. 79. – C. 167-191.
- 195) Naen G. N. R. B., Toramaru A., Juhri S., Yonezu K., Wibowo H. E., Gunawan R. M. P. P., Disando T. Distinct pumice populations in the 74 ka Youngest Toba Tuff: Evidence for eruptions from multiple magma chambers // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2023. – T. 437. – C. 107804.
- 196) Nathan H. D., Vankirk C. K. A model of magmatic crystallization // *Journal of Petrology*. – 1978. – T. 19. – №. 1. – C. 66-94.
- 197) Nairn I. A., Self S., Cole J.W., Leonard G.S., Scutter C. Distribution, stratigraphy, and history of proximal deposits from the c. AD 1305 Kaharoa eruptive episode at Tarawera Volcano, New Zealand // *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*. – 2001. – T. 44. – №. 3. – C. 467-484.
- 198) Nafziger R. H. The join diopside—iron oxide—silica and its relation to the join diopside—forsterite—iron oxide—silica // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1970. – T. 55. – №. 11-12. – C. 2042-2052.
- 199) Newman S., Lowenstern J.B. VolatileCalc: a silicate melt–H₂O–CO₂ solution model written in Visual Basic for excel // *Computers & Geosciences*. - 2002. - V. 28. №5. - P. 597–604.
- 200) Nishimura S., Abe E., Yokoyama T., Wirasantosa S., Dharma A. Danau Toba—the outline of Lake Toba, North Sumatra, Indonesia // *Paleolimnology Lake Biwa Japan Pleistocene*. – 1977. – T. 5. – C. 313-332.
- 201) Osborne Z. R., Thomas J. B., Nachlas W. O., Angel R. J., Hoff C. M., Watson E. B. TitanQ revisited: expanded and improved Ti-in-quartz solubility model for thermobarometry // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2022. – T. 177. – №. 3. – C. 31.
- 202) Pamukcu A.S., Gualda G.A., Bégué F., Gravley D.M. Melt inclusion shapes: Timekeepers of short-lived giant magma bodies // *Geology*. – 2015. – T. 43. – №. 11. – C. 947-950.
- 203) Pati J.K., Patel S.C., Pruseth K.L., Malviya V.P., Arima M., Raju S., Pati P., Prakash K. Geology and geochemistry of giant quartz veins from the Bundelkhand Craton, central India and their implications // *Journal of Earth System Science*. – 2007. – T. 116. – №. 6. – C. 497-510.
- 204) Patiño Douce A. E., Harris N. Experimental constraints on Himalayan anatexis // *Journal of petrology*. – 1998. – T. 39. – №. 4. – C. 689-710.
- 205) Patiño Douce A. E. Vapor-absent melting of tonalite at 15–32 kbar // *Journal of Petrology*. – 2005. – T. 46. – №. 2. – C. 275-290.
- 206) Papale P., Neri A., Macedonio G. The role of magma composition and water content in explosive eruptions: 1. Conduit ascent dynamics // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1998. – T. 87. – №. 1-4. – C. 75-93.
- 207) Papale P. Dynamics of magma flow in volcanic conduits with variable fragmentation efficiency and nonequilibrium pumice degassing // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2001. – T. 106. – №. B6. – C. 11043-11065.
- 208) Pearce N.J.G., Westgate J.A., Gualda G.A., Gatti E., Muhammad R.F. Tephra glass chemistry provides storage and discharge details of five magma reservoirs which

- fed the 75 ka Youngest Toba Tuff eruption, northern Sumatra // *Journal of Quaternary Science*. – 2020. – T. 35. – №. 1-2. – C. 256-271.
- 209) Peppard B.T., Steele I.M., Davis A.M., Wallace P.J., Anderson A.T. Zoned quartz phenocrysts from the rhyolitic Bishop Tuff // *American Mineralogist*. – 2001. – T. 86. – №. 9. – C. 1034-1052.
- 210) Perny B., Eberhardt P., Ramseyer K., Mullis J., Pankrath R. Microdistribution of Al, Li, and Na in α quartz: Possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence // *American Mineralogist*. – 1992. – T. 77. – №. 5-6. – C. 534-544.
- 211) Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L.Ya., Shchekleina M.D. Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10–100 MPa and temperatures 1100–1250° C // *Chem. Geol.* – 2020. – T. 556. – C. 119829.
- 212) Plötze M., Wolf D. EPR-und TL-Spektren von Quarz: Bestrahlungsabhängigkeit der $(\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+)$ 0-Zentren // *European Journal of Mineralogy*. – 1996. – T. 8. – C. 217.
- 213) Ponomareva V., Bubenshchikova N., Portnyagin M., Zelenin E., Derkachev A., Gorbarenko S., Garbe-Schönberg D., Bindeman I. Large-magnitude Pauzhetka caldera-forming eruption in Kamchatka: Astrochronologic age, composition and tephra dispersal // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2018. – T. 366. – C. 1-12.
- 214) Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2008. – T. 272. – №. 3-4. – C. 541-552.
- 215) Portnyagin M. V., Mironov N. L., Nazarova D. P. Copper partitioning between olivine and melt inclusions and its content in primitive island-arc magmas of Kamchatka // *Petrology*. – 2017. – T. 25. – C. 419-432.
- 216) Portnyagin M.V., Ponomareva V.V., Zelenin E.A., Bazanova L.I., Pevzner M.M., Plechova A.A., Rogozin A.N., Garbe-Schönberg D. TephraKam: geochemical database of glass compositions in tephra and welded tuffs from the Kamchatka volcanic arc (northwestern Pacific) // *Earth System Science Data*. – 2020. – T. 12. – №. 1. – C. 469-486.
- 217) Ramseyer K., Baumann J., Matter A., Mullis J. Cathodoluminescence colours of α -quartz // *Mineralogical Magazine*. – 1988. – T. 52. – №. 368. – C. 669-677.
- 218) Ramseyer K., Mullis J. Factors influencing short-lived blue cathodoluminescence of alpha-quartz // *American Mineralogist*. – 1990. – T. 75. – №. 7-8. – C. 791-800.
- 219) Rapp J.F., Draper D.S. Fractional crystallization of the lunar magma ocean: Updating the dominant paradigm // *Meteoritics & Planetary Science*. 2018. V. 53. №7. P. 1432– 1455.
- 220) Rasmussen D.J., Plank T.A., Roman D.C., Power J.A., Bodnar R.J., Hauri E.H. When does eruption run-up begin? Multidisciplinary insight from the 1999 eruption of Shishaldin volcano // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2018. – T. 486. – C. 1-14.
- 221) Reid M. R., Coath C. D. In situ U-Pb ages of zircons from the Bishop Tuff: No evidence for long crystal residence times // *Geology*. – 2000. – T. 28. – №. 5. – C. 443-446.
- 222) Richter D. K. Fazies-und Diagenesehinweise durch Einschlüsse in authigenen Quarzen // *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monatshefte*. – 1971. – T. 10. – C. 604-622.

- 223) Richter D. K., Götte T., Götze J., Neuser R. D. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology // *Mineralogy and Petrology*. – 2003. – T. 79. – №. 3. – C. 127-166.
- 224) Ridolfi F. Amp-TB2: an updated model for calcic amphibole thermobarometry // *Minerals*. – 2021. – T. 11. – №. 3. – C. 324.
- 225) Ries G., Menckhoff K. Lösung und Neuwachstum auf Quarzkörnern eiszeitlicher Sande aus dem Hamburger Raum. – 2008.
- 226) Riker J.M., Blundy J.D., Rust A.C., Botcharnikov R.E., Humphreys M.C. Experimental phase equilibria of a Mount St. Helens rhyodacite: a framework for interpreting crystallization paths in degassing silicic magmas // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2015. V. 170. P. 1–22.
- 227) Rink W. J., Rendell H., Marseglia E. A., Luff B. J., Townsend P. D. Thermoluminescence spectra of igneous quartz and hydrothermal vein quartz // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1993. – T. 20. – №. 5. – C. 353-361.
- 228) Roeder P. L., Osborn E. F. Fractional crystallization trends in the system Mg_2SiO_4 - $CaAl_2Si_2O_8$ - FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 over the range of oxygen partial pressures of 10– 11 to 10– 0.7 atm // *Bulletin Volcanologique*. – 1966. – T. 29. – №. 1. – C. 659-668.
- 229) Roedder E. Origin and significance of magmatic inclusions // *Bulletin de Mineralogie*. – 1979. – T. 102. – №. 5. – C. 487-510.
- 230) Roedder E. Fluid inclusion studies of hydrothermal ore deposits // *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers* / Eds. P.A. Rona, K. Boström, L. Laubier, K.L. Smith Jr. — Boston: Springer, 1987. — P. 465–535.
- 231) Roedder E. Fluid inclusions (Rev. Mineral., vol. 12) // Washington, DC, Mineral. Soc. Am. – 1984. – C. 1-644.
- 232) Rose-Koga E.F., Bouvier A.S., Gaetani G.A., Wallace P.J., Allison C.M., Andrys J.A., De La Torre C.A., Barth A., Bodnar R.J., Gartner A.B. Butters D., Zhou T. Silicate melt inclusions in the new millennium: a review of recommended practices for preparation, analysis, data presentation // *Chemical Geology*. 2021. V. 570. P. 120–145.
- 233) Rosenfeld J. L., Chase A. B. Pressure and temperature of crystallization from elastic effects around solid inclusions in minerals? // *American Journal of Science*. – 1961. – T. 259. – №. 7. – C. 519-541.
- 234) Rovetta M.R., Blacic J.D., Hervig R.L., Holloway J.R. An experimental study of hydroxyl in quartz using infrared spectroscopy and ion microprobe techniques // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1989. – T. 94. – №. B5. – C. 5840-5850.
- 235) Rusk B.G., Lowers H.A., Reed M.H. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation // *Geology*. – 2008. – T. 36. – №. 7. – C. 547-550.
- 236) Rykart R. Authigene Quarz-Kristalle. *Lapis Mineralien Magazin*. – 1984 - 9(6).
- 237) Sarna-Wojcicki A.M., Pringle M.S., Wijbrans J. New $40Ar/39Ar$ age of the Bishop Tuff from multiple sites and sediment rate calibration for the Matuyama-Brunhes boundary // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2000. – T. 105. – №. B9. – C. 21431-21443.
- 238) Scandone R., Cashman K.V., Malone S.D. Magma supply, magma ascent and the style of volcanic eruptions // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2007. – T. 253. – №. 3-4. – C. 513-529.

- 239) Schairer J. F., Bowen N. L. The System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ //American Journal of Science. – 1955. – T. 253. – №. 12. – C. 681-746.
- 240) Schairer J. F., Bowen N. L. The system $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ //American Journal of Science. – 1956. – T. 254. – №. 3. – C. 129-195.
- 241) Schmidt I., Gross D. The equilibrium shape of an elastically inhomogeneous inclusion //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1997. – T. 45. – №. 9. – C. 1521-1549.
- 242) Seitz S., Putlitz B., Baumgartner L., Meibom A., Escrig S., Bouvier A.S. A NanoSIMS investigation on timescales recorded in volcanic quartz from the silicic Chon Aike Province (Patagonia) //Frontiers in Earth Science. – 2018. – T. 6. – C. 95.
- 243) Seifert-Kraus U., Schneider H. Cation distribution between cristobalite, tridymite, and coexisting glass phase in used silica bricks //Ceramics international. – 1984. – T. 10. – №. 4. – C. 135-142.
- 244) Self S. The effects and consequences of very large explosive volcanic eruptions //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2006. – T. 364. – №. 1845. – C. 2073-2097.
- 245) Severs M., Azbej T., Thomas J., Mandeville C., Bodnar R. Experimental determination of H_2O loss from melt inclusions during laboratory heating: evidence from Raman spectroscopy //Chemical Geology. – 2007. – T. 237. – №. 3-4. – C. 358-371.
- 246) Seyedolali A., Krinsley D.H., Boggs Jr.S., O'Hara P.F., Dypvik H., Goles G.G. Provenance interpretation of quartz by scanning electron microscope–cathodoluminescence fabric analysis //Geology. – 1997. – T. 25. – №. 9. – C. 787-790.
- 247) Shcherbakov V., Plechov P., Izbekov P., Shipman, J. Plagioclase zoning as an indicator of magma processes at Bezymianny Volcano, Kamchatka //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2011. – T. 162. – №. 1. – C. 83-99.
- 248) Sheridan M. F. The mineralogy and petrology of the Bishop Tuff. – Stanford University, 1965.
- 249) Shea T., Larsen J.F., Gurioli L., Hammer J.E., Houghton B.F., Cioni R. Leucite crystals: surviving witnesses of magmatic processes preceding the 79AD eruption at Vesuvius, Italy //Earth and Planetary Science Letters. – 2009. – T. 281. – №. 1-2. – C. 88-98.
- 250) Singletary S.J., Grove T.L. Experimental petrology of the Mars Pathfinder rock composition: Constraints on the interpretation of Martian reflectance spectra // Journal of Geophysical Research: Planets. 2008. V. 113. №E11. P. 1–9.
- 251) Sobolev A. V. Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information //Petrology. – 1996. – T. 4. – №. 3. – C. 209-220.
- 252) Skirius C. M., Peterson J. W., Anderson A. T. Homogenizing rhyolitic glass inclusions from the Bishop Tuff //American Mineralogist. – 1990. – T. 75. – №. 11-12. – C. 1381-1398.
- 253) Sparks R.S.J., Blundy J.D., Cashman K.V., Jackson M., Rust A., Wilson C.J.N. Large silicic magma bodies and very large magnitude explosive eruptions //Bulletin of Volcanology. – 2022. – T. 84. – C. 1-6.
- 254) Spera F. J., Oldenburg C.M., Christensen C., Todesco, M. Simulations of convection with crystallization in the system $KAlSi_2O_6-CaMgSi_2O_6$: Implications for compositionally zoned magma bodies //American Mineralogist. – 1995. – T. 80. – №. 11-12. – C. 1188-1207.
- 255) Srivastava A. K., Singh A., Muhammad R.F.B.H., Pattan J., Sharma N., Parthiban G., Khare N. Geochemical characterization and regional correlation of

- Youngest Toba Tuff (YTT, 75 ka) glass shards, Purna alluvial basin, Central India //Arabian Journal of Geosciences. – 2021. – T. 14. – C. 1-15.
- 256) Stevens-Kalceff M. A. Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in α -quartz //Mineralogical Magazine. – 2009. – T. 73. – №. 4. – C. 585-605.
- 257) Student J.J. Silicate melt inclusions in igneous petrogenesis: дис. – Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.
- 258) Suttner L.J., Leininger R.K. Comparison of the trace element content of plutonic, volcanic, and metamorphic quartz from southwestern Montana //Geological Society of America Bulletin. – 1972. – T. 83. – №. 6. – C. 1855-1862.
- 259) Swallow E.J., Wilson C.J., Myers M.L., Wallace P.J., Collins K.S., Smith E.G. Evacuation of multiple magma bodies and the onset of caldera collapse in a supereruption, captured in glass and mineral compositions //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2018. – T. 173. – C. 1-22.
- 260) Szymanowski D., Forni F., Phua M., Jicha B., Lee D.W., Hsu Y.J., Rafai H., Schoene B., Maisonneuve C.B. A shifty Toba magma reservoir: Improved eruption chronology and petrochronological evidence for lateral growth of a giant magma body //Earth and Planetary Science Letters. – 2023. – T. 622. – C. 118408.
- 261) Tararin I. A., Badredinov Z. G., Chubarov V. M. Geochemistry of metabasites of the Kolpakov Group of the Sredinny crystalline Massif in Kamchatka //Russian Journal of Pacific Geology. – 2014. – T. 8. – C. 330-345.
- 262) Thomas J. B., Bruce Watson E., Spear F.S., Shemella P.T., Nayak S.K., Lanzirotti A. TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2010. – T. 160. – №. 5. – C. 743-759.
- 263) Thomas J. B., Bruce Watson E. Application of the Ti-in-quartz thermobarometer to rutile-free systems. Reply to: a comment on: 'TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz' by Thomas et al //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2012. – T. 164. – №. 2. – C. 369-374.
- 264) Thomas J. B., Watson, E. B., Spear, F. S., Wark, D. A. TitaniQ recrystallized: experimental confirmation of the original Ti-in-quartz calibrations //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2015. – T. 169. – №. 3. – C. 27.
- 265) Tierney C. R., Reid M. R. Quartz-Hosted Melt Inclusions as Windows Into Magma Assembly and Storage Processes in the Youngest Toba Tuff //Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2021. – T. 22. – №. 8. – C. e2020GC009564.
- 266) Tollari N., Toplis M.J., Barnes S.J. Predicting phosphate saturation in silicate magmas: an experimental study of the effects of melt composition and temperature //Geochimica and Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. №6. P. 1518–1536.
- 267) Touret J. The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks //Thermodynamics in geology. – Springer, Dordrecht, 1977. – C. 203-227.
- 268) Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – SiO_2 – H_2O . – 1958.
- 269) Tuttle O.F., England J.L. Preliminary report on the system SiO_2 – H_2O //Geological Society of America Bulletin. – 1955. – T. 66. – №. 1. – C. 149-152.
- 270) Vance J.A. On synneusis //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1969. – T. 24. – №. 1. – C. 7-29.
- 271) Veksler I.V., Dorfman A.M., Borisov A.A., Wirth R., Dingwell D.B. Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma // Journal of Petrology. 2007. V. 48 №11. P. 2187–2210.

- 272) Villiger S., Ulmer P., Müntener O., Thompson A.B. The liquid line of descent of anhydrous, mantle-derived, tholeiitic liquids by fractional and equilibrium crystallization—an experimental study at 1.0 GPa // *Journal of Petrology*. 2004. V. 45. №12. P. 2369–2388.
- 273) Vineberg S.O., Isaia R., Albert P.G., Brown R.J., Smith, V.C. Insights into the explosive eruption history of the Campanian volcanoes prior to the Campanian Ignimbrite eruption // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2023. – T. 443. – C. 107915.
- 274) Vom Rath G. Vorläufige Mittheilung über eine neue Krystallform der Kieselsäure // *Annalen der Physik*. – 1868. – T. 209. – №. 3. – C. 507-508.
- 275) Vom Rath G. Ueber Cristobalit vom Cerro S. Cristóbal bei Pachuca (Mexico). *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*: 1887: 198-199.
- 276) Wallace P.J., Anderson Jr A.T., Davis A.M. Gradients in H₂O, CO₂, and exsolved gas in a large-volume silicic magma system: Interpreting the record preserved in melt inclusions from the Bishop Tuff // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1999. – T. 104. – №. B9. – C. 20097-20122.
- 277) Wallace P.J., Dufek J., Anderson A.T., Zhang Y. Cooling rates of Plinian-fall and pyroclastic-flow deposits in the Bishop Tuff: inferences from water speciation in quartz-hosted glass inclusions // *Bulletin of Volcanology*. – 2003. – T. 65. – №. 2. – C. 105-123.
- 278) Wallace P.J. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data // *Journal of volcanology and Geothermal Research*. – 2005. – T. 140. – №. 1-3. – C. 217-240.
- 279) Wallace P.J., Edmonds M. The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2011. – T. 73. – №. 1. – C. 215-246.
- 280) Wengen M., Munz I.A. Formation of quartz veins by local dissolution and transport of silica // *Chemical Geology*. – 2004. – T. 209. – №. 3-4. – C. 179-192.
- 281) Wark D.A., Anderson A.T., Watson E.B. Probing Ti in quartz: application of the TITANIQ thermometer to the Bishop Tuff // *AGU Spring Meeting Abstracts*. – 2004. – T. 2004. – C. V34B-04.
- 282) Wark D.A., Spear F.S. Ti in quartz: Cathodoluminescence and thermometry // *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*. – 2005. – T. 69. – №. 10. – C. A592.
- 283) Wark D.A., Watson E.B. TitanQ: a titanium-in-quartz geothermometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2006. – T. 152. – №. 6. – C. 743-754.
- 284) Wark D. A., Hildreth W., Spear F.S., Cherniak D.J., Watson E.B. Pre-eruption recharge of the Bishop magma system // *Geology*. – 2007. – T. 35. – №. 3. – C. 235-238.
- 285) Watt G.R., Wright P., Galloway S., McLean C. Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – T. 61. – №. 20. – C. 4337-4348.
- 286) Wennemer A. Tridymite polymorph and polytype // *Schweizerische mineralogische und petrographische Mittheilungen*. – 1984. – T. 64. – C. 335-353.
- 287) Wilson C.J.N., Hildreth W. The Bishop Tuff: new insights from eruptive stratigraphy // *The Journal of Geology*. – 1997. – T. 105. – №. 4. – C. 407-440.
- 288) Wilkinson J. J. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // *Lithos*. – 2001. – T. 55. – №. 1-4. – C. 229-272.
- 289) Williams H. Calderas and their origin // *California Univ. Pubs. Geol. Sci*. – 1941. – T. 25. – C. 239-346.

- 290) Yavuz F. WinMIgob: A Windows program for magnetite-ilmenite geothermometer and oxygen barometer //Journal of Geosciences. – 2021. – T. 66. – №. 1. – C. 51-70.
- 291) Zeeden C., Rivera T. A., Storey M. An astronomical age for the Bishop Tuff and concordance with radioisotopic dates //Geophysical Research Letters. – 2014. – T. 41. – №. 10. – C. 3478-3484.
- 292) Zen E. Aluminum enrichment in silicate melts by fractional crystallization: some mineralogic and petrographic constraints //Journal of Petrology. – 1986. – T. 27. – №. 5. – C. 1095-1117.
- 293) Zhang C., Cai Y., Xu H., Dong Q., Liu J., Hao R. Mechanism of mineralization in the Changjiang uranium ore field, South China: evidence from fluid inclusions, hydrothermal alteration, and H–O isotopes //Ore Geology Reviews. – 2017. – T. 86. – C. 225-253.
- 294) Zuluaga C., Rayo-Rocha L., Jourdan F., Bernet M. Long- and short-term replenishing of magma chamber in Nevado del Ruiz Volcano, Colombia //Geological Society, London, Special Publications. – 2025. – T. 558. – №. 1. – C. SP558-2024-2.

Приложение 1. Химические составы стекол расплавных включений, составы стекол гиалокластов, реконструированные составы расплавов, валовые составы голыгинских игнимбритов, концентрации Ti в кристаллокластах кварца, изученных объектов

Таблица П1.1 Представительные составы расплавных включений в кварце образца РС-19-8а толщи Бишоп тафф, приведенные к 100%. Анализы приведены в мас.%

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	H ₂ O по «недостатку кислорода»
1	77.84	0.00	12.49	0.66	0.00	0.07	0.50	4.73	3.65	0.07	5.86
2	77.86	0.00	12.34	0.73	0.11	0.00	0.48	4.71	3.71	0.09	4.61
3	77.84	0.00	12.46	0.68	0.00	0.00	0.48	4.69	3.76	0.09	4.44
4	77.62	0.10	12.42	0.68	0.00	0.00	0.49	5.01	3.61	0.09	5.90
5	77.86	0.00	12.49	0.69	0.00	0.00	0.49	4.93	3.48	0.05	5.17
6	77.68	0.08	12.40	0.66	0.00	0.00	0.49	4.92	3.68	0.07	5.12
7	77.26	0.12	12.60	0.77	0.00	0.00	0.52	5.10	3.57	0.06	5.77
8	77.56	0.00	12.45	0.65	0.06	0.00	0.47	5.57	3.13	0.09	5.47
9	78.52	0.00	12.22	0.61	0.00	0.00	0.49	4.88	3.19	0.10	5.69
10	78.07	0.00	12.31	0.60	0.00	0.05	0.47	4.90	3.53	0.06	5.28
11	77.45	0.10	12.38	0.70	0.00	0.06	0.51	5.41	3.30	0.08	5.66
12	77.53	0.09	12.38	0.73	0.00	0.00	0.47	5.40	3.26	0.06	5.75
13	77.70	0.00	12.29	0.70	0.00	0.00	0.52	5.58	3.13	0.09	5.34
14	77.93	0.09	12.32	0.66	0.00	0.00	0.45	5.00	3.51	0.06	5.58
15	78.24	0.10	12.46	0.68	0.00	0.05	0.49	4.86	3.02	0.10	5.47
16	77.77	0.00	12.21	0.68	0.07	0.00	0.48	5.60	3.12	0.06	5.55
17	77.75	0.00	12.28	0.65	0.00	0.00	0.50	5.52	3.21	0.09	5.67
18	77.81	0.12	12.15	0.66	0.00	0.00	0.49	5.60	3.10	0.09	5.71
19	77.84	0.09	12.18	0.71	0.00	0.00	0.52	5.41	3.16	0.09	5.37
20	77.90	0.14	12.12	0.68	0.00	0.00	0.51	5.33	3.27	0.06	5.50

Таблица П1.2 Составы гиалокластов образца РС-19-8а толщи Бишоп тафф, приведенные к 100%. Анализы приведены в мас.%

Номер зерна	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	H ₂ O по «недостатку кислорода»
1	77.65	0.08	12.54	0.61	0.00	0.00	0.46	4.73	3.83	0.08	5.90
2	77.97	0.00	12.42	0.70	0.00	0.00	0.47	4.59	3.71	0.08	5.53
3	77.62	0.10	12.47	0.62	0.06	0.05	0.48	4.81	3.70	0.08	4.59
4	77.66	0.00	12.67	0.70	0.00	0.00	0.48	4.69	3.73	0.10	3.78
5	77.83	0.00	12.50	0.73	0.00	0.00	0.48	4.93	3.47	0.05	4.56
6	77.79	0.12	12.36	0.69	0.00	0.00	0.49	4.93	3.55	0.07	4.38
7	77.68	0.07	12.46	0.80	0.00	0.07	0.47	4.76	3.60	0.07	4.07
8	77.46	0.00	12.68	0.61	0.07	0.00	0.47	4.58	4.04	0.10	5.92
9	64.45	0.00	22.14	0.15	0.00	0.00	3.30	1.39	8.57	0.00	0.00
10	77.54	0.08	12.75	0.66	0.00	0.00	0.40	5.08	3.44	0.06	5.65
11	78.30	0.00	12.35	0.67	0.00	0.00	0.47	5.27	2.84	0.08	5.57
12	77.68	0.00	12.49	0.64	0.00	0.00	0.46	4.86	3.79	0.07	4.83
13	64.37	0.00	22.34	0.11	0.00	0.00	3.37	1.09	8.72	0.00	0.98

Таблица П1.3 Нескорректированные составы стекол расплавных включений в кварце голыгинских игнимбритов, приведенные к 100%. Анализы приведены в мас.%

Номер шашки	Номер анализа	Номер зерна	Площадь съемки μm ²	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	BaO
VK19K-6-1г	1	8.1	249.8	72.5	0.2	15.3	0.6	0.5	0.0	0.0	4.9	5.7	0.2	0.0
	2	8.1	30.63	73.0	0.1	15.4	0.2	0.2	0.0	0.0	5.1	5.5	0.2	0.1
	3	8.2	249.8	73.1	0.2	15.3	0.1	0.3	0.0	0.0	5.1	5.6	0.2	0.1
	4	52	30.63	72.2	0.2	15.6	0.6	1.1	0.1	0.1	5.4	4.4	0.2	0.1
	5	52	42.39	72.3	0.2	15.6	0.7	1.2	0.1	0.0	5.4	4.5	0.2	0.0
VK19K-6-26	6	7	604.1	72.9	0.2	15.2	0.6	0.9	0.1	0.0	5.0	4.9	0.2	0.0

Таблица П1.3 (продолжение)

	7	7	289.7	73.0	0.2	15.3	0.5	0.8	0.1	0.0	5.1	4.8	0.2	0.0
	8	19	42.39	72.3	0.2	16.0	0.2	1.0	0.0	0.0	5.1	5.0	0.2	0.0
	9	19	54.44	72.2	0.2	16.0	0.2	1.0	0.0	0.1	5.1	5.0	0.2	0.1
	10	52.1	122.4	73.3	0.2	15.3	0.2	0.2	0.0	0.0	4.9	5.7	0.2	0.0
VK19K-6-3Г	11	11	30.63	72.9	0.1	15.5	0.2	0.3	0.0	0.0	4.9	5.8	0.2	0.0
	12	11	25.32	73.0	0.2	15.5	0.2	0.2	0.0	0.0	4.9	5.8	0.2	0.0
	13	99	62.49	72.6	0.2	15.7	0.2	1.0	0.0	0.0	5.4	4.8	0.2	0.0
	14	99	62.49	72.6	0.1	15.6	0.3	0.9	0.0	0.1	5.3	4.8	0.2	0.1
	15	116	54.44	72.0	0.2	15.6	0.7	1.1	0.1	0.1	5.2	4.6	0.2	0.1
VK19K-6-3В	16	76	37.82	72.5	0.2	15.7	0.2	1.1	0.0	0.1	5.3	4.7	0.2	0.0
	17	76	4.91	72.7	0.2	15.5	0.4	1.0	0.0	0.0	5.3	4.6	0.2	0.1
	18	111	47.85	72.4	0.1	15.6	0.1	0.3	0.0	0.0	5.2	6.0	0.2	0.0
	19	111	62.49	72.2	0.1	15.7	0.2	0.3	0.0	0.0	5.0	6.1	0.2	0.1
VK19K-6-7Г	20	3.1	289.7	72.9	0.2	15.2	0.4	0.3	0.0	0.0	4.8	6.0	0.2	0.0
	21	3.1	122.4	73.0	0.2	15.2	0.3	0.3	0.0	0.0	4.9	5.9	0.2	0.0
	22	3.2	169.4	73.0	0.2	15.2	0.3	0.3	0.0	0.0	4.8	5.8	0.2	0.1
	23	3.2	101.2	73.1	0.2	15.2	0.4	0.3	0.0	0.0	4.8	5.7	0.2	0.0
	24	13	169.4	72.9	0.0	15.4	0.3	0.3	0.0	0.0	4.7	6.1	0.2	0.0

Таблица П1.4 Скорректированные составы стекол расплавных включений в кварце голыгинских игнимбритов, усредненные по 2 моделям, приведенные к 100%. Анализы приведены в мас.%

Номер шашки	Номер анализа	Номер зерна	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	BaO
VK19K-6-1Г	1	8.1	77.33	0.16	12.60	0.52	0.43	0.00	0.00	4.05	4.74	0.18	0.00
	2	8.1	77.41	0.11	12.90	0.20	0.19	0.00	0.00	4.26	4.63	0.21	0.11
	3	8.2	77.41	0.14	12.89	0.10	0.21	0.00	0.00	4.26	4.74	0.16	0.09
	4	52	77.45	0.15	12.66	0.50	0.93	0.04	0.06	4.36	3.60	0.15	0.10
	5	52	77.45	0.19	12.67	0.54	0.94	0.06	0.00	4.36	3.65	0.15	0.00
VK19K-6-26	6	7	77.36	0.15	12.69	0.53	0.75	0.09	0.00	4.14	4.08	0.20	0.00

Таблица П1.4 (продолжение)

	7	7	77.41	0.14	12.82	0.39	0.70	0.05	0.00	4.27	4.03	0.17	0.00
	8	19	77.39	0.14	13.04	0.17	0.84	0.00	0.00	4.20	4.06	0.18	0.00
	9	19	77.35	0.15	13.01	0.15	0.82	0.00	0.05	4.11	4.08	0.18	0.11
	10	52.1	77.38	0.15	12.96	0.13	0.20	0.00	0.00	4.19	4.81	0.18	0.00
VK19K-6-3Г	11	11	77.35	0.12	12.99	0.14	0.22	0.00	0.00	4.12	4.88	0.18	0.00
	12	11	77.36	0.14	13.01	0.14	0.19	0.00	0.00	4.14	4.85	0.17	0.00
	13	99	77.47	0.13	12.88	0.18	0.79	0.00	0.00	4.40	3.97	0.17	0.00
	14	99	77.46	0.11	12.84	0.22	0.71	0.00	0.06	4.38	3.94	0.18	0.11
	15	116	77.38	0.19	12.62	0.59	0.92	0.05	0.06	4.19	3.73	0.17	0.11
VK19K-6-3В	16	76	77.44	0.18	12.89	0.20	0.89	0.00	0.05	4.33	3.86	0.16	0.00
	17	76	77.46	0.19	12.79	0.30	0.84	0.00	0.00	4.39	3.77	0.16	0.11
	18	111	77.40	0.07	12.81	0.11	0.27	0.00	0.00	4.23	4.92	0.20	0.00
	19	111	77.34	0.11	12.80	0.18	0.21	0.00	0.00	4.08	4.98	0.18	0.10
VK19K-6-7Г	20	3.1	77.31	0.17	12.74	0.34	0.26	0.00	0.00	4.01	5.00	0.18	0.00
	21	3.1	77.35	0.13	12.75	0.29	0.27	0.00	0.00	4.11	4.94	0.17	0.00
	22	3.2	77.33	0.14	12.80	0.29	0.24	0.00	0.00	4.06	4.87	0.15	0.11
	23	3.2	77.33	0.16	12.83	0.30	0.28	0.00	0.00	4.07	4.83	0.19	0.00
	24	13	77.29	0.00	12.96	0.29	0.22	0.00	0.00	3.97	5.08	0.18	0.00

Таблица П1.5 Валовый состав образцов VK-19-K-6-1, 2, 3, 7.

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ba	Sr	Zr	ППП	Сумма
VK19/K-6-1	69.64	0.39	15.08	3.85	0.10	1.29	3.87	4.28	1.48	0.09	0.042	0.030	0.008	1.40	101.55
VK19/K-6-2	68.53	0.38	15.53	4.02	0.10	1.26	3.73	4.43	1.64	0.08	0.043	0.030	0.010	1.57	101.36
VK19/K-6-3	68.64	0.40	14.70	3.88	0.10	1.27	3.93	4.30	1.47	0.09	0.041	0.030	0.009	1.21	100.06
VK19/K-6-7	66.57	0.45	15.65	4.37	0.10	1.59	4.19	4.46	1.75	0.10	0.043	0.031	0.010	1.75	101.07

Таблица П1.6 Составы стекол расплавных включений в кварце вулкана Хангар. FeO_t – суммарное железо. H₂O_{Raman} – концентрации воды, измеренные на микроРамане. Анализ приведен в мас.% [Balashova, 2012]

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl	Сумма	H ₂ O Raman
1	76.71	0.10	11.78	0.72	0.14	0.20	0.50	4.22	2.88	0.10	0.05	0.07	97.49	1.60
2	76.16	0.13	11.70	0.65	0.06	0.15	0.45	4.17	2.92	0.09	0.00	0.07	96.55	2.23
3	76.08	0.15	12.02	0.60	0.05	0.14	0.85	4.33	2.74	0.07	0.03	0.06	97.11	3.13
4	77.04	0.13	12.63	0.63	0.07	0.13	0.86	4.05	3.62	0.07	0.02	0.07	99.33	3.12
5	77.71	0.13	12.90	0.65	0.09	0.13	0.87	4.16	3.71	0.07	0.01	0.07	100.51	3.66
6	78.08	0.16	12.98	0.59	0.06	0.10	0.77	4.14	3.52	0.07	0.03	0.07	100.59	1.73
7	74.56	0.12	11.98	0.41	0.10	0.06	0.53	4.03	3.26	0.04	0.03	0.05	95.16	1.77
8	77.88	0.22	12.66	0.49	0.04	0.10	0.56	4.18	3.75	0.01	0.04	0.09	100.02	5.50
9	77.48	0.11	12.75	0.64	0.11	0.14	0.77	4.14	3.66	0.08	0.02	0.08	99.98	4.58
10	75.79	0.15	12.60	0.63	0.09	0.10	0.80	4.08	3.48	0.09	0.00	0.08	97.88	5.45
11	76.41	0.20	12.23	0.97	0.02	0.26	0.61	4.52	3.11	0.10	0.01	0.09	98.54	3.25
12	76.71	0.21	11.77	0.93	0.01	0.26	0.79	3.89	2.81	0.09	0.02	0.05	97.53	4.48
13	75.72	0.18	12.70	0.62	0.05	0.02	0.77	4.11	3.50	0.08	0.00	0.10	97.86	6.27
14	75.34	0.10	11.63	0.71	0.07	0.11	0.59	3.93	3.07	0.23	0.01	0.09	95.90	4.69
15	76.43	0.18	12.61	0.70	0.08	0.12	0.83	4.06	3.56	0.08	0.01	0.07	98.73	5.13
16	77.09	0.11	12.46	0.71	0.08	0.18	0.62	3.98	3.55	0.07	0.01	0.10	98.96	1.68
17	78.05	0.15	12.35	0.70	0.08	0.18	0.56	4.39	3.10	0.12	0.01	0.10	99.80	3.96
18	76.68	0.14	11.96	0.63	0.07	0.17	0.56	4.15	3.05	0.04	0.04	0.09	97.59	4.29
19	77.12	0.15	12.68	0.60	0.09	0.12	0.80	4.15	3.54	0.04	0.03	0.05	99.36	-
20	77.36	0.16	12.90	0.60	0.12	0.10	0.80	4.02	3.72	0.06	0.01	0.07	99.92	-

Таблица П1.7 Составы пирокластического материала вулкана Хангар. FeO_t – суммарное железо. H₂O_{Raman} – концентрации воды, измеренные на микроРамане. Анализ приведен в мас.% [Balashova, 2012]

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl	Сумма	H ₂ O _{Raman}
1	76.73	0.13	12.47	0.68	0.14	0.15	0.77	4.11	3.44	0.11	0.00	0.07	98.80	1.93
2	77.13	0.09	12.71	0.71	0.10	0.09	0.84	4.10	3.67	0.09	0.00	0.08	99.62	2.53
3	78.41	0.17	12.19	0.61	0.01	0.07	0.60	4.07	3.30	0.00	0.01	0.06	99.50	2.61
4	78.33	0.14	12.70	0.70	0.00	0.11	0.78	3.68	3.85	0.03	0.03	0.06	100.40	2.42
5	75.91	0.16	12.54	0.67	0.04	0.04	0.81	3.91	3.67	0.03	0.02	0.06	97.89	2.53
6	78.16	0.13	12.98	0.61	0.12	0.17	0.82	4.07	3.80	0.02	0.02	0.08	100.97	1.72

Таблица П1.8 Составы стекол расплавных включений в кварце тефры вулканы Эльбрус, приведенные к 100%. Анализ приведен в мас.%

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	H ₂ O по «недостатку кислорода»
1	79.63	0.00	11.59	0.51	0.00	0.00	0.65	4.64	2.92	0.05	4.43
2	80.59	0.00	11.11	0.46	0.00	0.00	0.53	4.54	2.71	0.06	6.02
3	79.30	0.00	11.78	0.60	0.00	0.00	0.66	4.54	3.09	0.06	2.87
5	80.02	0.00	11.25	0.45	0.00	0.05	0.62	4.31	3.13	0.07	1.82
6	78.30	0.00	12.14	0.77	0.00	0.06	0.45	5.18	3.04	0.06	2.28
7	79.59	0.00	11.50	0.49	0.00	0.07	0.68	4.51	3.02	0.06	3.7
8	79.60	0.00	11.63	0.45	0.00	0.00	0.65	4.47	3.13	0.07	3.33
9	78.86	0.11	12.08	0.50	0.00	0.07	0.73	4.53	3.06	0.07	4.92
10	78.77	0.07	12.05	0.48	0.00	0.08	0.72	4.57	3.18	0.07	3.96
11	79.21	0.10	11.49	1.06	0.00	0.13	0.78	4.33	2.86	0.05	5.99
12	79.49	0.00	11.68	0.49	0.00	0.05	0.66	4.43	3.13	0.06	4.01
13	79.42	0.00	11.75	0.52	0.00	0.00	0.62	4.48	3.14	0.07	4.27
14	79.44	0.00	11.59	0.51	0.08	0.05	0.60	4.51	3.14	0.06	6.75
15	79.32	0.00	11.71	0.49	0.06	0.05	0.63	4.47	3.17	0.09	7.01

Таблица П1.9 Составы стекол гиалокластов тефры вулканы Эльбрус, приведенные к 100%. Анализ приведен в мас.%

Номер зерна	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	H ₂ O по «недостатку кислорода»
1	76.55	0.16	12.92	1.03	0.13	0.90	4.76	3.48	0.09	5.67
3	76.24	0.14	13.07	1.15	0.15	0.94	4.81	3.42	0.08	6.45
4	76.32	0.13	13.08	1.09	0.15	0.92	4.76	3.47	0.08	6.91
5	75.96	0.16	13.18	1.24	0.18	0.99	4.71	3.52	0.06	6.23
6	76.18	0.17	13.14	1.09	0.15	0.97	4.69	3.54	0.06	6.47
20	76.40	0.15	12.97	1.01	0.12	0.97	4.79	3.50	0.09	7.41
19	76.37	0.15	12.96	1.13	0.15	0.93	4.65	3.56	0.09	7.19
18	76.43	0.12	12.96	1.13	0.15	0.91	4.76	3.44	0.09	6.75
14	76.17	0.21	12.99	1.14	0.18	0.96	4.79	3.48	0.09	6.58
11	76.12	0.20	13.17	1.16	0.16	0.94	4.47	3.70	0.09	4.66
10	76.14	0.13	13.01	1.14	0.18	0.93	4.70	3.50	0.08	5.62

Таблица П1.10 Составы стекла микроксенолита тефры вулканы Эльбрус, приведенные к 100%. Анализ приведен в мас.%

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	H ₂ O по «недостатку кислорода»
1	74.33	0.25	14.06	1.71	0.18	1.25	4.55	3.57	0.09	6.21
2	74.21	0.28	14.08	1.77	0.20	1.28	4.44	3.65	0.12	6.2
3	74.20	0.28	14.07	1.71	0.18	1.30	4.41	3.69	0.10	6.77
4	74.34	0.29	14.11	1.69	0.20	1.27	4.39	3.60	0.12	6.76
5	74.79	0.17	14.17	1.81	0.18	1.22	4.35	3.20	0.11	7.21
6	74.24	0.29	14.10	1.80	0.18	1.26	4.50	3.55	0.10	6.84
7	74.58	0.18	14.15	1.81	0.21	1.30	4.41	3.26	0.10	6.44

