

УДК 553.81:552.323

## МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС В ЭКСПЛОЗИВНЫХ ПРОДУКТАХ СОВРЕМЕННЫХ ИЗВЕРЖЕНИЙ ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ И КУРИЛ. ЧАСТЬ 2. МИНЕРАЛЫ-СПУТНИКИ АЛМАЗОВ ТОЛБАЧИНСКОГО ТИПА

© 2019 г. В. И. Силаев<sup>1, \*</sup>, Г. А. Карпов<sup>2, \*\*</sup>, Л. П. Аникин<sup>2</sup>, Л. П. Вергасова<sup>2</sup>, В. Н. Филиппов<sup>1</sup>, К. В. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийта, 9

\*e-mail: silaev@geo.komisc.ru

\*\*e-mail: karpovga@kscnet.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

В составе изученного нами взрыво-атмоэлектрогенного парагенезиса установлено более 100 минеральных видов, разновидностей и некристаллических фаз – углеродных минералов, фаз и соединений, самородных металлов и сплавов, карбидов, силицидов, нитридов, галогенидов, халькогенидов, оксидов, силикатов и алюмосиликатов, кислородных солей. Исследованный парагенезис характеризуется аномально низким уровнем минералогической организации, что свидетельствует о глубинном происхождении вещества в взрывной фации вулканических извержений, включая углеродные минералы, фазы и органические соединения.

**Ключевые слова:** минералы-спутники, простые вещества, галогениды, халькогениды, оксиды, силикаты, кислородные соли.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0203-03062019636-49>

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в составе взрыво-атмоэлектрогенного макропарагенезиса на камчатских (Толбачик, Ключевской, Корякский) и курильских (Алаид, о. Атласова) вулканах установлено более 100 минеральных видов, разновидностей и некристаллических фаз [Карпов и др., 1991; Карпов, Мохов, 2010; Карпов и др., 2014а, б, в; Charlygin et al., 2016; Карпов и др., 2017; Зеленский и др., 2017; Аникин и др., 2018]. Это – значительное научное достижение, например, в кимберлитах и кимберлитоподобных породах к 1990 г. было выявлено не более 80 минералов [Владимиров и др., 1990].

### МИНЕРАЛЬНЫЙ КАДАСТР ПАРАГЕНЕЗИСА

В состав исследуемого макропарагенезиса входят представители всех минеральных типов – от самородных элементов и простых веществ до кислородных солей (табл. 1). Из выявленных минералов и фаз только пять представляют собой углеродистые образования, остальные же можно

рассматривать как минералы (фазы)-спутники последних.

**Самородные элементы** – преобладающий по числу видов тип минералов в взрывных продуктах вулканизма, представленный 26 простыми видами и 7 сплавами. Наблюдаются в виде частиц неправильной формы, каплевидных сферул, стружкоподобных пластинок, проволочек размером от первых десятков до 500 мкм (рис. 1).

К наиболее распространенным простым соединениям относится *самородное железо*, подразделяющееся на беспримесную, SiMnCr-, Al- и Zn-содержащие, цинкистую и цинкисто-молибденистую разновидности. Эмпирическая формула этого минерала –  $Fe_{0.73-1}(Si,Al,Mn,Cr,Zn,Mo)_{0-0.23}$ . В некоторых частицах самородного железа встречаются мелкие включения железистого цинка и железисто-силикатной стеклофазы состава (мас. %): SiO<sub>2</sub> 54.15–69.34, TiO<sub>2</sub> 0–2.04, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.76–20.12, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.71–39.28, MgO 0–20.15, CaO 1.05–6.25, Na<sub>2</sub>O 0–4.43, K<sub>2</sub>O 1.12–6.48. Последнее прямо указывает на образование

**Таблица 1.** Сводный кадастр минералов и фаз взрыво-атмоэлектрогенного происхождения в продуктах извержений камчатских и курильских вулканов

№ п/п	Типы	Виды	Разновидности	
1	Самородные элементы	Алмаз C		
2		Графит C		
3		Диуглерод C <sub>2</sub>		
4		Шунгитоподобное углеродное вещество C		
5		Золото Au (Ag,Cu), проба 720–750 ‰		
6		Амальгамы золота Au (Hg)		
7		Железо Fe	Железо беспримесное	
8			Железо Si-Mn-Cr-содержащее	
9			Железо Zn-содержащее	
10			Железо цинк-молибденистое	
11		Алюможелезо* Fe (Al)		
12		Медь Cu	Медь Ni-содержащая	
13		Цинк Zn	Цинк железистый	
14			Цинк молибденсодержащий	
15		Сплав Cu-Au-Ag		
16		Кадмий Cd		
17		Олово Sn		
18		Свинец Pb		
19		Молибден Mo		
20		Кремний Si		
21		Алюминий Al		
22		Дюралюминий*	Алюминий медистый (Cu-Al)	
23			Алюминий кремнистый	
24			Алюминий железистый	
25			Алюминий медисто-кремнистый	
26			Алюминий железисто-кремнистый	
27			Алюминий кремнисто-железистый	
28		Алюминий железисто-медистый		
29		Таллий Tl		
30		Сера S		
31		Алюмо-оловянный сплав*		
32		Медно-цинковый сплав (латунь)		
33		Медно-оловянный сплав (бронза)		
34		Сплав MnNi–Mn <sub>2</sub> Ni*		
35		Медно-никелевый сплав*		
36		Свинцово-хромовый сплав*		
37		Алюмо-углеродные композиты		
38	Алюмо-олово-углеродные композиты			
39	Карбиды	Хамрабаевит TiC		
40		Муассанит α-SiC		
41		Когенит Fe <sub>3</sub> C		
42		Квансонгит WC		
43	Силициды	Нагчуит (силицид железа) FeSi		
44		Гупейит (фердисицид) FeSi <sub>2</sub>		
45		Силицид титана TiSi*		
46		Дисицид титана TiSi <sub>2</sub> *		
47		Цангпоит TiFeSi <sub>2</sub>		

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	Типы	Виды	Разновидности		
48	Нитриды	Осборнит TiN			
49	Галиды	Бромаргирит AgBr	Гидроксил-бромаргирит*		
50		Бромид таллия TlBr*			
51		Бромид вольфрама WBr <sub>2</sub> *			
52		Бромид меди CuBr <sub>2</sub> *			
53		Бромид цинка ZnBr <sub>2</sub>			
54		Иодид свинца PbI <sub>2</sub>			
55		Монохлорид меди CuCl			
56		Халькогениды	Пирит FeS <sub>2</sub>		
57	Гексапирротин Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>				
58	Пентландит (Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>				
59	Халькопирит CuFeS <sub>2</sub>				
60	Борнит Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>				
61	Кубанит CuFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>				
62	Минералы группы халькозина Cu <sub>2</sub> S–CuS				
63	Галенит PbS				
64	Система FeS–PbS*				
65	Твердые растворы системы FeS–PbS–CuS				
66	Киноварь HgS				
67	Карлинит Tl <sub>2</sub> S				
68	Моносulfид таллия TlS*				
69	Реальгар AsS				
70	Аморфный SiO <sub>2</sub>				
71	Оксиды		Рутил TiO <sub>2</sub>		
72			Ильменит FeTiO <sub>3</sub>		
73			Бариеперовскит BaTiO <sub>3</sub>		
74			Корунд α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Корунд Ti-содержащий (сапфироподобный)	
75				Корунд аномально титанистый*	
76		Корунд аномально железистый*			
77		Дельталюмит δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
78		Твердые растворы δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *			
79		Хромит FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
80		Ульвит Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Ульвит шпинеле-магноферрито-магнетитовый		
81			Ульвит магноферрито-магнетитовый		
82		Магнетит FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Магнетит шпинеле-ульвитовый		
83			Магнетит магноферрито-ульвитовый		
84		Касситерит SnO <sub>2</sub>			
85		Авиценнит Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
86		Шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
87	Силикаты и алюмосиликаты	Вулканическое стекло			
88		Плагиоклазы (Ca <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> [Al <sub>2-x</sub> Si <sub>2+x</sub> O <sub>8</sub> ])			
89		Монтichelлит CaMg[SiO <sub>4</sub> ]			
90		Циркон Zr[SiO <sub>4</sub> ]			
91		Циркониево-силикатная фаза Zr[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]			
92		Оливин (Mg,Fe) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]			
93		Ортопироксены (Mg,Fe) <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]			
94		Роговая обманка Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe,Al) <sub>5</sub> [(Al,Si) <sub>6</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub>			
95		Клинопироксены Ca(Mg,Fe)[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]			

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Типы	Виды	Разновидности
96	Кислородные соли	Барит	
97		Pb-Fe сульфат*	
98		Фторхлоргидроксилапатит	
99		Кальцит	
100		Неупорядоченные карбонаты системы $MnCO_3-FeCO_3-CaCO_3-MgCO_3$	
101		Карбонаты Zn-Cu-Ca-стронциевые*	
102		Карбонаты Ca-Cu-Mg-стронциевые*	
103		Карбонаты Cu-Sr-магниевого*	

Примечание. Звездочкой отмечены фазы, потенциально претендующие на статус новых минералов.

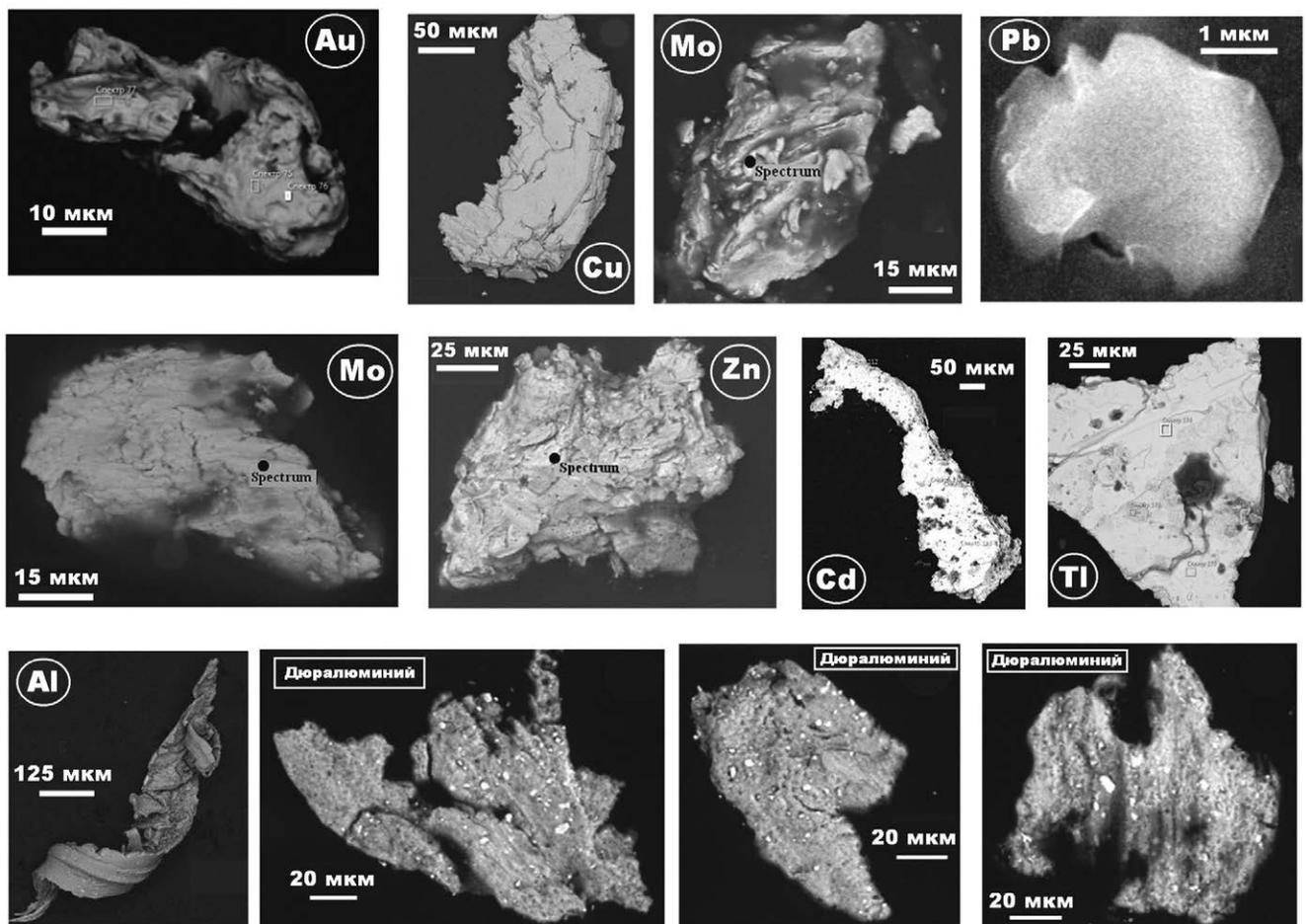


Рис. 1. Самородные металлы из взрывных продуктов извержения камчатских вулканов. СЭМ-изображения в режимах вторичных и упруго-отраженных электронов.

самородного железа в процессе извержения. Вторым по распространенности в исследуемых продуктах вулканизма выступает самородный алюминий состава  $Al_{0,99-1}Co_{0-0,01}$  и недавно открытый нами [Силаев и др., 2017] природный дюралюминий — микрогетерофазный продукт распада твердых поликомпонентных растворов на основе алюминия. Самородные медь состава  $Cu_{0,94-0,98}Si_{0-0,01}S_{0-0,04}Cl_{0-0,01}$ , цинк, молибден

и свинец наблюдаются гораздо реже железа и алюминия, образуя неправильные по форме угловатые частицы размером от  $70 \times 30$  до  $250 \times 100$  мкм. Частицы цинка чаще всего сложены сплавом состава  $Zn_2Fe-Zn_5Fe_3$ , реже отмечается молибденсодержащий цинк состава  $Zn_{0,8-1}Mo_{0-0,2}$ . В самородном молибдене регистрируется примесь железа, а в самородной меди — примесь никеля, достигающая первых мас. %, что

на диаграмме состояния медно-никелевых сплавов отвечает области идеальной растворимости никеля в меди. Изредка в эксплозивных продуктах обнаруживаются частицы самородного олова  $\text{Sn}_{0.89}\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}\text{Ca}_{0.03}\text{Si}_{0.03}\text{Al}_{0.02}$ , самородного кремния  $\text{Si}_{0.96-1}\text{Fe}_{0-0.04}\text{Ca}_{0-0.01}$  и среднепробного золота  $\text{Au}_{0.72-0.74}\text{Ag}_{0.015-0.20}\text{Cu}_{0.04-0.07}\text{Ta}_{0-0.01}$ . Частицы золота размером 30–50 мкм имеют неправильную форму и выглядят как бы оплавленными. На зернах пироксенов встречаются пленки амальгам золота. Самородные олово и кремний присутствуют в виде угловатых форм размером (150–200)–(300–350) мкм и микрокорок толщиной 2–3 мкм, нарастающих на муассанит. Особый интерес представляют находки частиц самородного таллия состава  $\text{Tl}_{0.85-0.89}\text{Cu}_{0.08-0.09}\text{Ni}_{0-0.02}\text{W}_{0-0.01}\text{Cl}_{0-0.03}\text{Br}_{0-0.02}$  и самородного кадмия, встречающихся в тонкой агрегации с сульфидными и галоидными фазами.

В число самородных элементов можно включить также шарики размером 0.5–1 мм практически нацело сложенные серой. В качестве незначительной примеси в ней выступают алюмосиликаты, присутствие которых объясняется микровключениями вулканического стекла.

Наиболее распространенными сплавами в исследуемых продуктах вулканизма являются сплавы на основе меди – природные аналоги бронз и латуней (рис. 2). Они наблюдаются в виде фа-

зово-гомогенных, неправильных по форме и часто удлинённых частиц размером от  $30 \times 10$  до  $130 \times 100$  мкм. Некоторые из таких частиц обнаруживают грануляционную структуру с размером субизометричных индивидов рекристаллизации 200–650 нм. Последнее свидетельствует о сильном пластическом деформировании. Состав исследованной латуни варьируется в относительно узких пределах, характеризуясь эмпирической формулой  $\text{Cu}_5\text{Zn}_3\text{--CuZn}$ . Это сопоставимо с высокотемпературным (около 750°C) переходом от неупорядоченных твердых растворов цинка в меди ( $\alpha'$ -фаза) до упорядоченного сплава ( $\beta^1$ -фаза). Составу эксплозивной бронзы отвечает формула  $\text{Cu}_{12}\text{Sn--Cu}_{13}\text{Sn}$ . На диаграмме состояния соответствующих технических сплавов это соответствует  $\alpha'$ -фазе, кристаллизующейся при температуре 750–800°C.

Весьма впечатляющая находка в исследуемых эксплозиях Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. – это частицы Mn-Ni сплава, обнаруженные как в свободном виде, так и нарощими на поверхность алмаза (рис. 3) и некристаллического углеродного вещества. При этом упомянутый сплав существенно варьируется по составу –  $\text{Mn}_{0.47-0.83}\text{Ni}_{0.17-0.46}$  ( $\text{Cu}_{0-0.02}\text{Si}_{0-0.02}\text{Zn}_{0-0.01}\text{Fe}_{0-0.01}$ ). Судя по размаху колебаний состава, сплав в частицах представлен обеими модификациями – кубической MnNi

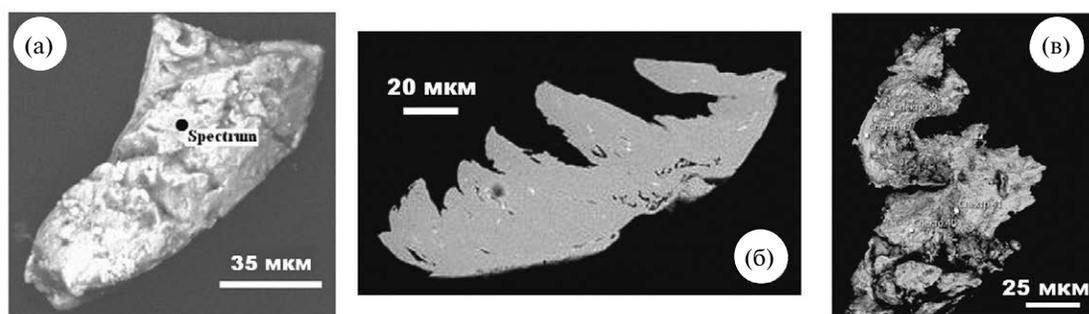


Рис. 2. Металлические сплавы: а – бронза; б, в – латунь. СЭМ-изображения в режиме упруго-отраженных электронов.

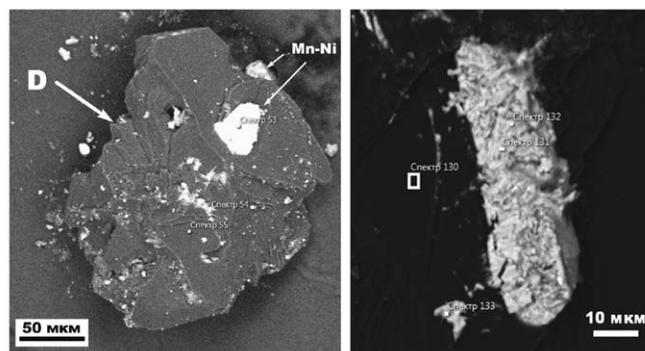


Рис. 3. Никелево-марганцевые сплавы на поверхности алмаза (слева) и в виде свободных частиц (справа). СЭМ-изображения в режимах упруго-отраженных и вторичных электронов.

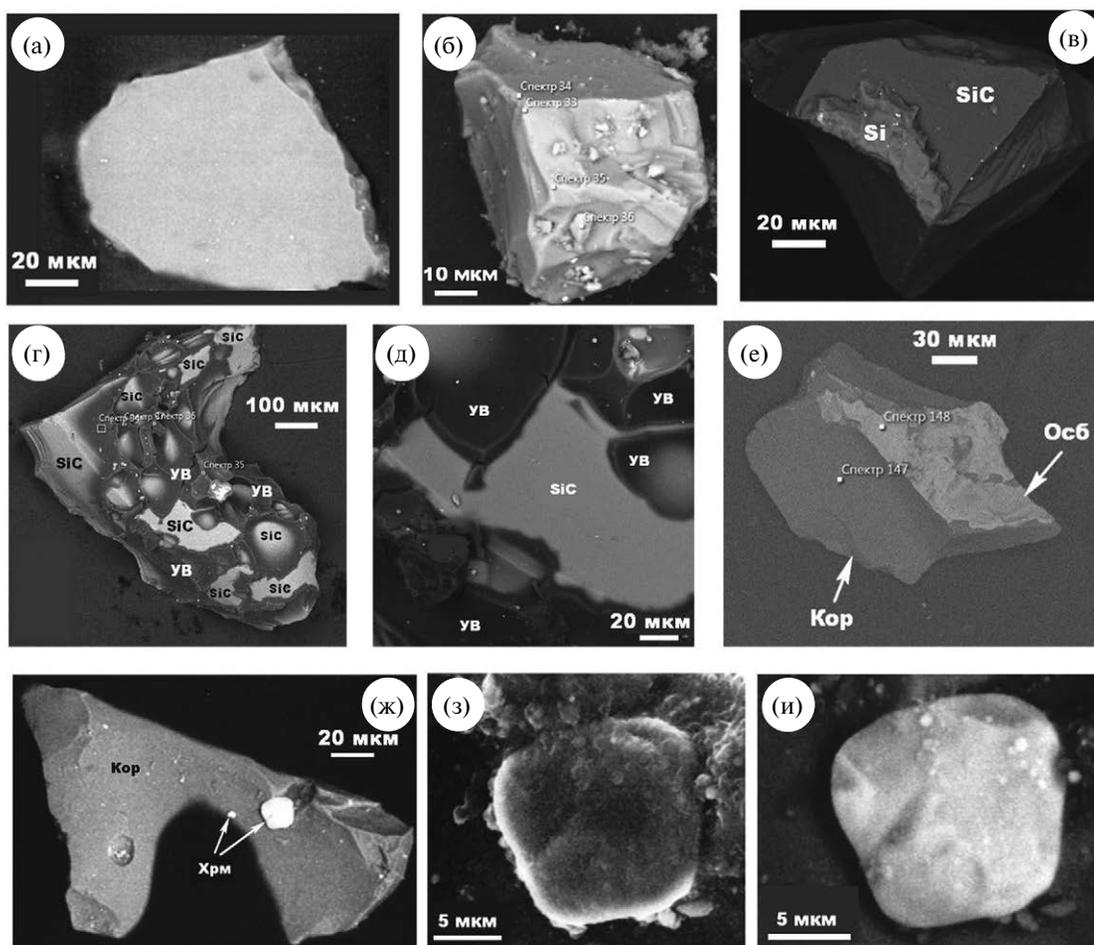
и тетрагональной в пределах  $Mn_3Ni-Mn_5Ni$ . Принципиальное значение этой находки состоит в том, что она коррелируется, во-первых, с аномальным обогащением этими элементами непосредственно толбачинских алмазов, а во-вторых, с фактом обнаружения Р. Виртом и Ф.В. Каминским в толбачинских алмазах нановключений состава  $MnNi-Mn_2Ni$ .

**Простые соединения** в взрывных продуктах объединяют 11 карбидов, силицидов и нитридов (рис. 4). Среди карбидов резко преобладает *муассанит*, встречающийся в взрывных продуктах довольно часто. Он наблюдается в виде угловатых с признаками ограничения субмикронных бесцветных зерен размером от  $120 \times 80$  до  $150 \times 100$  мкм, иногда в сростании с самородным кремнием и некристаллическим углеродным веществом. Содержание кремния в муассаните оценивается в 70.06–70.72 мас. %, из элементов-примесей зарегистрированы Al, Cr, Mg.

Реже встречаются карбиды железа и титана. Особенно интересным в силу своей редкой

встречаемости является *хамрабаевит*, обнаруженный в виде изометричных включений размером 2–20 мкм в зернах корунда. Состав этого минерала (мас. %): Ti 78.30–79.11, Al 0–0.93, Si 0–0.47, Fe 0–0.91, V 0–0.66, эмпирическая формула –  $(Ti_{0.98-0.99}Al_{0-0.01}(Si, Fe)_{0-0.01})C$ .

Силициды обнаруживаются спорадически в виде зерен размером от первых до 100 микрон, но при этом представлены как минимум пятью минеральными видами. Наиболее часто встречаются силициды железа – относительно высокотемпературный феррисицид *нагзуит* стехиометричного состава  $FeSi$  и более низкотемпературный ромбический фердисицид *гунейт* состава  $(Fe_{0.75-1}Al_{0-0.17}Cr_{0-0.02}Mn_{0-0.02}Mg_{0-0.03}Ca_{0-0.05})Si_2$ . Наряду с феррисицидами выявлены очень редкий железо-титановый силицид – *цангпоит* состава  $Fe(Ti_{0.89-0.90}Al_{0.06-0.07}Zr_{0.03-0.04})Si_2$  и два потенциально новых (как минералы) титановых силицида с эмпирическими формулами около  $TiSi$  и  $TiSi_2$ . Установление в взрывных продуктах современных вулканов столь широкой



**Рис. 4.** Карбиды и нитриды в взрывных продуктах камчатских вулканов.

а, б – частицы муассанита; в – муассанит в сростании с самородным кремнием; г, д – муассанит в сростании с некристаллическим углеродным веществом; е – микрокорка алюмосодержащего осборнита на зерне муассанита; ж–и – включения хамрабаевита в корунде. СЭМ-изображения в режиме вторичных и упруго-отраженных электронов.

ассоциации силицидов представляется новым научным фактом, поскольку в современных минералогических обобщениях нет даже упоминания о вулканогенном образовании таких минералов [Тищенко и др., 2016].

Особенно сенсационной находкой на современных вулканах является нитрид титана – осборнит, который, несмотря на обнаружение в 1980-х гг. в эруптивных породах в зоне сочленения Украинского щита с Донбассом [Татаринцев и др., 1987], все еще считается исключительно космическим минералом [Parthasarathy et al., 2017]. В нашем случае *алюмосодержащий осборнит* наблюдался в виде микрокорки толщиной 1–3 мкм на частице корунда. Диагностирован по составу (мас. %): Ti 70.39, Al 4.89, N 24.72. Эмпирическая формула –  $(\text{Ti}_{0.89}\text{Al}_{0.11})\text{N}$ . Здесь следует сказать, что соединения, содержащие азот в виде нашатыря неоднократно отмечались в продуктах извержений камчатских вулканов. Обычен он и в составе высокотемпературных фумарольных газов. В составе возгонов в порах и пустотах в лавах Толбачинского извержения 2012–2013 гг. В.М. Округиным был обнаружен новый минерал  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – новограбленовит [Округин и др., 2018]. В статье подчеркивается, что этот минерал образовался под воздействием окклюдированных газов, обогащенных HCl и  $\text{NH}_3$ .

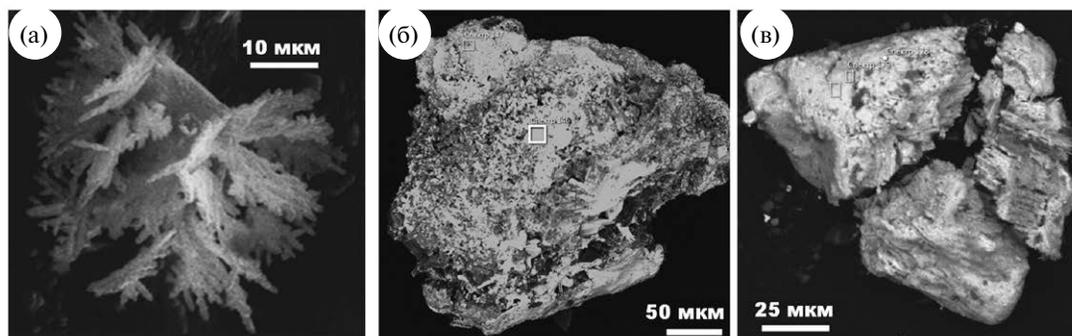
**Галогениды** в составе собственно эксплозивной фации вулканитов очень редки. Они обнаруживаются лишь как включения субмикронного размера в частицах таллиевых минералов, будучи представленными пятью *бромидами* – таллия, вольфрама, меди, цинка и серебра, и единичными *хлоридами* и *иодидами* меди и свинца. В свободном состоянии эти минералы, вероятно, не сохраняются, очень быстро превращаясь при охлаждении в кристаллогидраты и теряя парагенетические связи с минералами собственно эксплозивного парагенезиса.

К **халькогенидам** относятся 11 сульфидов, включая твердые растворы, и один арсенид.

Наиболее часто отмечаются гломерообразные сростки микропочковидных индивидов стехиометричного *пирита*. Другие сульфиды чаще всего наблюдаются в виде включений в корунде. Среди этих минералов – относительно высокотемпературный *гексогональный пирротин*, сульфиды Cu, Fe, Ni, Pb и необычные *Fe-Pb моносльфиды*. Состав последних колеблется в весьма широких пределах (мас. %): Pb 44.62–76.72, Fe 7.24–29.08, Cu 0–3.19, S 16.02–24.33. Эмпирическая формула таких минералов может быть представлена в виде  $(\text{Fe}_{0.65-0.74}\text{Pb}_{0.26-0.30}\text{Cu}_{0-0.07})\text{S}$ . Не исключено, что здесь мы имеем дело либо с фазово-гомогенными твердыми растворами состава  $\text{FeS} + \text{PbS} + \text{CuS}$ , сохранность которых обусловлена закалочным эффектом, либо с еще одной фазой в рамках уже известной системы Cu-Fe-Zn-Sn-S [Moh, 1975].

Наибольший интерес представляют скелетные вершино-реберные формы *джирит-спионкопита* состава  $\text{Cu}_{1.12-1.70}\text{S}$  и сульфиды таллия (рис. 5). Последние на камчатских вулканах встречаются нередко, а некоторые из них открыты именно на Толбачике. В рассматриваемом случае, судя по данным аналитической СЭМ, мы имеем дело с двумя сульфидными соединениями, больше известными как техногенные фазы. Первый из этих сульфидов рассчитывается на стехиометрию *карлинита*  $\text{Tl}_2\text{S}$ , а второму отвечает эмпирическая формула *моносulfида*  $(\text{Tl}_{0.46}\text{Al}_{0.31}\text{Cu}_{0.06}\text{K}_{0.04}\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{0.04})_{0.95}\text{S}$ . Такое фазовое сосуществование свидетельствует о значительной неоднородности по Eh среды формирования эксплозивной вулканической фации.

**Оксиды** – второй преобладающий по числу видов тип минералов в рассматриваемой фации современных вулканитов. Наиболее часто встречающимся оксидным минералом является *корунд*, представленный разноокрашенными зернами размером от  $130 \times 50$  до  $300 \times 150$  мкм (рис. 6а–6в). По химическому составу выделяются три основные разновидности – бесцветная беспримесная, розо-



**Рис. 5.** Скелетные формы джирит-спионкопита (а) и массивные выделения таллиевых сульфидов (б, в). СЭМ-изображения в режиме упруго-отраженных электронов.

вая хромсодержащая и голубая титанистая. Последняя представляется преобладающей, характеризуясь наиболее сложным составом (мас. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95.15–99.69,  $\text{TiO}_2$  0.54–1.53,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0–4.01,  $\text{MgO}$  0–1.24. Эмпирическая формула такого корунда –  $(\text{Al}_{1.94-2}\text{Ti}_{0.01-0.02}\text{Fe}_{0-0.05}\text{Mg}_{0-0.03})_2\text{O}_3$ . Судя по составу, этот минерал можно отнести к сапфировой разновидности корунда, но с несколько более высоким, чем обычно, содержанием титана. В виде единичных зерен выявлены еще две разновидности, которые условно можно определить как аномально высокотитанистую и высокожелезистую. Составу первой из этих разновидностей соответствует эмпирическая формула  $(\text{Al}_{1.28}\text{Ti}_{0.63}\text{Fe}_{0.02}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.02})_2\text{O}_3$ , а второй –  $(\text{Al}_{1.69-1.74}\text{Fe}_{0.26-0.39})_2\text{O}_3$ .

Наряду с корундом – тригональной  $\alpha$ -модификацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в взрывных продуктах вулканизма часто встречаются глобулообразные формы так называемого молочного-белого корунда, оказавшегося неизвестной ранее тетрагональной  $\delta$ -модификацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , получившей при регистрации название *дельталюмит* [Rekov et al., 2016]. В этом минерале установлены лишь незначительные примеси Si и Cu – в сумме до 1–1.5 мас. %.

В составе взрывных минерализаций обнаружен также редкий минерал *бариоперовскит*, открытый сравнительно недавно в гидротермально-метаморфогенных жилах в США и угле-

родистых сланцах в России. В нашем случае этот минерал образует почти идеальные сферулы с очень гладкой поверхностью (см. рис. 6г), отвечающие по составу стехиометричному  $\text{BaTiO}_3$ .

Значительную роль в взрывной фации играют шпинелиды, среди которых преобладают твердые растворы на основе магнетита, слагающие округлые, как бы “оплавленные”, зерна. По кристаллохимическому и минеральному составу такие минералы подразделяются на четыре разновидности: *магнетит*  $(\text{Fe}_{7.28-7.84}\text{Mn}_{0-0.16}\text{Mg}_{0-0.72}\text{Cu}_{0-0.56})_8(\text{Fe}_{14.80-15.84}\text{Ti}_{0.16-0.56})_{16}\text{O}_{32}$ ; *магнезиоферрит-магнетит*  $(\text{Fe}_{5.68-7.28}\text{Mg}_{0.72-1.84}\text{Mn}_{0-0.32}\text{Cu}_{0-0.32})_8(\text{Fe}_{12.96-16}\text{Al}_{0-0.72}\text{Ti}_{0-2}\text{V}_{0-0.32})_{16}\text{O}_{32}$ ; *ульвит-магнезиоферрит-магнетит*  $(\text{Fe}_{6.64}\text{Mg}_{1.12}\text{Mn}_{0.24})_8(\text{Fe}_{14.24}\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.80})_{16}\text{O}_{32}$ ; *магнезиоферрит-ульвит-магнетит*  $(\text{Fe}_{6.48-6.88}\text{Mg}_{0.96-1.44}\text{Mn}_{0.08-0.16})_8(\text{Fe}_{11.92-12.80}\text{Ti}_{2-2.40}\text{Al}_{0.80-1.36}\text{V}_{0-0.40})_{16}\text{O}_{32}$ . Изредка встречаются *магнетит-герцинит*  $(\text{Fe}_{6.48}\text{Mg}_{0.72}\text{Cu}_{0.64})_8(\text{Fe}_{9.12}\text{Al}_{6.72}\text{Ti}_{0.16})_{16}\text{O}_{32}$  и медистый шпинелид состава  $(\text{Fe}_{3.12}\text{Cu}_{2.88}\text{Mg}_{1.84}\text{Mn}_{0.16})_8(\text{Fe}_{15.36}\text{Al}_{0.48}\text{Ti}_{0.24})_{16}\text{O}_{32}$ . Последний в минеральном выражении дает *магнезиоферрит-магнетит-купрошпинель* (мол. %): купрошпинель (36), магнетит (33), магнезиоферрит (23), ульвит (3), герцинит (3), якобит (2). В единичных зернах обнаружены *магнетит-ульвит*, *хромсодержащий герцинит* и *хромит* с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  62–65 мас. %. Как известно, именно такие

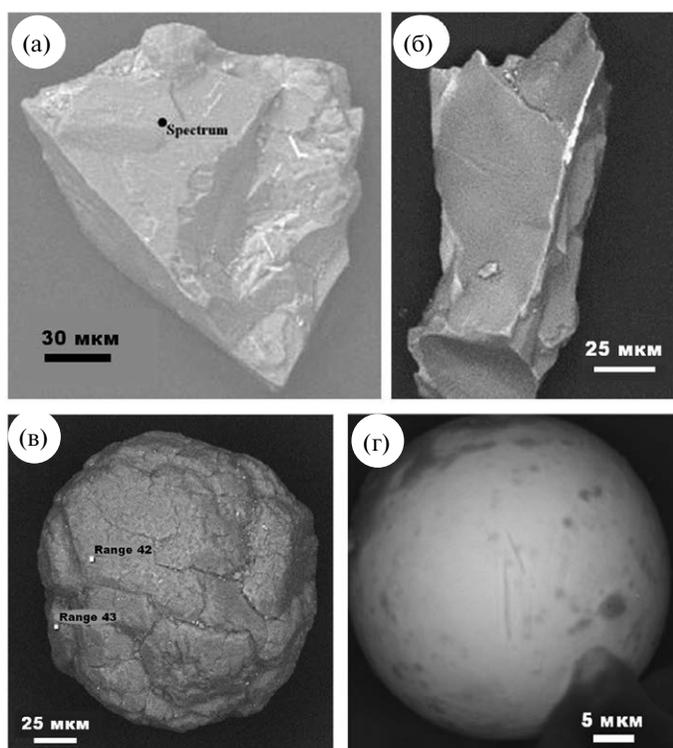


Рис. 6. Корунд (а, б), дельталюмит (в) и бариоперовскит (г) из взрывов камчатских вулканов. СЭМ-изображения в режимах вторичных и упруго-отраженных электронов.

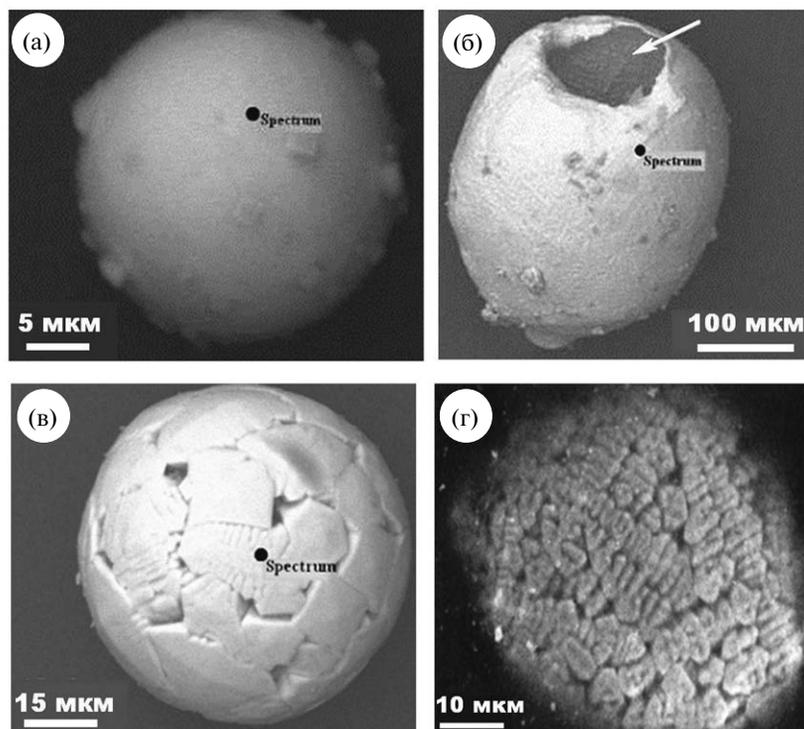
хромиты характерны для глубинных ультрамафитов и встречаются в виде включений в мантийных алмазах.

Важным оксидным образованием в вулканических эксплозиях являются магнитные глобулы, распространяющиеся, как известно, очень далеко за пределы вулканов, и иногда трактуемые в качестве атипичных минералов-спутников алмазов [Силаев и др., 2009]. В рассматриваемом случае магнитные сферулы встречаются во множестве, широко варьируясь по размеру от 10 до 350 мкм (рис. 7). По характеру поверхности их можно подразделить на три разновидности – с гладкой, полигонально-дифференцированной и полигонально-дифференцированной и скульптурированной поверхностью. По составу такие глобулы на 55–95% магнетитовые, в качестве примеси выступает стеклофаза. В некоторых глобулах имеется силикатное ядро, сложенное монтichelлитом. Магнетитовую фазу в глобулах можно подразделить на три разновидности (в скобках – миналы, мол. %): 1) *магнетитовую*  $(\text{Fe}_{7.44-8}\text{Cu}_{0-0.56}\text{Mn}_{0-0.16})_8(\text{Fe}_{14.80-15.84}\text{Ti}_{0.16-0.48}\text{Al}_{0-0.72})_{16}\text{O}_{32}$  (магнетит 90–91, ульвит 2–6, купрошпинель 0–7; яacobсит 0–2); 2) *купрошпинель-магнезиоферрит-магнетитовую*  $(\text{Fe}_{5.76-6.96}\text{Mg}_{0.80-1.04}\text{Cu}_{0.24-0.96}\text{Mn}_{0-0.24})_8(\text{Fe}_{15.76-16}\text{Ti}_{0-0.24})_{16}\text{O}_{32}$  (магнетит 72–87, магнезиоферрит 10–13, купрошпинель

3–12, яacobсит 0–3); 3) *ульвит-магнезиоферрит-магнетитовую*  $(\text{Fe}_{5.68-6.56}\text{Mg}_{1.20-1.84}\text{Cu}_{0-0.32}\text{Mn}_{0.16-0.24})_8(\text{Fe}_{14.88}\text{Ti}_{0.48-1.12}\text{Al}_{0-0.64})_{16}\text{O}_{32}$ . Очевидно, что по кристаллохимическому и минальному составу магнитные глобулы практически тождественны выше рассмотренным зернам шпинелидов.

Понятно, что охарактеризованные выше фазы шпинелидов и магнитные глобулы являются многокомпонентными твердыми растворами. Однако в соответствующих минеральных индивидах не наблюдается структур распада, что можно объяснить закалочным эффектом, т. е. быстрым охлаждением первичного материала до температуры ниже минимальной температуры экссолуции.

Силикаты и алюмосиликаты в эксплозиях представлены характерной для базальтоидов ассоциацией минералов, среди которых преобладают *плаггиоклазы* средне-основного состава, *Са*-содержащий *оливин* состава  $\text{Fo}_{0.70-0.85}$ , *пироксены* и *амфиболы*. Однако основную роль в этой фации вулкаников играют частицы вулканического стекла часто каплевидной формы размером в пределах 100–500 мкм со жгутикообразными ответвлениями (рис. 8а). По химическому составу такие частицы отвечают олигоклаз-лабрадорому стеклу (мас. %):  $\text{SiO}_2$  54.13–54.50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20.47–32.29;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.45–0.61;  $\text{CaO}$  4.73–11.40;  $\text{Na}_2\text{O}$  4.76–6.57;

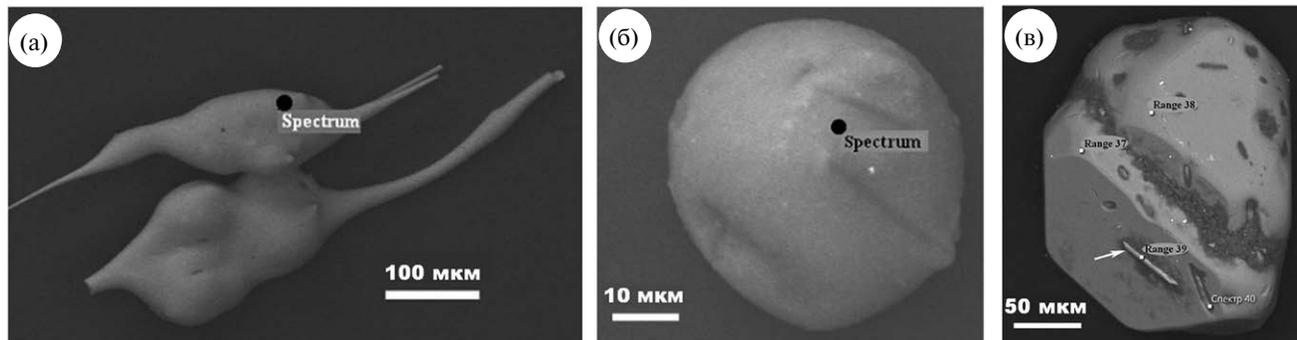


**Рис. 7.** Магнитные сферулы с гладкой (а, б), полигонально-дифференцированной (в) и полигонально-дифференцированной и скульптурированной (г) поверхностью. Стрелкой на рис. 7б показано силикатное ядро. СЭМ-изображения в режимах вторичных и упруго-отраженных электронов.

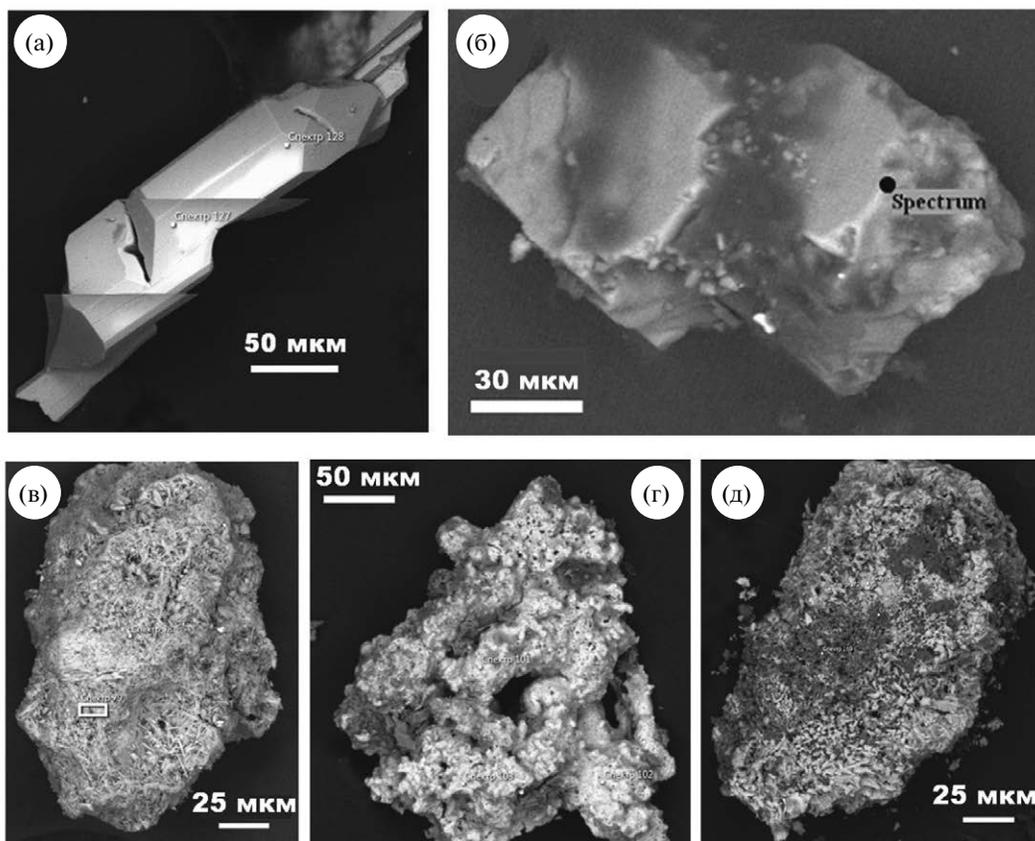
$K_2O$  0–0.66. Кроме того, обнаружены сферулы размером 40–60 мкм (см. рис. 8б), сложенные аморфным кремнеземом (мас. %):  $SiO_2$  98–99.69,  $Fe_2O_3$  0–0.99,  $MnO$  0–1.11. В единичных случаях в зернах магнетит-ульвита обнаружены удлиненно-призматические включения циркониево-силикатной фазы, близкой по стехиометрии к  $Zr[Si_2O_6]$  (см. рис. 8в).

Кислородные соли в взрывных образованиях представлены гидроксилпатитом, баритом, карбонатами и единичными сульфатами (рис. 9).

*Фторхлоргидроксилпатит* встречается в единичных зернах неправильной формы. По составу он относится к серосодержащей разновидности (мас. %):  $CaO$  55.09–55.68,  $P_2O_5$  41.15–41.90,  $SO_3$  0–1.19. Его эмпирическая формула –  $Ca_{9.93-10.12}[P_{5.85-6}S_{0-0.15}O_{24}](F, Cl, OH)_{2.01-2.24}$ . *Барит* отмечается гораздо чаще, наблюдаясь не только в виде собственных угловатых зерен, но и в виде субмикронной вкрапленности в частицах стеклофазы. Примеси в барите не установлены. Кроме барита, в стеклофазе обнаружены



**Рис. 8.** Частицы алюмосиликатного стекла (а), глобул аморфного кремнезема и включение циркониево-силикатной фазы в оплавленном зерне магнетит-ульвита (в). СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов.



**Рис. 9.** Кислородные соли: фторхлоргидроксилпатит (а), кальцит (б), гипс (в), карбонаты Zn-Cu-Ca-стронциевые (г) и Cu-Sr-Mg-сиронциевые и Cu-Sr-магниевого (д).

примазки ближе неопределенного *Pb-Fe сульфата* состава (мас. %): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38.20, Pb 23.29, CuO 2.02, SO<sub>3</sub> 28.06. Условную эмпирическую формулу этого минерала можно представить как (Fe<sub>1.36</sub>Pb<sub>0.30</sub>Cu<sub>0.07</sub>)<sub>1.73</sub>[SO<sub>4</sub>](OH)<sub>1.46</sub>. Из карбонатов чаще всего встречается *кальцит*, наблюдающийся как микровкрапленность в алюмосиликатных частицах, так и в виде отдельных идиоморфных кристаллов размером 10–50 мкм. Помимо кальцита, в вулканических пеплах выявлены неупорядоченные поликомпонентные карбонатные твердые растворы, которые по составу можно подразделить на четыре вида: *Mg-Ca-Fe-марганцевый* (Mn<sub>0.27–0.40</sub>Fe<sub>0.26–0.35</sub>Ca<sub>0.19–0.38</sub>Mg<sub>0.06–0.09</sub>)[CO<sub>3</sub>], *Zn-Cu-Ca-стронциевый* (Sr<sub>0.53–0.85</sub>Ca<sub>0.08–0.42</sub>Zn<sub>0.02–0.03</sub>Cu<sub>0.02–0.05</sub>)[CO<sub>3</sub>], *Cu-Ca-Mg-стронциевые* (Sr<sub>0.48–0.79</sub>Mg<sub>0.07–0.44</sub>Ca<sub>0.03–0.11</sub>)[CO<sub>3</sub>] и *Cu-Sr-магниевого* (Mg<sub>0.93–0.99</sub>Sr<sub>0.01–0.05</sub>Cu<sub>0.01–0.02</sub>)[CO<sub>3</sub>].

### МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКСПЛОЗИЙ

Доступная к настоящему времени степень минералогической изученности взрывчатой фации вулкаников дает возможность оценить уровень и характер ее минералогической организации, используя методику, разработанную и хорошо опробованную академиком Н.П. Юшкиным и его учениками [Юшкин и др., 1987, 2007; Силаев, Юшкин, 1985; Силаев и др., 2003]. Результаты соответствующих расчетов

приводят к выводу о сильной аномальности вулканических взрывов по характеру распределения минералов как по кристаллохимическим типам, так и по кристаллографическим сингониям.

В части кристаллохимического распределения (табл. 2) взрывчатости выглядят аномально в сравнении со всеми эталонными топосами – Луной (геохимически недифференцированное планетное вещество), земной корой (геохимически дифференцированное планетное вещество), Уралом (металлогенически насыщенный ороген) и европейским Северо-Востоком России (металлогенически бедная континентальная окраина). Эта аномальность обусловлена обогащением в 3(Луна)–15(земная кора) раз самородными элементами и простыми соединениями и, напротив, дефицитом 2.5(Луна)–4(земная кора) раз силикатов и кислородных солей. В соответствии с этими данными находится и значение коэффициента К минералогической сложности геологических объектов по Б.В. Чеснокову, рассчитываемого как отношение числа минералов к числу минералообразующих элементов. В нашем случае это значение коэффициента К составило 3.32, что значительно уступает аналогичным значениям для типичных производных минерало-породообразования в условиях земной коры [Чесноков, 1997].

В случае распределения минералов по кристаллографическим сингониям (табл. 3) взрывчатости по своей минералогической организации

**Таблица 2.** Распределение (%) минералов по кристаллохимическим типам

Кристаллохимические типы и пропорции	Луна	Земная кора	Урал	Европейский Северо-Восток России	Камчатка
Самородные элементы и простые соединения (карбиды + силициды + нитриды) [ПВ]	15.05	2.91	6.85	7.21	42.16
Галиды [Г]	Не обн.	4.13	1.78	1.17	6.86
Халькогениды [ХГ]	11.83	17.18	22.14	30.02	14.71
Оксиды (О)	23.66	12.18	16.24	15.11	15.69
Силикаты + алюмосиликаты [СЛ]	37.63	26.66	29.27	29.20	8.82
Кислородные соли [КС]	11.83	36.17	23.51	17.29	7.84
Углеродистые вещества и органоиды [УВО]	Не обн.	0.77	0.21	Не обн.	3.92
A = ПВ + ХС	26.88	20.09	28.99	37.23	56.87
B = Г + О	23.66	16.31	18.02	16.28	22.55
C = СЛ + КС	49.46	63.6	54.88	46.49	16.66
C/A	1.84	3.16	1.89	1.25	0.29

Примечание. Данные для эталонных топосов заимствованы из работы [Юшкин и др., 2007].

**Таблица 3.** Распределение (%) минералов по кристаллографическим сингониям

Сингонии, категории сингоний и индекс симметричности (IS)	Земная кора	Урал	Европейский Северо-Восток России	Камчатка
Триклинная (ТРК)	6.7	5.8	4.8	0
Моноклиная (М)	26.8	30.7	29.1	9.46
Ромбическая (Р)	24.6	16.1	18.7	14.86
Тетрагональная (ТЕТ)	9.4	7.6	7.5	9.46
Тригональная (ТРИГ)	8.6	10.9	11.4	10.81
Гексагональная (Г)	9.6	7.6	8.4	14.86
Кубическая (К)	14.3	21.3	20.1	40.55
Низшая (ТРК+М+Р)	58.1	52.6	52.6	24.32
Средняя (ТЕТ+ТРИГ+Г)	27.6	26.1	27.3	35.13
Высшая (К)	14.5	21.3	20.1	40.55
IS	45.5	48.6	48.8	71.17

Примечание. Данные для эталонных топосов заимствованы из работы [Юшкин и др., 2007].

выглядят также весьма необычно. В сравнении с земной корой, Уралом и европейским Северо-Востоком России взрывная фация вулканитов обогащена кубическими и гексагональными минералами в 1.5–3 раза, но дефицитна по моноклинным и ромбическим минералам в 1.3–3.3 раза. Из этого следует, что взрывной минеральный макропарагенезис имеет аномально высокий индекс симметричности ( $K > 70$ ), что совершенно не характерно для минерального континуума земной коры ( $K < 30$ ), состоящего на 47–51% из моноклинных и ромбических минералов.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что исследованный нами взрывно-атмоэлектрогенный макропарагенезис характеризуется аномально низким уровнем минералогической организации, как в кристаллохимическом, так и минералосимметричном отношениях, что практически не встречается у продуктов корового минерало-породообразования. Это весомый аргумент в пользу выводов о глубинном, фактически мантийном происхождении вещества, по крайней мере, в взрывной фации вулканических извержений. Очень симптоматичным в этой связи выглядит и установленный нами факт относительного обогащения именно взрывной фации вулканитов углеродными минералами, фазами и органическими соединениями в 5–20 раз по сравнению с коровыми образованиями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени в состав исследованного нами взрывно-атмоэлектрогенного макропарагенезиса (состоящего из двух групп минералов: собственно углеродного парагенезиса и минералов-спутников) входит более 100 минеральных видов, разновидностей и некристаллических фаз. Из выявленных минералов и фаз только пять представляют собой углеродные образования, остальные можно рассматривать как минералы (фазы)-спутники последних. В число минералов-спутников входят: самородные металлы и сплавы (33), простые соединения (11), галогениды (7), халькогениды (15), оксиды (16), силикаты и алюмосиликаты (9), кислородные соли (8). Среди этих минералов имеются уникальные по редкости и происхождению, в частности, природный дюралюминий, открытый нами недавно; Mn-Ni сплавы, обнаруженные не только в свободном состоянии, но и в виде нановключений в толбачинских алмазах; хамрабаевит TiC, цанпоит FeTiSi<sub>2</sub> и особенно осборнит TiN, считающийся до настоящего времени внеземным минералом. Результаты расчетов привели к выводу о том, что исследованный взрывно-атмоэлектрогенный макропарагенезис характеризуется аномально низким уровнем минералогической организации, как в кристаллохимическом, так и кристаллосимметричном отношениях, что свидетельствует в пользу представлений о глубинном происхождении вещества в взрывной фации вулканических

извержений, включая углеродные минералы, фазы и органические соединения. Таким образом, впервые обосновано представление о том, что изученный парагенезис в целом образовался в верхних зонах земной коры и непосредственно в атмосфере, но за счет относительно мало геохимически дифференцированного глубинного вещества.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникин Л.П., Силаев В.И., Чубаров В.М. и др.* Алмаз и другие аксессуарные минералы в продуктах извержения 2008–2009 гг. Корякского вулкана (Камчатка) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 2. С. 18–27.
- Владимиров Б.М., Соловьева Л.В., Киселёв А.Н. и др.* Кимберлиты и кимберлитоподобные породы. Кимберлиты – ультраосновная формация древних платформ. Новосибирск: Наука, 1990. 263 с.
- Зеленский М.Е., Каменецкий В.С., Данюшевский Л.В.* Сульфиды и благородные металлы в примитивных островодужных базальтах на примере вулканов Толбачик, Камчатка // Вулканизм и связанные с ним процессы. XX ежегодная научная конференция вулканологов. Петропавловск-Камчатский: Изд-во ИВиС, 2017. С. 46–49.
- Карпов Г.А., Аникин Л.П., Флёров Г.Б. и др.* Минералогическо-петрографическое особенности алмазосодержащих продуктов Трещинно-Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы ежегодной конференции вулканологов. Петропавловск-Камчатский, 2014а. С. 283–287.
- Карпов Г.А., Мохов А.В.* Микрочастицы самородных металлов, сульфидов и оксидов в андезитовых пеплах Карымского вулкана // Вулканология и сейсмология. 2010. № 3. С. 19–35.
- Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др.* Эксплозивная минерализация // Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. С. 241–255
- Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др.* Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Вулканология и сейсмология. 2014б. № 6. С. 3–20.
- Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др.* Новый генетический тип алмазов в ассоциации с самородными металлами в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения-2014). Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014в. С. 128–131.
- Карпов Г.А., Штеренберг Л.Е., Золотарев Б.П., Ерощев-Шак В.А.* Рудные минералы в пеплах вулкана Карымский (извержение – январь 1996 г.) // Вулканология и сейсмология. 1991. № 2. С. 24–28.
- Округин В.М., Каримова О.В., Кудяева Ш.С.* Новограбленовит – минерал возгонов вулкана Толбачик // Знание беспредельно... // Материалы XXXV Крашенинниковских чтений. Петропавловск–Камчатский, 2018. С. 258–260.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др.* Первая находка природного дюралюминия // ДАН. 2017. Т. 476. № 1. С. 98–101.
- Силаев В.И., Чайковский И.И., Харитонов Т.В. и др.* К проблеме атипичных и нетрадиционных минералов-спутников алмаза (на примере Урала). Сыктывкар: Геопринт, 2009. 65 с.
- Силаев В.И., Юхтанов П.П., Плоскова С.И. и др.* Кадастр минералов европейского Северо-Востока России как отражение минеральной организации геологических комплексов. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2003. 76 с.
- Силаев В.И., Юшкин Н.П.* Проблемы топоминералогических исследований районов с гидротермальной минерализацией // Минералогический сборник Львовского госуниверситета. 1985. № 39. Вып. 1. С. 6–14.
- Татаринцев В.И., Сандомирская С.М., Цимбал С.Н.* Первая находка нитрида титана (осборнит) в горных породах // Доклады АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1458–1461.
- Тищенко А.И., Касаткин А.В., Шкода Р.* Силициды (нагчуит, линьджиит, лобусаит и цангпойт) в сарматских известняках Крыма // Новые данные о минералах. 2016. Вып. 51. С. 30–37.
- Чесноков Б.В.* Коэффициент К – новая характеристика минеральных объектов // Уральский минералогический сборник. 1997. № 7. С. 264–268.
- Юшкин Н.П., Силаев В.И., Плоскова С.И.* Минералогический облик Урала (анализ минеральных кадастров). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. С. 513–519.
- Юшкин Н.П., Шафрановский И.И., Янулолов К.П.* Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. 336 с.
- Chaplygin I.V., Lavrushin V.Y., Dubinina E.O. et al.* Geochemistry of volcanic gas at the 2012–13 Tolbachik eruption, Kamchatka // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2016. № 323. P. 186–193.
- Moh G.* Tin-Containing Mineral Systems. Part II: Phase Relations and mineral assemblages in Cu-Fe-Zn-Sn-S system // Chemie Der Erde-Geochemistry. 1975. V. 34. № 1. P. 1–61.
- Parthasarathy G., Haggerty S.E., Sreedhar B., Dilawar N.* Osbornit (TiN): Implications for an extraterrestrial origin of Carbonado-Diamonds // Conference: 35th International Geological Congress At. Cape Town, South Africa. 2017. V. 35. P. 1486
- Pekov I.V., Anikin L.P., Chukanov N.V. et al.* Delta-lumite, IMA 2016-027. CNMNC Newsletter № 32, August 2016, page 919 // Mineralogical Magazine. 2016. V. 80. P. 919–920.

**MINERAL-PHASE PARAGENES IN EXPLOSIVE PRODUCTS  
OF MODERN EMERGENCIES OF KAMCHATKA AND KURIL  
VOLCANOES. PART 2. MINERALS-SATELLITES  
OF TOLBACH TYPE DIAMOND**

**V. I. Silaev<sup>1, \*</sup>, G. A. Karpov<sup>2, \*\*</sup>, L. P. Anikin<sup>2</sup>, L. P. Vergasova<sup>2</sup>,  
V. N. Filippov<sup>1</sup>, K. V. Tarasov<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of RAS,  
Pervomayskaya str. 54, Syktyvkar, 167982 Russia*

*<sup>2</sup>Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS,  
bul'var Piipa 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

*\*e-mail: silaev@geo.komisc.ru*

*\*\*e-mail: karpovga@kscnet.ru*

Received February 28, 2019

In the composition of the explosive-atmoelectrogenic paragenes studied by us, more than 100 mineral species, varieties and non-crystalline phases are found - carbon minerals, phases and compounds, native metals and alloys, carbides, silicides, nitrides, halides, chalcogenides, oxides, silicates and aluminosilicates, oxygen salts. The studied paragenes is characterized by an abnormally low level of mineralogical organization, which indicates the deep origin of the substance in the explosive facies of volcanic eruptions, including carbon minerals, phases and organic compounds.

**Key words:** satellite minerals, simple substances, halides, chalcogenides, oxides, silicates, oxygen salts.