

УДК 552.313:549.45+549.74+549.76

МИНЕРАЛЫ СО СМЕШАННЫМИ АНИОННЫМИ РАДИКАЛАМИ В ФУМАРОЛЬНО-ПРЕОБРАЗОВАННЫХ КОРОВЫХ МИКРОКСЕНОЛИТАХ КАК НОВЫЙ ФЕНОМЕН СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА

© 2023 г. В. И. Силаев^{a, *}, Л. П. Вергасова^{b, **}, В. Н. Филиппов^a, И. В. Смолева^a,
С. В. Москалева^b, А. Ф. Хазов^a, Б. А. Макеев^a, А. П. Шаблинский^c

^aИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^bИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет,

Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

**e-mail: vip@kscnet.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Исследованы микроксенолиты осадочно-морских карбонатолитов в фумаролах кратерной зоны Второго конуса Северного прорыва БТТИ, подвергшиеся воздействию эксгалятивно-пневматолитовых флюидов с образованием за счет карбонатов множества соединений со смешанными карбонато-сульфато-хлоридными анионными радикалами, которые рассматриваются как два межклассовых и девять межтиповых кристаллохимических гибридов. Выявленная в измененных микроксенолитах картина неоднородности минерального парастрезиса трактуется нами как результат последовательного эпигенетического превращения первичных карбонатов сначала в сульфато-карбонаты, потом в карбонато-сульфаты, а затем в хлоридо-карбонато-сульфаты и хлориды. Судя по отсутствию признаков фазовой гетерогенности, исследованные кристаллохимические гибриды представляют собой гомогенные твердофазные смеси карбонатов, сульфатов и хлоридов в разных пропорциях. Карбонаты в микроксенолитах по изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -5.34 \pm 0.62\%$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 24.09 \pm 1.05\%$) соответствуют переотложенным в условиях вулканогенной транспортировки карбонатам осадочно-морских известняков. Сульфатная сера по изотопному составу ($\delta^{34}\text{S} = 1.5\text{--}2\%$) варьируется в пределах диапазона колебаний, установленного для сульфатов вулканогенного происхождения. В углеродных частицах, ассоциированных с микроксенолитами, значения изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -27.37 \pm 2.97\%$) и азота ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 6.74 \pm 2.48\%$) тяготеют к моде распределения таких значений в продуктах современного континентального вулканизма. Выявленные кристаллохимические гибриды являются типоморфным признаком фумарольно-эксгалятивной фации и рассматриваются как неизвестный ранее феномен современного вулканизма.

Ключевые слова: фумаролы, ксенолиты, Большое трещинное Толбачинское извержение, межклассовые и межтиповые кристаллохимические гибриды, изотопия, происхождение вещества

DOI: 10.31857/S0203030622700055, **EDN:** ARNZVB

ВВЕДЕНИЕ

В фумарольных системах на вулкане Толбачик на сегодняшний момент известно около 350 минеральных видов, среди которых 140 – эндемики [Вергасова, Филатов, 2012; Вергасова и др., 2020, 2022; Пеков и др., 2020]. То есть коэффициент эндемичности среди открытых в фумаролах минералов достигает 55%, что беспрецедентно. Исследования показали, что среди минералов-эндемиков, судя по составу анионов, имеется множество межклассовых и даже межтиповых минеральных

гибридов¹ – сульфато-молибдатов, борато-фосфатов, хлоридо-сульфатов, хлоридо-арсенатов, хлоридо-селенатов, сульфато-фторидов и т.п. Традиционно такие минералы определяются как соединения с дополнительными анионами [Поваренных, 1966] или смешанными анионными радикалами [Белов, 1977]. Однако в настоящее время появились новые идеи для описания и формирования

¹ Минеральные объекты, образовавшиеся вследствие скрещивания (смешивания) кристаллохимически разных форм соединений.

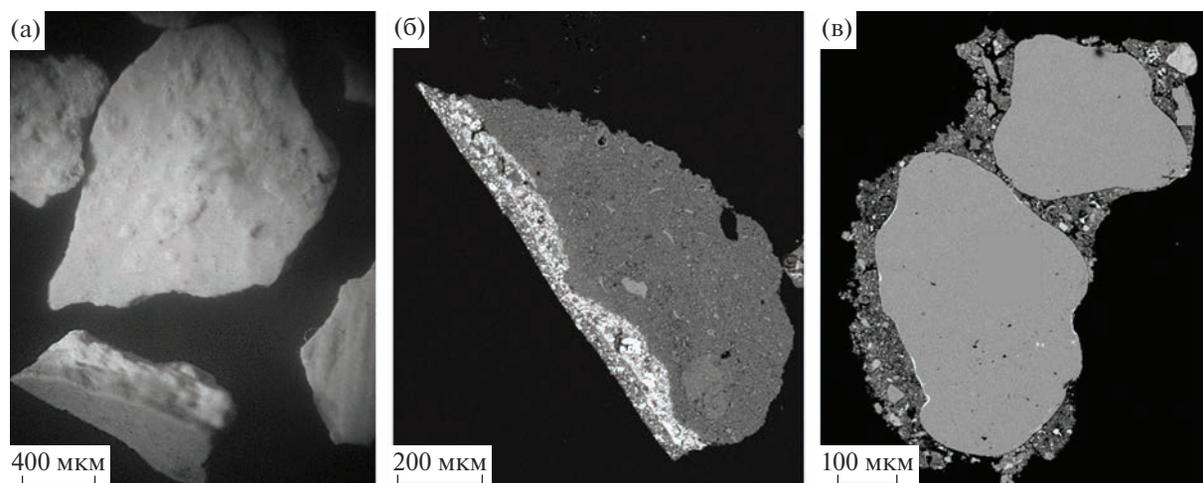


Рис. 1. Карбонатные микроксенолиты в первичном (а) и малоизмененном состоянии (б), а также образовавшиеся в результате переотложения карбонатного материала с микроцементацией кальцитом обломочных частиц кварца (в).

ния подобных соединений [Филатов и др., 1992; Bikford et al., 2007; Кривовичев, 2022; Магарилл и др., 2000]. Становится понятным, что, по крайней мере, в некоторых геологических обстановках образование подобных соединений со смешанными анионными радикалами [Юшкин, Назарова, 1982; Силаев и др., 2003] является естественным, закономерным, а иногда и преобладающим явлением. Одна из таких обстановок — участки формирования на современных вулканах постэруптивных эксгаллятивно-фумарольных минерализаций [Вергасова и др., 1984, 2017, 2022; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Карпов и др., 2013, 2017; Хазов и др., 2019].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Соединения со смешанными анионными радикалами были диагностированы нами в результате исследований микроксенолитов, обнаруженных еще в 1983 г. в фумаролах в кратерной зоне Второго конуса Северного прорыва (СП) Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ). Здесь в пределах основного фумарольного поля была выявлена высокотемпературная эксгаллятивно-пневматолитовая минеральная ассоциация сульфатов меди с “дополнительными” атомами кислорода, не связанными с сульфатными анионами, а также множество межклассовых и межтипных соединений: оксисульфатов — федотовита $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ и долерофанита $Cu_2O[SO_4]$, хлоридо-оксисульфата пийпита $K_4Cu_4O[SO_4]_4NaCl$, арсенато-сульфаты, ванадато-сульфаты, молибдато-сульфаты и т.п. Присутствующие в этой минерализации карбонатные микроксенолиты, источником которых предположительно послужили осадочно-морские карбонатные породы, залегающие в фундаменте вулканической по-

стройки, претерпели под воздействием агрессивных вулканогенных флюидов перегруппировку и сильное сульфато-хлоридное обогащение с образованием множества смешанных карбонатосульфато-хлоридных соединений.

Карбонатные микроксенолиты представляют собой обособленные тела размером от 1 до 10 мм (рис. 1), подвергнувшиеся пневматолитовому воздействию с уменьшением размеров и приобретением сглаженной формы (рис. 2). Размер модифицированных ксенолитов варьируется в статистических пределах $(3 \pm 2.05) \times (1.63 \pm 1.02)$ мм. На поверхности таких образований присутствуют локальные примазки черного и зеленого цвета, размером соответственно (225 ± 220) и (185 ± 140) мкм. Черные примазки сложены вулканическим стеклом, а зеленые представляют собой наиболее характерные для фумарольной минерализации медные сульфаты — халькокианит, халькантит и оксисульфаты — федотовит, пийпит, долерофанит (диагностированы рентгеноструктурным методом).

Генетически примечательным фактом в рассматриваемом случае является эндогенная углеродизация измененных ксенолитов, реализовавшаяся как в дисперсно-рассеянной форме, так и в виде примазок и включений частиц однородного углеродного вещества (рис. 3). Среди таких примазок и включений встречаются частицы металлоуглеродных композитов размером $(700-600) \times (250-200)$ мкм (рис. 4), уже отмечавшихся нами ранее в фумаролах [Силаев и др., 2021].

В ходе исследований применялись следующие аналитические методы: рентгеновская дифрактометрия (Rigaku MiniFlex II ($CuK\alpha$ излучение) и рентгеноструктурный фотометрический метод (камера типа РКД с диаметром 57.3 мм на базе прибора АРОС); аналитическая СЭМ (JSM-6400

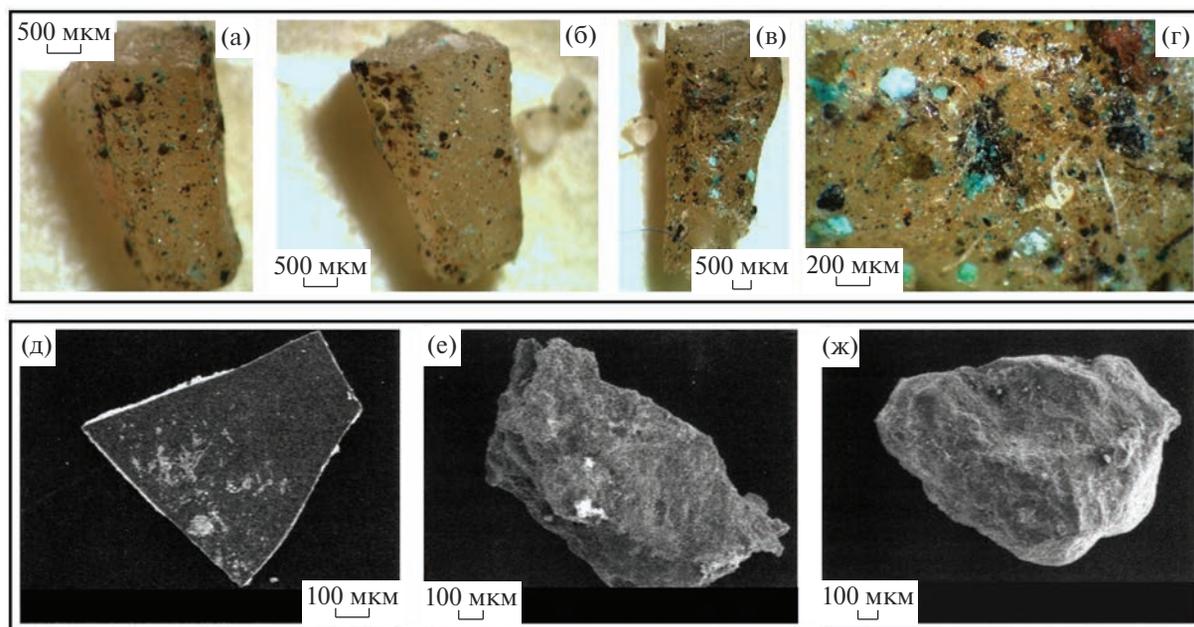


Рис. 2. Примеры исследованных образцов преобразованных микроксенолитов. а–г – фотоизображения, д–ж – СЭМ изображения в режиме вторичных электронов.

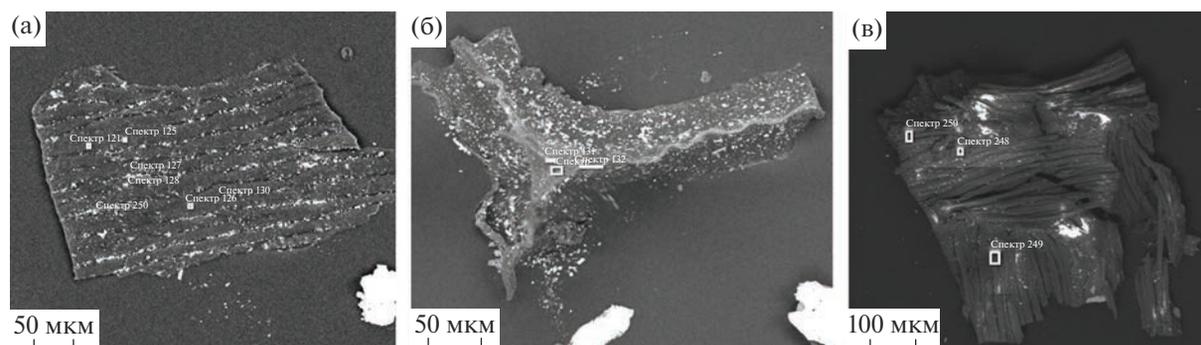


Рис. 3. Частицы углеродного вещества, выявленные в фумарольной минерализации в ассоциации с карбонатными микроксенолитами.

с ЭД и волновым спектрометрами), рамановская спектроскопия (Renishaw In Via с лазером 787 нм, Scientific), изотопная масс-спектрометрия (Delta V+ (Finnigan) с элементным анализатором Flash EA-NT1112 и газовым коммутатором Confo IV). Основные результаты были получены в ЦКП “Геонаука” Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

МИКРОСТРОЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Исследованные ксенолиты характеризуются преимущественно аллотриоморфно-зернистой микроструктурой, характерной для морских карбонатных пород, на фоне которой по мере увеличения степени эндогенного преобразования по-

является множество игольчатых и призматических микрокристаллов вплоть до образования волокнистоподобных форм и микросферолитовых сростков новообразованных минералов. Размеры минеральных индивидов варьируются в пределах от 1 до 10 мкм (рис. 5).

Исходный фазовый состав микроксенолитов определяется кальцитом с незначительной примесью кварца и полевых шпатов. На полученной ранее рентгеновской дифрактограмме от таких образцов зарегистрированы все основные отражения кальцита ($d/n, \text{Å}$; в скобках индексы hkl): 3.82 (102)–3.02 (104)–2.48 (110)–2.28 (113)–2.089 (202)–1.906 (108)–1.87 (116)–1.624 (211)–1.599 (212)–1.521 (214)–1.470 (215)–1.434 (300)–1.355 (217)–1.295 (218)–1.246 (220)–1.152 (314)–1.141

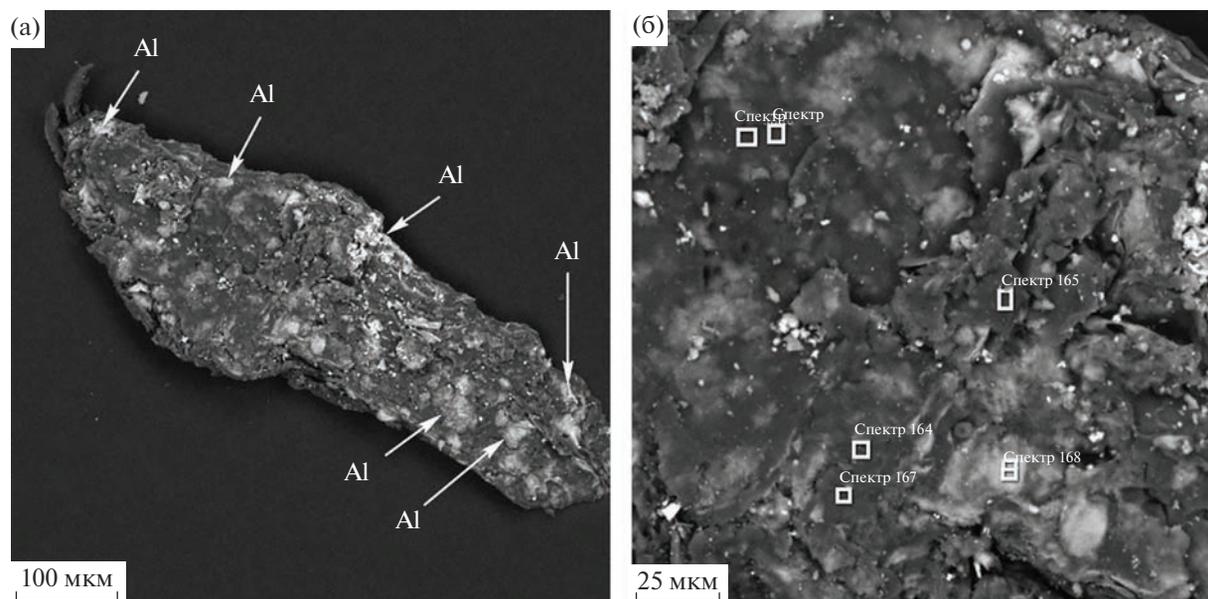


Рис. 4. Микрочастицы металлоуглеродных композитов: Al – самородный алюминий, белые прямоугольники – участки анализа.

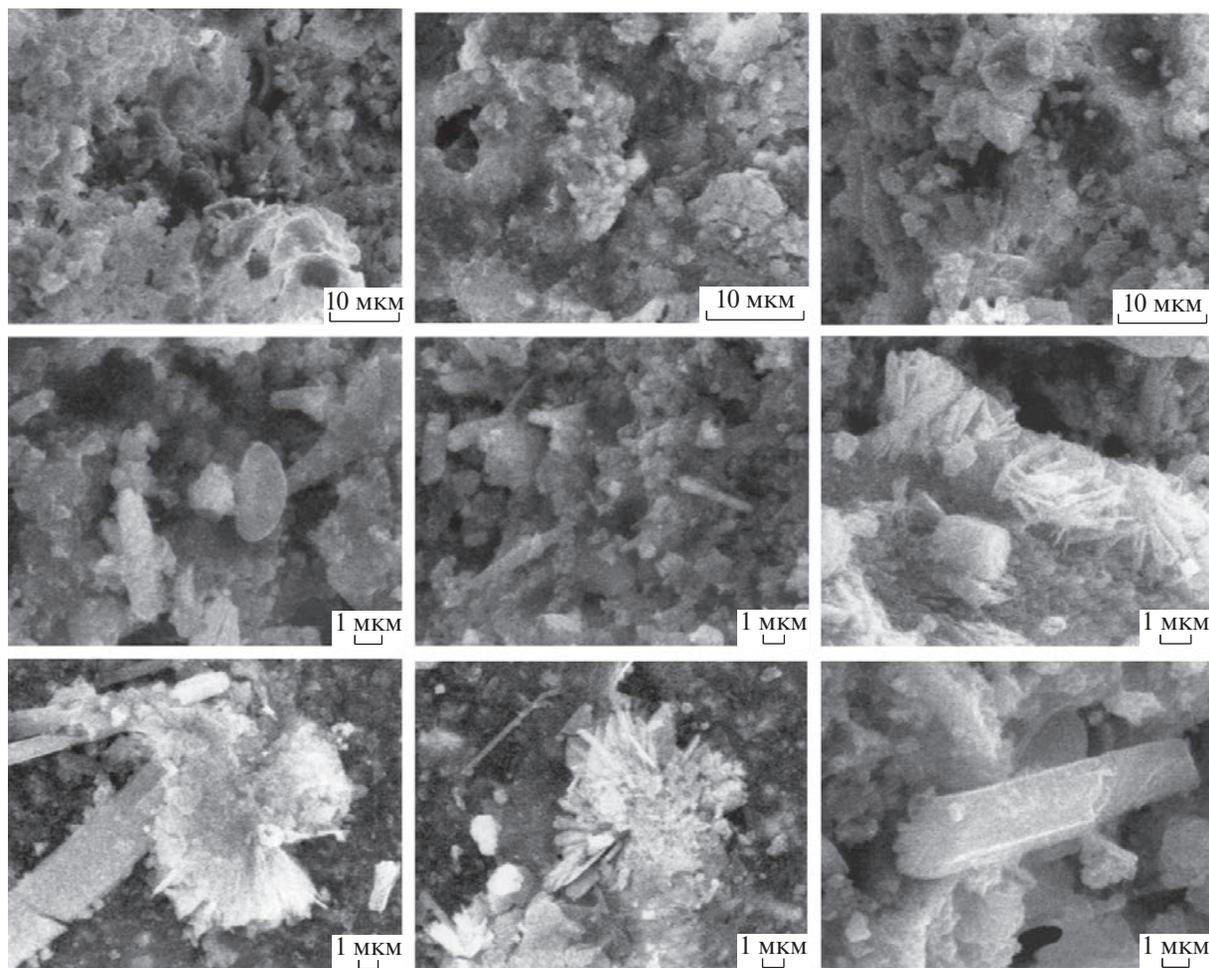


Рис. 5. Внутреннее строение исследованных эндогенно-модифицированных микроксенолитов. СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов.

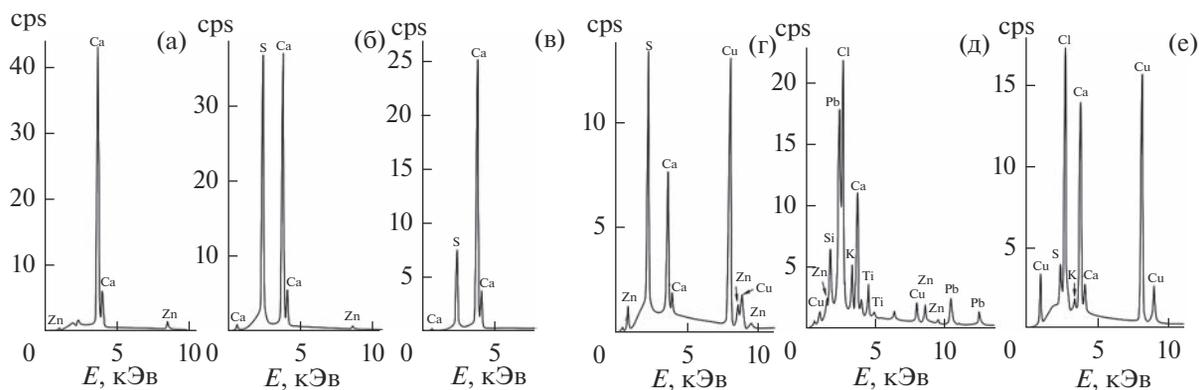


Рис. 6. Рентгеновские энергодисперсионные спектры минералов, слагающих эндогенно-модифицированные микроксенолиты.
а – карбонаты, б – сульфаты, в – сульфато-карбонаты, г – карбонато-сульфаты, д – карбонато-хлориды, е – сульфато-карбонато-хлориды.

(226)–1.047 (404). Параметры э. я.: $a_0 = 4.978 \pm 0.003 \text{ \AA}$; $c_0 = 17.028 \pm 0.018 \text{ \AA}$; $V_0 = 365.4 \pm 0.5 \text{ \AA}^3$. В фоторентгенограмме хлоридо-сульфато-карбонатного гибрида присутствуют рентгеновские линии, во-первых, кальцита (*), во-вторых, вероятно, сульфатов кальция (**), в-третьих, предположительно гидрофилита (***): 4.32**–3.87–3.42**–3.30–3.11**–3.01*–2.82**–2.71**–2.59–2.47*–2.33***–2.24**–2.104*–2.05**–1.907*–1.787–1.754–1.669***–1.624*–1.524***–1.475*–1.419–1.404–1.377–1.358.

Химический состав минералов определялся на фазово-гомогенных участках методом рентгено-спектрального микроанализа. Расчеты эмпирических формул минералов осуществлялись по атомным количествам катионов и проанализированных анионообразующих элементов (S, Cl), количество $[\text{CO}_3]$ и (ОН) рассчитывалось по балансу зарядов. Согласно полученным данным (табл. 1), в составе модифицированных микроксенолитов присутствует до 13 групп минералов, подразделяющихся на два кристаллохимических класса – карбонаты и сульфаты, два межклассовых гибрида – сульфато-карбонаты и карбонато-сульфаты, и девять межтиповых гибридов – хлоридо-карбонатов, хлоридо-сульфатов, хлоридо-сульфато-карбонатов, хлоридо-карбонато-сульфатов, сульфато-хлоридо-карбонатов, карбонато-хлоридо-сульфатов, карбонато-хлоридов, сульфато-хлоридов, сульфато-карбонато-хлоридов. Все эти минералы хорошо идентифицируются по рентгеновским энергодисперсионным спектрам (рис. 6).

Распределение этих минералов по частотам встречаемости весьма красноречиво (рис. 7). Наиболее часто встречаются именно карбонаты – кальцит и доломит, которые являются в микроксенолитах первичными. Значительно реже отме-

чаются сульфаты и сульфато-карбонатные гибриды. При переходе к межтиповым гибридам встречаемость минералов сокращается в 2–8 раз, особенно в части преимущественно хлоридов. Очевидно, что выявляющаяся картина неоднородности минерального парастрезиса в микроксенолитах лучше всего может быть объяснена именно эпигенетическим превращением исходно карбонатного материала сначала в сульфато-карбонатный, затем в карбонато-сульфатный, потом в карбонато-сульфатный с примесью хлоридов и, наконец, в преимущественно хлоридный. Судя по отсутствию признаков фазовой гетерогенности, выявленные минеральные гибриды могут рассматриваться как твердые растворы.

Сделанный вывод о кристаллохимически-гибридной природе минералов в составе модифицированных ксенолитов хорошо подтверждается распределением полей анионного состава минералов на тетраэдрической развертке (рис. 8). На этой диаграмме наиболее широкими полями характеризуются именно сульфато-карбонатные гибриды, матриксом для которых послужило довольно однородное исходное карбонатное вещество микроксенолитов. С переходом к более поздним карбонато-сульфатным гибридам поля состава соответствующих минералов заметно сжимаются, еще более сокращаясь с переходом к наиболее поздним хлоридо-окисольным и окисольно-хлоридным межтиповым гибридам. Таким образом, выявляется постепенно “затухающий” тренд эпигенетических минеральных преобразований в направлении от сульфатов до преимущественно хлоридов.

Выявляющаяся картина анионного изоморфизма неплохо согласуется с конвергенцией радиусов анионов [Петрик, 2022]. Для $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ этот радиус оценивается в пределах 1.15–1.18 Å. Для сульфатов Ca, Na он лежит примерно в тех же гра-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) кислородных солей, межклассовых и межтиповых кристаллохимических гибридов, выявленных в микроксенолитах из фумарольной минерализации (в скобках приведены частоты встречаемости, %)

№ п/п	CaO	SrO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
1 – КАРБОНАТЫ (40.47)													
1.1 – Кальциевые (23.8)													
1	100	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
2	82.81	«	«	«	4.02	«	«	«	«	«	«	9.84	3.33
3	86.1	«	«	«	3.76	«	«	«	«	«	«	6.51	3.63
4	94.12	«	«	«	н. о.	«	«	«	«	«	«	5.88	н. о.
5	95.62	«	«	«	н. о.	3.18	«	«	«	«	«	н. о.	1.2
6	92.17	«	«	«	«	4.41	«	«	«	«	«	2.23	1.19
7	92.34	«	«	«	«	2.84	«	«	2.91	«	«	н. о.	1.91
8	81.02	«	«	«	«	17.96	«	«	н. о.	«	«	«	1.02
9	87.33	«	«	«	«	2.99	«	«	«	«	«	«	9.68
10	92.15	«	«	«	«	4.86	«	«	«	«	«	1.67	1.32
11	89.27	«	«	«	«	н. о.	«	«	«	«	«	10.72	н. о.
12	91.84	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	8.16	«
13	98.32	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	1.68	«
14	97.59	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	2.41	«
15	98.43	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	1.57	«
17	84.02	«	«	«	«	5.51	«	«	«	«	«	7.27	3.2
18	88.47	«	«	5.22	«	5.34	«	«	«	«	«	н. о.	0.97
19	82.25	«	«	1.82	«	5.44	«	«	4.12	«	н. о.	3.86	2.51
20	84.18	«	«	1.43	«	5.92	«	«	н. о.	«	0.73	6.36	1.38
21	90.12	«	«	н. о.	н. о.	н. о.	«	«	4.05	«	н. о.	5.83	н. о.
22	87.75	«	«	5.66	«	4.33	«	«	н. о.	«	«	1.47	0.79
23	75.51	«	«	н.о	«	18.15	3.12	«	«	«	«	3.22	н. о.
24	84.59	«	«	«	2.21	11.53	н. о	«	«	«	«	1.67	«
25	76.25	«	«	2.03	н. о.	21.72	«	«	«	«	«	н. о.	«
26	75.43	«	«	н. о.	3.42	14.92	«	«	«	«	«	5.2	1.03
27	89.74	«	«	3.38	н. о.	н. о.	«	«	«	«	1.27	5.61	н. о.
28	94.04	«	«	1.65	«	3.13	«	«	«	«	н. о.	н. о.	1.18
29	92.17	«	«	н. о.	«	4.41	«	«	«	«	«	2.23	1.19
30	92.34	«	«	«	«	2.84	«	«	3.91	«	«	н. о.	1.91
31	79.63	«	«	1.72	«	17.65	«	«	н. о.	«	«	«	1.0
32	93.42	«	«	н. о.	«	5.7	«	«	«	«	«	«	0.88
33	42.15	«	«	«	«	4.86	«	«	«	«	«	1.67	1.32
34	100	«	«	«	«	н. о.	«	«	«	«	«	н. о.	н. о.
35	100	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«
36	98.32	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	1.68	«
37	97.59	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	2.41	«
38	98.35	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	1.65	«
39	100	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	н. о.	«
40	82.86	«	«	«	«	4.0	«	«	«	«	«	9.82	3.32
41	89.46	«	«	«	н. о.	«	«	«	«	«	«	6.77	3.77
42	100	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	н. о.	н. о.
43	100	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«
44	82.83	«	«	«	«	4.0	«	«	«	«	«	9.84	3.33
45	86.1	«	«	«	«	3.76	«	«	«	«	«	6.51	3.63
46	82.79	«	«	«	н. о.	11.42	«	«	«	«	«	2.55	3.24
47	94.21	«	«	«	«	5.79	«	«	«	«	«	н. о.	н. о.
48	82.49	«	«	«	«	11.72	«	«	«	«	«	2.55	3.24
49	91.06	«	«	«	«	5.6	«	«	«	«	«	н. о.	3.34
50	95.0	«	«	«	«	5.0	«	«	«	«	«	н. о.	н. о.
Среднее	90.09			0.47	0.51	4.33	0.06		0.23		0.05	2.87	1.34
СКО	7.13	0	0	1.25	1.29	5.79	0.46	0	0.06	0	0.21	3.26	1.81
Формула	(Ca _{0.79-1} Zn _{0-0.16} K _{0-0.25} Fe _{0-0.08} Mg _{0-0.06} Cu _{0-0.03} Pb _{0-0.02})[SO ₄] _{0-0.08} Cl _{0-0.8} [CO ₃] _{0.88-1}												

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	CaO	SrO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
1.2 – Стронций-кальциевые (0.48)													
51	48.64	29.08	н. о.	н. о.	11.83	1.46	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	8.49	н. о.	0.5
Формула (Ca _{0,58} Sr _{0,19} K _{0,12} Cu _{0,1} Zn _{0,01})Cl _{0,01} [CO ₃] _{0,93}													
1.3 – Кальциево-железистые (1.43)													
52	35.31	н. о.	н. о.	61.48	н. о.	н. о.	3.21	н. о.					
53	33.46	«	«	58.27	«	«	«	«	5.22	«	«	3.05	«
54	33.48	«	«	58.31	«	«	«	«	5.17	«	«	3.04	«
Среднее	34.08			59.35					3.46			3.1	
СКО	1.06	0	0	1.84	0	0	0	0	3.0	0	0	0.1	0
Формула (Fe _{0,5–0,55} Ca _{0,41–0,45} Mg _{0–0,09})[SO ₄] _{1,0,02–0,03} [CO ₃] _{1,0,97–0,98}													
1.4 – Цинк-железистые (0.48)													
55	н. о.	н. о.	н. о.	41.21	7.83	36.57	12.24	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	2.15	н. о.
Формула (Fe _{0,46} Zn _{0,4} Cu _{0,09} Pb _{0,05})[SO ₄] _{1,0,02} Cl _{0,02} [CO ₃] _{1,0,97}													
1.5 – Свинцово-медно-цинковые (6.66)													
56	12.72	н. о.	н. о.	н. о.	1.33	81.96	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	2.26	1.73
57	12.55	«	«	1.33	1.32	80.87	«	«	«	«	«	2.23	1.7
58	0.6	«	«	н. о.	1.15	91.55	4.6	«	«	«	«	2.1	«
59	0.54	«	«	«	н. о.	68.09	23.36	«	«	«	«	7.35	0.66
60	н. о.	«	«	«	2.16	69.69	22.0	«	«	«	«	5.31	0.84
61	2.02	«	«	«	2.27	83.11	11.69	«	«	«	«	н. о.	0.91
62	5.02	«	«	«	3.31	76.65	10.1	«	«	«	«	4.04	0.88
63	1.73	«	«	«	н. о.	86.14	12.13	«	«	«	«	н. о.	н. о.
64	2.31	«	«	«	13.97	66.97	8.58	«	«	«	«	7.43	0.74
65	3.81	«	«	н. о.	н. о.	64.87	23.83	«	«	«	«	7.49	«
66	0.71	«	«	«	2.31	87.08	6.88	«	«	«	«	2.56	0.46
67	1.01	«	«	«	13.29	70.04	10.22	«	«	«	«	4.79	0.65
68	н. о.	«	«	«	3.39	87.49	6.73	«	«	«	«	2.39	н. о.
69	«	«	«	«	7.56	88.1	н. о.	«	«	«	«	3.94	0.4
Среднее	3.07			0.1	3.72	78.76	10.01					3.71	0.64
СКО	4.31	0	0	0.35	4.62	9.17	8.19	0	0	0	0	2.52	0.57
Формула (Zn _{0,76–0,94} Ca _{0,01–0,18} Fe _{0–0,011} Cu _{0,01–0,16} Pb _{0–0,11})[SO ₄] _{1,0–0,1} Cl _{0–0,04} [CO ₃] _{1,0,9–1}													
1.6 – Цинковые (4.76)													
70	7.94	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	92.06	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
71	3.86	«	«	«	«	96.14	«	«	«	«	«	«	«
72	1.19	«	«	«	«	98.81	«	«	«	«	«	«	«
73	1.32	«	«	«	«	98.68	«	«	«	«	«	«	«
74	4.12	«	«	«	«	95.87	«	«	«	«	«	«	«
75	7.94	«	«	«	«	92.06	«	«	«	«	«	«	«
76	3.63	«	«	«	«	96.36	«	«	«	«	«	«	«
77	1.27	«	«	«	«	98.73	«	«	«	«	«	«	«
78	1.32	«	«	«	«	98.68	«	«	«	«	«	«	«
79	4.13	«	«	«	«	95.87	«	«	«	«	«	«	«
Среднее	3.67					96.33							
СКО	2.58	0	0	0	0	2.58	0	0	0	0	0	0	0
Формула (Zn _{0,89–0,98} Ca _{0,02–0,11})[CO ₃]													
1.7 – Медные (1.43)													
80	9.53	н. о.	н. о.	н. о.	88.83	н. о.	н. о.	1.64	н. о.				
81	5.82	«	«	«	93.03	«	«	«	«	«	«	1.15	«
82	6.7	«	«	«	91.16	«	«	«	«	«	«	1.7	«
Среднее	7.35				91.01							1.5	
СКО	1.94	0	0	0	2.1	0	0	0	0	0	0	0.3	0
Формула (Cu _{0,87–0,92} Ca _{0,08–0,13})[SO ₄] _{1,0,01–0,02} [CO ₃] _{1,0,98–0,99}													
1.8 – Доломит (1.43)													
83	50.79	н. о.	н. о.	н. о.	«	н. о.	н. о.	н. о.	43.89	н. о.	н. о.	5.32	н. о.
84	55.59	«	«	«	«	2.2	«	«	40.55	«	«	1.66	«

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	CaO	SrO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
85	56.57	«	«	«	«	1.86	«	«	41.57	«	«	н. о.	«
Среднее	54.32					1.35			42.0			2.33	
СКО	3.09	0	0	0	0	1.18	0	0	1.71	0	0	2.72	0

Формула $(Ca_{0.91-0.98}Zn_{0-0.3})Mg_{1-1.19}[SO_4]_{0.02-0.07}Cl_{0-0.04}[CO_3]_{1.98-2}$

2 – СУЛЬФАТЫ (8.57)

2.1 – Кальциевые (1.43)

86	19.24	н. о.	н. о.	2.44	13.85	8.2	н. о.	52.75	3.52				
87	38.94	«	«	н. о.	н. о.	4.34	«	«	«	«	«	56.3	0.42
88	43.37	«	«	0.76	4.33	1.66	«	«	2.96	«	«	44.57	2.35
Среднее	33.85			1.07	6.06	4.73			0.99			51.21	2.1
СКО	12.85	0	0	1.25	7.09	3.29	0	0	1.71	0	0	6.02	1.56

Формула $(Ca_{0.53-0.93}Cu_{0-0.27}Zn_{0.02-0.16}Mg_{0-0.08}Fe_{0-0.04})[SO_4]_{0.89-0.94}Cl_{0.02-0.08}[CO_3]_{0.04-0.07}$

2.2 – Кальциево-стронциевые (2.85)

89	7.46	48.08	н. о.	44.46	н. о.								
90	5.14	49.47	«	«	«	«	«	«	«	«	«	45.39	«
91	7.23	46.6	«	«	«	«	«	«	«	«	«	46.17	«
92	5.14	49.47	«	«	«	«	«	«	«	«	«	45.39	«
93	1.38	50.45	1.38	«	«	1.72	«	«	«	«	«	45.07	«
94	1.57	50.74	1.58	«	«	1.63	«	«	«	«	«	44.48	«
Среднее	4.65	49.14	0.49			0.56						45.16	
СКО	2.65	1.55	0.77	0	0	0.86	0	0	0	0	0	0.65	0

Формула $(Sr_{0.78-0.9}Ca_{0.04-0.22}Zn_{0-0.05}Ba_{0-0.02})[SO_4]$

2.3 – Бариевые (0.95)

95	1.52	н. о.	61.81	н. о.	н. о.	2.15	н. о.	34.52	н. о.				
96	0.97	«	63.46	«	«	2.18	«	«	«	«	«	33.39	«
Среднее	1.25		62.63			2.16						33.96	
СКО	0.39	0	1.17	0	0	0.02	0	0	0	0	0	0.8	0

Формула $(Ba_{0.88-0.9}Zn_{0-0.06}Ca_{0.04-0.06})[SO_4]_{0.91-0.94}[CO_3]_{0.06-0.09}$

2.4 – Барий-кальциевые (0.48)

97	21.8	1.23	27.95	н. о.	н. о.	2.27	н. о.	44.84	1.91				
----	------	------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------

Формула $(Ca_{0.64}Ba_{0.29}Zn_{0.05}Sr_{0.02})[SO_4]_{0.09}Cl_{0.09}[CO_3]_{0.86}$

2.5 – Свинцовые (1.43)

98	4.7	н. о.	н. о.	н. о.	1.32	н. о.	63.52	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	30.46	н. о.
99	н. о.	«	«	«	н. о.	«	73.82	«	«	«	«	26.18	«
100	4.81	«	«	«	1.36	«	65.0	«	«	«	«	28.83	«
Среднее	3.17				0.89		67.45					28.49	
СКО	2.75	0	0	0	0.77	0	5.57	0	0	0	0	2.16	0

Формула $(Pb_{0.71-1}Ca_{0-0.24}Zn_{0-0.1}Cu_{0-0.14})[SO_4]_{0.92-1}Cl_{0-0.05}[CO_3]_{0-0.05}$

2.6 – Свинцово-медно-кальциевые (0.48)

101	5.02	н. о.	н. о.	0.13	10.68	2.38	28.96	н. о.	н. о.	н. о.	16.66	35.67	0.5
-----	------	-------	-------	------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----

Формула $(K_{0.48}Cu_{0.18}Pb_{0.18}Ca_{0.12}Zn_{0.04})[SO_4]_{0.68}[CO_3]_{0.08}$

2.7 – Медные (0.95)

102	1.24	н. о.	н. о.	н. о.	40.89	2.27	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	7.59	48.01	н. о.
103	11.47	«	«	2.35	29.19	6.29	«	«	«	«	н. о.	47.64	3.05
Среднее	6.36			1.18	35.04	4.28					3.8	47.83	1.53
СКО	7.23	0	0	1.66	8.27	2.84	0	0	0	0	5.37	0.26	2.16

Формула $(Cu_{0.54-0.71}Zn_{0.04-0.11}Ca_{0.03-0.3}K_{0-0.02})[SO_4]_{0.83-0.88}Cl_{0-0.13}[CO_3]_{0.05-0.16}$

3 – СУЛЬФАТО-КАРБОНАТЫ (13.33)

3.1 – Кальциевые (2.38)

104	20.2	н. о.	н. о.	н. о.	7.97	н. о.	46.1	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	25.73	н. о.
105	62.7	«	«	«	12.42	11.39	н. о.	«	«	«	«	13.49	«
106	36.64	«	«	4.16	2.92	н. о.	19.82	«	«	«	13.69	22.06	0.71
107	48.62	«	«	н. о.	11.83	1.46	н. о.	«	«	«	8.48	29.08	0.53
108	10.72	«	«	1.92	н. о.	3.76	39.15	«	«	«	10.03	29.46	4.96

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	CaO	SrO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
Среднее	35.78			1.22	7.03	3.32	21.01				6.44	23.96	1.24
СКО	20.98	0	0	1.84	5.46	4.76	21.46	0	0	0	6.17	6.57	2.1

Формула (Ca_{0.34-0.79}K_{0.15-0.32}Pb_{0.07-0.31}Cu_{0.03-0.15}Zn_{0-0.15}Fe_{0.04})(SO₄)_{0.12-0.48}Cl_{0-0.02}[CO₃]_{0.52-0.88}

3.2 – Цинково-бариевые (0.48)

109	0.68	1.42	57.3	н. о.	2.53	6.43	н. о.	31.64	н. о.				
-----	------	------	------	-------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Формула (Ba_{0.73}Zn_{0.16}Cu_{0.06}Sr_{0.03}Ca_{0.02})(SO₄)_{0.48}[CO₃]_{0.52}

3.3 – Калиево-железистые (1.9)

110	19.14	н. о.	н. о.	37.56	9.08	1.89	6.77	1.01	1.08	н. о.	8.21	13.88	1.38
111	21.05	«	«	41.31	н. о.	2.08	7.44	1.11	1.19	«	9.03	15.27	1.52
112	19.35	«	«	37.97	9.18	1.91	6.85	1.01	н. о.	«	8.3	14.03	1.4
113	19.14	«	«	37.55	9.08	1.89	7.8	н. о.	1.08	«	8.21	13.87	1.38
Среднее	19.67			38.6	9.11	1.94	7.21	1.04	0.84		8.44	14.26	1.42
СКО	0.92	0	0	1.82	0.06	0.09	0.49	0.06	0.56	0	0.4	0.68	0.07

Формула (Fe_{0.39-0.41}Ca_{0.28-0.3}K_{0.1-0.15}Cu_{0.09-0.12}Pb_{0-0.04}Zn_{0-0.02}Mg_{0.01-0.03}Mn_{0-0.01})(SO₄)_{0.16-0.4}Cl_{0-0.03}[CO₃]_{0.75-0.97}

3.4 – Марганцевые (0.48)

114	11.91	н. о.	н. о.	1.49	8.58	5.08	н. о.	43.61	н. о.	н. о.	н. о.	27.16	2.17
-----	-------	-------	-------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------

Формула (Mn_{0.6}Ca_{0.21}Cu_{0.11}Zn_{0.06}Fe_{0.02})(SO₄)_{0.33}Cl_{0.06}[CO₃]_{0.64}

3.5 – Медные (7.14)

115	9.35	н. о.	н. о.	н. о.	55.82	5.52	н. о.	29.31	н. о.				
116	8.95	«	«	«	53.79	6.39	«	«	«	«	«	30.87	«
117	8.36	«	«	«	54.68	5.83	2.65	«	«	«	«	28.09	0.39
118	9.06	«	«	«	54.78	5.93	н. о.	«	«	«	«	30.23	н. о.
119	5.86	«	«	«	60.57	4.1	«	«	«	«	0.63	28.84	«
120	6.89	«	«	1.09	57.84	4.2	«	«	«	«	0.91	28.54	0.53
121	22.47	«	«	н. о.	63.34	н. о.	«	«	«	«	н. о.	13.69	0.5
122	27.78	«	«	«	45.93	«	«	«	«	«	«	25.84	0.45
123	12.14	«	«	«	67.99	«	«	«	1.18	«	«	18.32	0.37
124	6.75	«	«	«	42.92	«	«	«	«	«	«	45.42	н. о.
125	22.47	«	«	«	63.34	«	«	«	«	«	«	13.69	0.5
126	22.42	«	«	«	63.38	«	«	«	«	«	«	13.7	0.5
127	27.9	«	«	«	45.7	«	«	«	«	«	«	25.95	0.45
128	12.23	«	«	«	68.54	«	«	«	«	«	«	18.54	0.69
129	22.45	«	«	«	63.35	«	«	«	«	«	«	13.71	0.49
Среднее	15.01			0.07	57.47	2.13	0.18		0.08		0.1	24.32	0.32
СКО	8.16	0	0	0.28	8.0	2.76	0.68	0	0.3	0	0.28	8.97	0.25

Формула (Cu_{0.54-0.82}Ca_{0.11-0.46}Zn_{0-0.1}K_{0-0.03}Mg_{0-0.02}Pb_{0-0.01})(SO₄)_{0.14-0.45}Cl_{0-0.01}[CO₃]_{0.58-0.85}

3.6 – Цинково-свинцовые (0.95)

130	1.12	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	59.94	26.41	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	12.53	н. о.
131	1.41	«	«	«	«	3.03	57.91	«	«	«	«	37.65	«
Среднее	1.27					31.49	42.16					25.09	
СКО	0.21	0	0	0	0	40.24	22.27	0	0	0	0	17.76	0

Формула (Pb_{0.14-0.94}Zn_{0.04-0.84}Ca_{0-0.22})(SO₄)_{0.18-0.38}[CO₃]_{0.62-0.82}

4 – КАРБОНАТО-СУЛЬФАТЫ (20)

4.1 – Кальциевые (4.29)

132	55.18	н. о.	1.49	н. о.	н. о.	42.94	0.39							
133	44.43	«	«	«	«	«	«	«	«	н. о.	«	«	55.37	н. о.
134	45.4	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	54.6	«
135	57.32	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	42.68	«
136	57.83	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	41.71	0.46
137	55.15	«	«	«	«	«	«	«	«	1.52	«	«	42.94	0.39
138	44.63	«	«	«	«	«	«	«	«	н. о.	«	«	55.37	н. о.
139	45.50	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	54.5	«
140	57.37	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	42.63	«
Среднее	51.42									0.33			48.08	0.14
СКО	6.18	0	0	0	0	0	0	0	0	0.66	0	0	6.54	0.21

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	CaO	SrO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
Формула (Ca _{0,96-1} Mg _{0-0,04})[SO ₄] _{0,52-0,89} Cl _{0-0,01} [CO ₃] _{0,11-0,48}													
4.2 – Цинково-бариевые (1.43)													
141	н. о.	н. о.	66.1	н. о.	н. о.	5.62	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	28.28	н. о.
142	3.31	«	50.77	«	«	18.45	«	«	«	«	«	21.47	«
143	1.16	«	64.25	«	«	2.62	«	«	«	«	«	31.97	«
Среднее	1.49		60.37			8.9						27.24	
СКО	1.68	0	8.37	0	0	8.41	0	0	0	0	0	5.33	0
Формула (Ba _{0,53-0,89} Zn _{0,07-0,37} Ca _{0-0,04})[SO ₄] _{0,52-0,85} [CO ₃] _{0,15-0,48}													
4.3 – Цинково-кальциевые (1.43)													
144	39.36	н. о.	н. о.	0.69	3.93	10.73	н. о.	н. о.	2.7	н. о.	н. о.	40.46	2.13
145	19.4	«	«	1.47	13.96	9.25	«	«	н. о.	«	«	52.37	3.55
146	39.37	«	«	0.7	3.93	10.73	«	«	2.67	«	«	40.46	2.14
Среднее	32.71			0.95	7.27	10.24			1.79			44.43	2.61
СКО	11.53	0	0	0.45	5.79	0.85	0	0	1.55	0	0	6.88	0.82
Формула (Ca _{0,71-0,93} Mg _{0,07-0,09} Fe _{0-0,01} Zn _{0,04-0,14} Cu _{0,02-0,06})[SO ₄] _{0,51-0,6} Cl _{0-0,06} [CO ₃] _{0,38-0,48}													
4.4 – Медно-свинцовые (9.99)													
147	8.19	н. о.	н. о.	н. о.	1.24	н. о.	65.17	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	25.4	н. о.
148	8.0	«	«	«	1.15	«	66.16	«	«	«	«	24.69	«
149	7.91	«	«	«	1.39	«	68.76	«	«	«	«	24.1	0.84
150	0.98	«	«	«	н. о.	3.04	69.95	«	«	«	«	26.03	н. о.
151	6.71	«	«	«	7.3	2.3	55.48	«	«	«	«	28.21	«
152	5.39	«	«	«	1.34	н. о.	67.68	«	«	«	«	25.6	«
153	4.34	«	«	«	н. о.	«	68.5	«	«	«	«	27.16	«
154	4.46	«	«	«	«	3.99	68.47	«	«	«	«	23.08	«
155	6.71	«	«	«	7.3	2.3	78.35	«	«	«	«	5.34	«
156	8.09	«	«	«	1.23	н. о.	64.46	«	1.12	«	«	25.1	«
157	8.0	«	«	«	1.15	«	66.15	«	н. о.	«	«	24.7	«
158	7.91	«	«	«	1.36	«	65.79	«	«	«	«	24.1	0.84
159	8.83	«	«	«	н. о.	«	67.3	«	«	«	«	23.87	н. о.
160	5.38	«	«	«	1.34	«	67.66	«	«	«	«	25.62	«
161	4.34	«	«	«	н. о.	«	68.5	«	«	«	«	27.16	«
162	12.55	«	«	«	1.24	«	60.83	«	«	«	«	25.38	«
163	8.0	«	«	«	1.1	«	66.19	«	«	«	«	24.71	«
164	7.91	«	«	«	1.36	«	65.79	«	«	«	«	24.1	0.84
165	8.18	«	«	«	1.24	«	65.2	«	«	«	«	25.38	«
166	7.91	«	«	«	1.36	«	65.79	«	«	«	«	24.1	0.84
167	0.98	«	«	«	н. о.	3.04	69.75	«	«	«	«	26.23	н. о.
Среднее	6.7				1.48	0.7	66.76		0.05			24.29	0.16
СКО	2.66	0	0	0	2.02	1.32	4.15	0	0.24	0	0	4.52	0.34
Формула (Pb _{0,5-0,85} Ca _{0,05-0,34} Cu _{0,03-0,19} Zn _{0-0,06})[SO ₄] _{0,66-0,89} Cl _{0-0,06} [CO ₃] _{0,11-0,31}													
4.5 – Калий-медные (2.86)													
168	8.91	н. о.	н. о.	н. о.	55.39	6.75	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	28.95	н. о.
169	1.34	«	«	«	42.08	1.92	«	«	«	«	9.26	44.82	0.58
170	1.61	«	«	«	42.2	1.5	«	«	«	«	7.86	46.28	0.55
171	5.75	«	«	1.18	43.95	3.15	«	«	2.12	«	н. о.	42.48	1.37
172	7.21	«	«	н. о.	37.98	2.91	4.42	«	н. о.	«	«	46.79	0.69
173	1.22	«	«	«	44.31	2.12	н. о.	«	3.05	«	«	49.3	н. о.
Среднее	4.34			0.2	44.32	3.06	0.74		0.86		2.85	43.1	0.53
СКО	3.39	0	0	0.48	5.87	1.91	1.8	0	1.36	0	4.44	7.29	0.51
Формула (Cu _{0,68-0,82} Ca _{0,03-0,31} K _{0-0,26} Mg _{0-0,07} Fe _{0-0,02} Zn _{0-0,09} Pb _{0-0,11})[SO ₄] _{0,52-0,9} Cl _{0-0,05} [CO ₃] _{0,1-0,48}													
5 – ХЛОРИДО-КАРБОНАТЫ (4.29)													
5.1 – Медно-кальциевые (0.95)													
174	45.54	н. о.	н. о.	н. о.	34.66	н. о.	н. о.	9.09	7.39				
175	16.25	«	«	«	42.32	11.83	«	«	3.41	«	«	3.32	10.32
Среднее	30.89				38.49	5.92			1.71			6.21	8.86

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	CaO	SrO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
СКО	20.71	0	0	0	5.42	8.37	0	0	2.41	0	0	4.08	2.07
Формула (Ca _{0.4-0.74} Cu _{0.31-0.42} Zn _{0-0.11} Mg _{0-0.07} Pb _{0-0.02})[SO ₄] _{10.03-0.09} Cl _{0.17-0.42} [CO ₃] _{10.76-0.83}													
5.2 – Кальциево-цинковый (0.48)													
176	28.8	н. о.	н. о.	н. о.	1.33	65.88	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	2.26	1.73
Формула (Zn _{0.73} Ca _{0.27})[SO ₄] _{10.07} Cl _{0.37} [CO ₃] _{10.74}													
5.3 – Свинцово-калиевый (0.48)													
177	8.14	н. о.	н. о.	1.46	1.54	4.42	56.74	н. о.	н. о.	н. о.	13.4	н. о.	14.3
Формула (K _{0.36} Pb _{0.33} Ca _{0.19} Zn _{0.07} Cu _{0.03} Fe _{0.02})Cl _{0.53} [CO ₃] _{10.55}													
5.4 – Цинково-медные (2.38)													
178	20.13	н. о.	н. о.	3.07	49.63	9.34	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	0.68	6.45	10.7
179	16.17	«	«	н. о.	62.97	н. о.	«	«	«	«	0.55	6.46	13.85
180	28.48	«	«	1.12	41.85	11.69	«	«	3.36	«	н. о.	3.29	10.21
181	н. о.	«	«	н. о.	78.25	н. о.	«	«	н. о.	«	1.14	6.57	14.04
182	20.31	«	«	3.07	49.64	9.15	«	«	«	«	0.68	6.45	10.7
Среднее	17.02			1.45	56.47	6.04			0.67		0.61	5.84	11.9
СКО	10.51	0	0	1.55	14.35	5.6	0	0	1.5	0	0.41	1.43	1.88
Формула (Cu _{0.41-0.98} Ca _{0-0.4} Zn _{0-0.11} Fe _{0-0.03} K _{0-0.02} Mg _{0-0.07})[SO ₄] _{10.03-0.08} Cl _{0.03-0.41} [CO ₃] _{10.66-0.85}													
6 – ХЛОРИДО-СУЛЬФАТЫ (1.43)													
6.1 – Кальциевые (0.95)													
183	37.21	н. о.	н. о.	1.85	н. о.	3.31	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	0.68	49.66	7.29
184	30.65	«	8.11	4.66	«	3.07	«	«	«	«	1.15	48.39	3.97
Среднее	33.93		4.06	3.26		3.19					0.92	49.03	5.63
СКО	4.64	0	5.74	1.99	0	0.17	0	0	0	0	0.33	0.9	2.35
Формула (Ca _{0.78-0.84} K _{0.03-0.07} Fe _{0.03-0.07} Ba _{0-0.07})[SO ₄] _{10.78-0.84} Cl _{0.14-0.25}													
6.2 – Калий-свинцовый (0.48)													
185	1.84	н. о.	н. о.	3.3	н. о.	н. о.	56.34	н. о.	н. о.	н. о.	6.9	29.8	1.82
Формула (Pb _{0.53} K _{0.31} Cu _{0.09} Ca _{0.07})[SO ₄] _{10.79} Cl _{0.11}													
7 – ХЛОРИДО-СУЛЬФАТО-КАРБОНАТЫ (1.43)													
7.1 – Калий-свинцово-кальциевые (1.43)													
186	27.8	н. о.	н. о.	н. о.	1.56	н. о.	35.63	н. о.	н. о.	н. о.	5.83	22.15	4
187	27.9	«	«	«	1.57	«	35.63	«	«	«	5.82	25.15	3.97
188	27.86	«	«	«	1.56	«	35.7	«	«	«	5.76	25.15	3.95
Среднее	27.85				1.56		35.65				5.8	24.15	3.97
СКО	0.05	0	0	0	0.01	0	0.04	0	0	0	0.04	1.73	0.03
Формула (Ca _{0.54-0.62} Pb _{0.21-0.3} K _{0.14-0.15} Cu _{0-0.02})[SO ₄] _{10.39-0.4} Cl _{0.11-0.14} [CO ₃] _{10.46-0.48}													
8 – ХЛОРИДО-КАРБОНАТО-СУЛЬФАТЫ (0.95)													
8.1 – Кальциевые (0.95)													
189	35.9	2.77	5.03	2.3	н. о.	9.9	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	0.73	37.71	5.66
190	40.45	н. о.	н. о.	0.71	4.05	11.02	«	«	«	«	«	41.58	2.19
Среднее	38.18	1.39	2.52	1.51	2.03	10.46					0.36	39.65	3.93
СКО	3.22	1.96	3.56	1.12	2.86	0.79	0	0	0	0	0.52	2.74	2.45
Формула (Ca _{0.74-0.79} Zn _{0.14-0.15} Fe _{0.01-0.03} Sr _{0-0.03} Ba _{0-0.03} Cu _{0-0.05} K _{0-0.02})[SO ₄] _{10.56-0.57} Cl _{0.1-0.19} [CO ₃] _{10.34-0.35}													
9 – СУЛЬФАТО-ХЛОРИДО-КАРБОНАТЫ (4.29)													
9.1 – Кальциево-медные (2.86)													
191	24.78	н. о.	н. о.	н. о.	44.33	н. о.	н. о.	8.29	22.6				
192	17.16	«	«	«	59.65	2.4	«	«	«	«	0.64	9.68	10.47
193	45.57	«	«	«	34.68	н. о.	3.26	«	«	«	н. о.	9.09	7.4
194	38.64	«	«	«	38.26	1.61	н. о.	«	«	«	1.42	13.26	6.82
195	35.54	«	«	«	42.02	н. о.	«	«	«	«	н. о.	11.89	10.55
196	33.63	«	«	«	41.15	«	4.82	«	«	«	0.45	10.18	9.77
Среднее	32.55				43.35	0.67	1.35				0.42	10.4	11.27
СКО	10.14	0	0	0	8.65	1.07	2.14	0	0	0	0.56	1.85	5.77
Формула (Cu _{0.52-0.68} Ca _{0.34-0.45} Zn _{0-0.03} Pb _{0-0.02} K _{0-0.02})[SO ₄] _{10.09-0.14} Cl _{0.16-0.27} [SO ₄] _{10.75-0.88}													
9.2 – Цинково-кальциево-медные (1.43)													

Таблица 1. Окончание

№ п/п	CaO	SrO	BaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
197	13.52	н. о.	н. о.	н. о.	34.17	26.69	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	0.42	14.78	10.42
198	13.37	«	«	1.1	33.8	26.4	«	«	«	«	0.41	14.61	10.31
199	13.37	«	«	1.1	33.79	26.4	«	«	«	«	0.42	14.61	10.31
Среднее	13.42			0.73	33.92	26.5					0.42	14.67	10.35
СКО	0.09	0	0	0.64	0.22	0.17	0	0	0	0	0.01	0.1	0.06
Формула	$(\text{Cu}_{0.42-0.59}\text{Ca}_{0.24-0.33}\text{Zn}_{0.05-0.32}\text{Fe}_{0-0.02}\text{K}_{0-0.01})[\text{SO}_4]_{0.18-0.25}\text{Cl}_{0.29-0.41}[\text{CO}_3]_{0.54-0.67}$												
10 – КАРБОНАТО-ХЛОРИДО-СУЛЬФАТЫ (1.43)													
10.1 – Кальциевые (0.95)													
200	33.14	н. о.	н. о.	3.0	н. о.	2.4	н. о.	н. о.	6.44	н. о.	1.63	47.39	6.0
201	33.48	«	«	3.03	«	2.42	«	«	н. о.	6.75	1.65	47.88	4.79
Среднее	33.31			3.02		2.41			3.22	3.38	1.64	47.64	5.4
СКО	0.24	0	0	0.02	0	0.01	0	0	4.55	4.77	0.01	0.35	0.85
Формула	$(\text{Ca}_{0.56-0.65}\text{Mg}_{0-0.23}\text{Na}_{0-0.24}\text{Fe}_{0-0.04}\text{K}_{0-0.04}\text{Zn}_{0-0.03})[\text{SO}_4]_{0.66-0.67}\text{Cl}_{0.11-0.15}[\text{CO}_3]_{0.1-0.13}$												
10.2 – Кальциево-медные (0.48)													
202	4.98	н. о.	н. о.	н. о.	42.79	3.08	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	43.57	5.58
Формула	$(\text{Cu}_{0.79}\text{Ca}_{0.15}\text{Zn}_{0.06})[\text{SO}_4]_{0.8}\text{Cl}_{0.17}[\text{CO}_3]_{0.11}$												
11 – КАРБОНАТО-ХЛОРИДЫ (1.43)													
11.1 – Натриевые (0.48)													
202	8.12	н. о.	н. о.	1.34	н. о.	6.41	н. о.	н. о.	н. о.	34.58	0.5	9.41	39.64
Формула	$(\text{Na}_{0.82}\text{Ca}_{0.1}\text{Zn}_{0.06}\text{K}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})[\text{SO}_4]_{0.09}\text{Cl}_{0.83}[\text{CO}_3]_{0.08}$												
11.2 – Свинцово-кальциевые (0.95)													
203	15.19	н. о.	н. о.	1.56	5.66	7.25	44.85	н. о.	н. о.	н. о.	5.08	н. о.	20.41
204	19.89	«	«	1.33	3.45	5.44	44.72	«	«	«	5.08	1.33	18.76
Среднее	17.54			1.45	4.56	6.35	44.79				5.07	0.67	19.59
СКО	3.32	0	0	0.16	1.56	1.28	0.09	0	0	0	0.01	0.94	1.17
Формула	$(\text{Ca}_{0.34-0.45}\text{Pb}_{0.26-0.28}\text{Zn}_{0.08-0.12}\text{K}_{0.12-0.14}\text{Fe}_{0.02-0.03}\text{Cu}_{0.05-0.09})\text{Cl}_{0.68-0.77}[\text{CO}_3]_{0.55-0.57}$												
12 – СУЛЬФАТО-ХЛОРИДЫ (1.43)													
12.1 – Цинкисто-кальциевые (0.48)													
205	19.25	н. о.	н. о.	4.61	н. о.	21.35	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	2.18	34.42	18.19
Формула	$(\text{Ca}_{0.48}\text{Zn}_{0.37}\text{Fe}_{0.08}\text{K}_{0.07})[\text{SO}_4]_{0.6}\text{Cl}_{0.73}$												
12.2 – Натриевые (0.95)													
206	8.47	н. о.	н. о.	0.84	н. о.	2.94	н. о.	н. о.	н. о.	33.3	0.8	12.0	41.62
207	8.43	«	«	0.85	«	2.95	«	«	«	33.16	0.81	11.96	41.84
Среднее	8.45			0.85		2.95				33.23	0.81	11.98	41.73
СКО	0.03	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0.1	0.01	0.03	0.15
Формула	$(\text{Na}_{0.83}\text{Ca}_{0.12}\text{Zn}_{0.03}\text{K}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})[\text{SO}_4]_{0.12}\text{Cl}_{0.92}$												
13 – СУЛЬФАТО-КАРБОНАТО-ХЛОРИДЫ (1.9)													
13.1 – Цинкисто-кальциевые (0.47)													
208	41.13	н. о.	н. о.	5.84	н. о.	8.76	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	16.97	27.3
Формула	$(\text{Ca}_{0.74}\text{Zn}_{0.19}\text{Fe}_{0.07})[\text{SO}_4]_{0.21}\text{Cl}_{0.79}[\text{CO}_3]_{0.39}$												
13.3 – Медные (0.48)													
209	17.16	н. о.	н. о.	н. о.	59.64	2.4	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	0.65	9.68	10.47
Формула	$(\text{Cu}_{0.68}\text{Ca}_{0.28}\text{Zn}_{0.03}\text{K}_{0.01})[\text{SO}_4]_{0.3}\text{Cl}_{0.74}[\text{CO}_3]_{0.32}$												

нищах, а для хлоридов Cu, Na, K колеблется в более широком диапазоне – от 1.13 Å для CuCl до 1.56–1.59 Å для хлоридов Na и K. Из приведенных данных следует, что размеры анионов в карбонатах и сульфатах Ca, Na различаются на 2–3%; в карбонат-сульфато-хлоридах цветных металлов – на 3–5%; а по сравнению с хлоридами щелочных металлов – на 30–35%. Не исключено, что именно нарастание кристаллохимических диспропорций в рассматриваемом ряду кристаллохимиче-

ских гибридов и обусловило вышеупомянутый “затухающий” тренд. Судя по радиусам анионов, изоморфизм в анионной подрешетке мог наиболее легко происходить между карбонатами и сульфатами кальция, затем более затрудненно осуществлялся между карбонатами, сульфатами кальция и хлоридами цветных металлов. А в случае карбонато-сульфато-хлоридов щелочных металлов он протекал еще медленнее в силу нарастающих кристаллохимических расхождений.

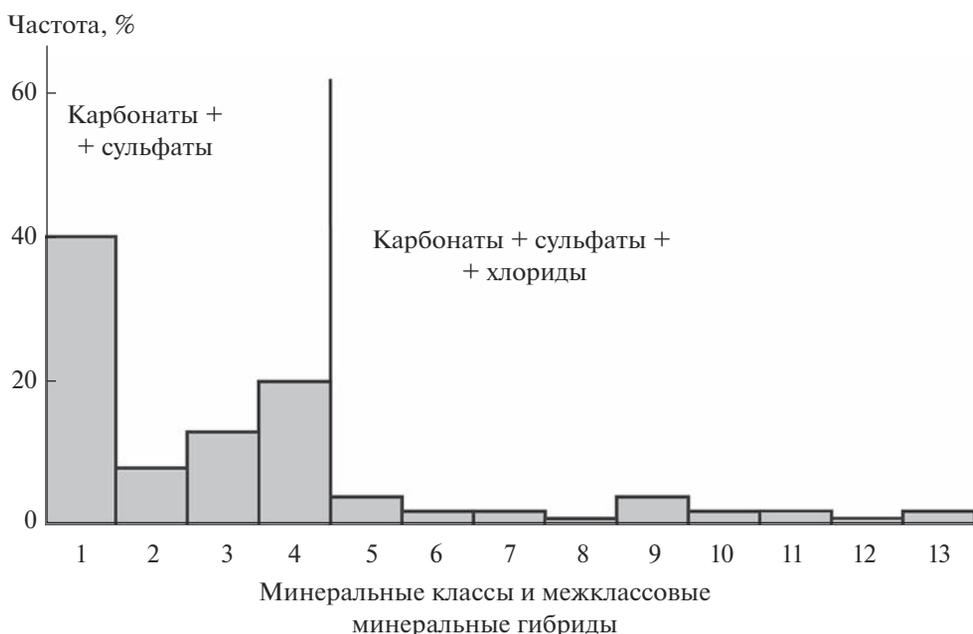


Рис. 7. Распределение минералов в составе модифицированных микроксенолитов по классам, межклассовым и межтиповым гибридам.

1 – карбонаты, 2 – сульфаты, 3 – сульфато-карбонаты, 4 – карбонато-сульфаты, 5 – хлоридо-карбонаты, 6 – хлоридо-сульфаты, 7 – хлоридо-сульфато-карбонаты, 8 – хлоридо-карбонато-сульфаты, 9 – сульфато-хлоридо-карбонаты, 10 – карбонато-хлоридо-сульфаты, 11 – карбонато-хлориды, 12 – сульфато-хлориды, 13 – сульфато-карбонато-хлориды.

Не менее сложная картина наблюдается в части распределения исследуемых минералов по дополнительным к кальцию катионам (рис. 9). Проведенный анализ выявил следующую последовательность частот встречаемости таких катионов в минералах: *карбонаты* (1) – Zn > Fe > Cu > Pb > Sr; *сульфаты* (2) – (Sr + Ba) > Pb > Cu > Zn; *сульфато-карбонаты* (3) – Cu > Fe > (Sr + Ba) > K > Zn > Pb; *карбонато-сульфаты* (4) – Pb > Cu > (Sr + Ba) > K > Zn; *хлоридо-карбонаты* (5) – Cu > Zn > K > Pb; *хлоридо-сульфаты* (6) – Pb > K; *хлоридо-сульфато-карбонаты* (7) – Pb > K; *хлоридо-карбонато-сульфаты* (8) – Zn > (Sr + Ba); *сульфато-хлоридо-карбонаты* (9) – Cu > Zn; *карбонато-хлоридо-сульфаты* (10) – Cu > Na > Zn; *карбонато-хлориды* (11) – Na > Pb > K > Zn; *сульфато-хлориды* (12) – Zn > Fe > K; *сульфато-карбонато-хлориды* (13) – Na > Cu > Zn.

Сопоставление приведенных последовательностей показывает, что в рассматриваемых соединениях со смешанными анионными радикалами (кристаллохимических гибридах) в качестве основных катионов-конкурентов выступают три группы металлов: 1) цветных – Zn, Cu, Pb; 2) крупно-ионных щелочноземельных – Sr, Ba; 3) щелочных – Na, K. В карбонатах и гибридах с преоблада-

нием карбонатной компоненты преобладают цветные металлы. В сульфатах и гибридах с преобладанием сульфатной компоненты на первое место выходят Sr и Ba, а с появлением и увеличением содержания в гибридах хлоридной компоненты среди катионов появляются щелочные металлы. Таким образом, получается, что в межклассовых и межтиповых гибридах распределение дополнительных к кальцию катионов статистически коррелируется именно с вариациями состава в анионной подрешетке, что отражает кристаллохимическую динамику последовательного превращения исходных карбонатов сначала в сульфато-карбонаты, потом в карбонато-сульфаты, а затем в межтиповые смеси кислородных солей и хлоридов.

МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ

В составе исследованных образцов выявлено множество твердых включений субмикронного (до 3 мкм) размера, явно обусловленных эндогенным процессом. Прежде всего, это относится к микрочастицам вулканического пепла со средним составом (мас. %): SiO₂ 52.23; TiO₂ 1.8; Al₂O₃ 26.03; Fe₂O₃ 4.59; MgO 2.82; CaO 4.79; K₂O 7.74. Такой состав на TAS-диаграмме соответствует трахиан-

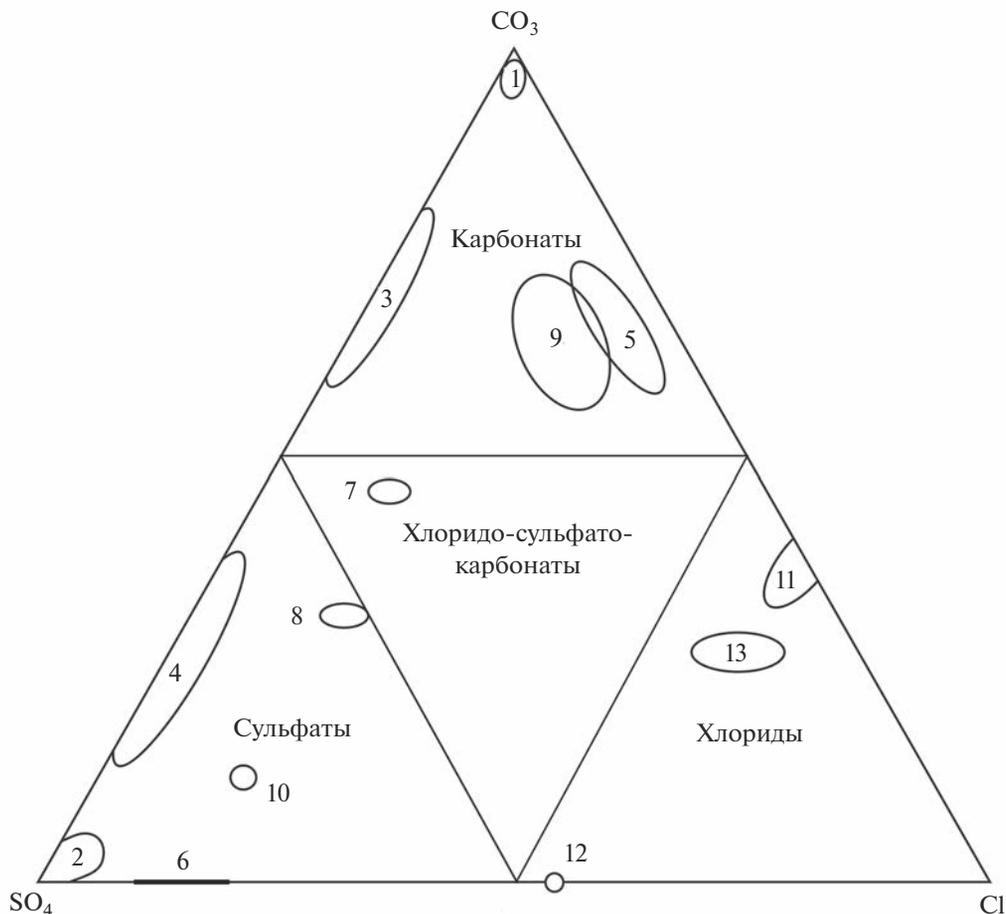


Рис. 8. Развертка тетраэдрической диаграммы анионного состава минералов в микроксенолитах.

1 – карбонаты, 2 – сульфаты, 3 – сульфато-карбонаты, 4 – карбонато-сульфаты, 5 – хлоридо-карбонаты, 6 – хлоридо-сульфаты, 7 – хлоридо-сульфато-карбонаты, 8 – хлоридо-карбонато-сульфаты, 9 – сульфато-хлоридо-карбонаты, 10 – карбонато-хлоридо-сульфаты, 11 – карбонато-хлориды, 12 – сульфато-хлориды, 13 – сульфато-карбонато-хлориды.

дезибазальтам, что, хотя и входит в пределы вариаций химического состава пепло-лавовых продуктов БТТИ, но как большая редкость [Ермаков, 1978; Братцева и др., 1984]. Присутствие в микроксенолитах вулканогенной примеси подтверждается и единичными включениями авгита.

Из самородных металлов установлен алюминий, из оксидов – рутил ($\text{Ti}_{0,99-1}\text{V}_{0-01}\text{O}_2$, перовскит $\text{Ca}_{1,01}(\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})\text{O}_3$, La-Ce-Fe-оксид состава $(\text{Fe}_{0,9-0,96}\text{La}_{0,46-0,48}\text{Ce}_{0,53-0,56}\text{Pr}_{0-0,08})_2\text{O}_3$ и магнетит $(\text{Fe}_{0,92-0,94}\text{Zn}_{0,05-0,06})(\text{Fe}_{1,96-1,98}\text{Ti}_{0,02-0,03})_2\text{O}_4$ с минимальным составом (мол. %) – магнетит 90–92, ульвит 2–3, франклинит 5–7. Хлориды в качестве микроминералов представлены необычным медисто-цинкистым котгунитом $(\text{Pb}_{0,56-0,78}\text{Zn}_{0,16-0,27}\text{Cu}_{0-0,19})\text{Cl}_2$, а кислородные соли – баритом-ангидритом,

варьирующим по составу в пределах $(\text{Ba}_{0,29-0,90}\text{Ca}_{0,04-0,65}\text{Sr}_{0-0,02}\text{Zn}_{0,04-0,09})[\text{SO}_4]$.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОИХОЖДЕНИЯ

Приведенные на генеральной диаграмме $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ данные (рис. 10) по карбонатам могут быть сгруппированы в соответствии с пятью генетическими типами горных пород и минерализаций: 1) глубинные магматиты и апомагматические метасоматиты с умеренно изотопно-легким углеродом и изотопно-легким кислородом; 2) морские карбонатолиты и образовавшиеся за их счет травертины с изотопно-тяжелым углеродом и кислородом; 3) первичные фумарольные минерализации на современных вулканах с аномально изотопно-

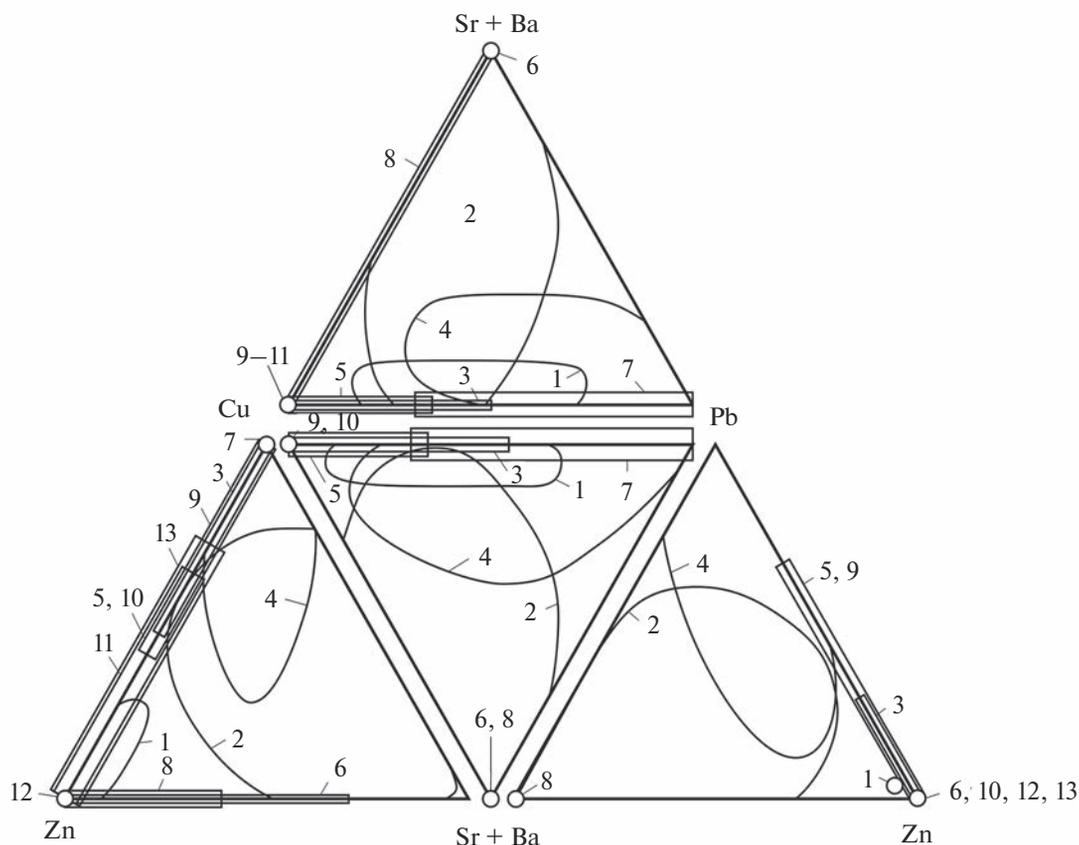


Рис. 9. Развертка тетраэдрической диаграммы катионного состава минералов в микроксенолитах.

1 – карбонаты, 2 – сульфаты, 3 – сульфато-карбонаты, 4 – карбонато-сульфаты, 5 – хлоридо-карбонаты, 6 – хлоридо-сульфаты, 7 – хлоридо-сульфато-карбонаты, 8 – хлоридо-карбонато-сульфаты, 9 – сульфато-хлоридо-карбонаты, 10 – карбонато-хлоридо-сульфаты, 11 – карбонато-хлориды, 12 – сульфато-хлориды, 13 – сульфато-карбонато-хлориды.

легким кислородом и изотопно-промежуточным кислородом; 4) лавопещерные фумарольные минерализации с изотопно-промежуточными углеродом и кислородом; 5) натечные карбонаты в карстовых пещерах с умеренно изотопно-легким углеродом и изотопно-тяжелым кислородом.

Судя по представленной изотопной диаграмме, карбонаты в исследованных микроксенолитах ($\delta^{13}\text{C} = -5.34 \pm 0.62\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = 24.09 \pm 1.05\text{‰}$) соответствуют натечным карбонатным минерализациям, возникающим за счет переотложения вещества осадочно-морских карбонатолитов. Это фундаментально подтверждает выше сделанное предположение об именно таких карбонатных породах в основании вулканической постройке как первоисточнике изученных нами микроксенолитов. В такой связи большой интерес представляют данные об изотопном составе серы в карбонато-сульфатных гибридах. Проведенные

определения показали, что значения изотопного коэффициента $\delta^{34}\text{S}$ в сульфатной компоненте исследованных кристаллохимических гибридов варьируются в интервале 1.5–2.3‰, что находится в пределах диапазона колебаний этого коэффициента в сульфатах вулканогенного происхождения Курильско-Камчатской островной дуги [Минеев и др., 1995]. Таким образом, сульфатная сера в модифицированных ксенолитах имеет эндогенное происхождение.

В рентгеноаморфных углеродных частицах, ассоциированных с микроксенолитами, значения коэффициентов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ варьируются в диапазонах соответственно -27.37 ± 2.97 и $6.74 \pm 2.48\text{‰}$ (рис. 11), тяготея к моде распределения таких значений в углеродных продуктах современного вулканизма [Силаев и др., 2015, 2019, 2022]. Это указывает на мантийно-эндогенное происхождение наложенного на микроксенолиты углеродного вещества.

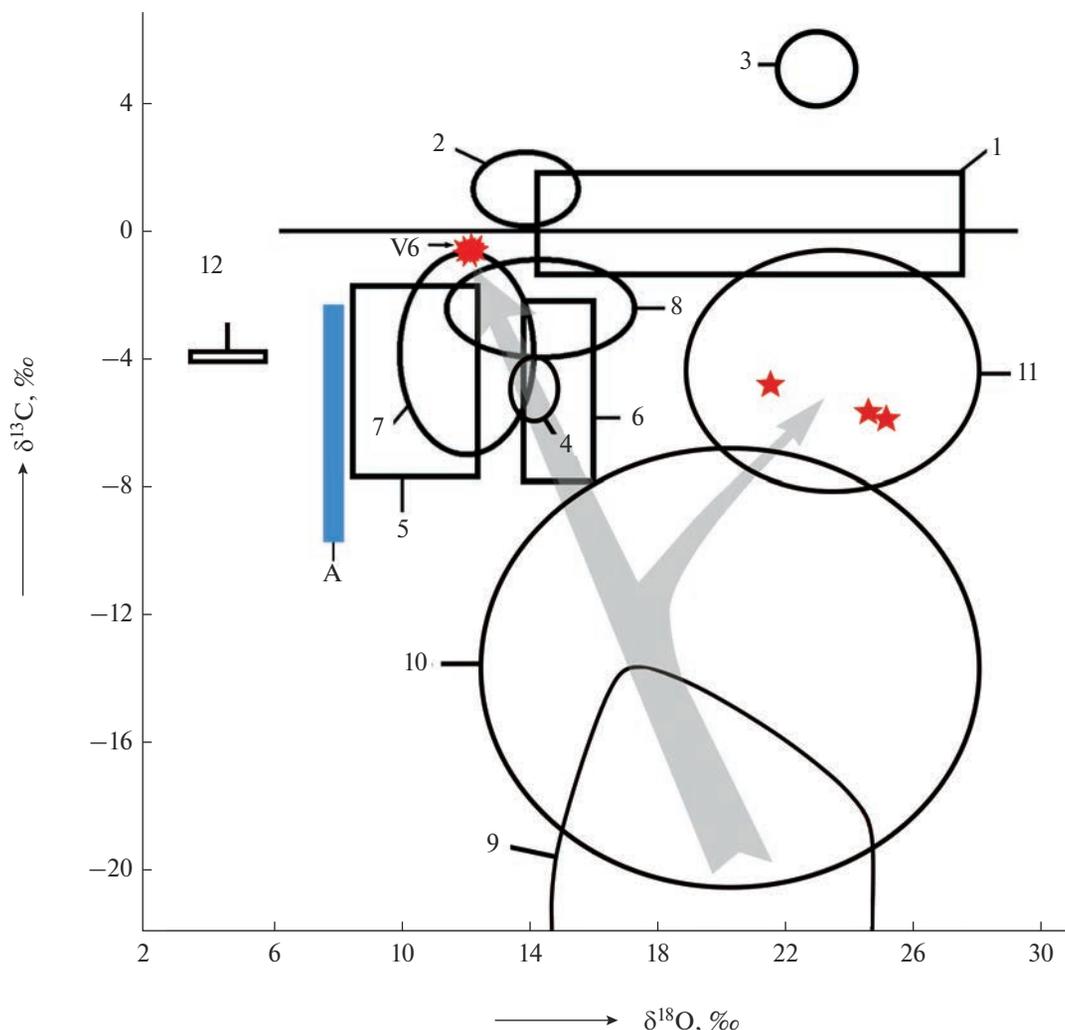


Рис. 10. Изотопно-геохимические свойства fumarольных карбонатных минерализаций на фоне важнейших геологических объектов экзогенного и эндогенного происхождения.

Поля – 1, 2 – морские карбонатолиты соответственно фанерозойского и протерозойского возраста; 3, 4 – травертины соответственно арагонитового и кальцитового составов; 5 – мантийные и плутогенные магматиты; 6 – плутогенные гидротермалиты; 7, 8 – апомагматические метасоматиты соответственно лиственитовой и березитовой формаций; 9 и точка V6 – первичные fumarольные минерализации [Хазов и др., 2019]; 10 – лавопещерные fumarольные минерализации [Хазов и др., 2019]; 11 – натечные карбонатные минерализации в карстовых пещерах [Cisneros, Caballero, 2011; Кадебская и др., 2015]; 12 – карбонатные “шары” с Камбального вулканотермального поля. А – земная атмосфера. Стрелкой показаны тренды изотопной изменчивости: I – мантийно-эндогенный, II – эндогенно-экзогенный как результат изотопного обмена с коровыми карбонатами. Красными звездами в поле 11 показан изотопный состав карбонатов в модифицированных микроксенолитах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы микроксенолиты осадочно-морских карбонатолитов в fumarолах кратерной зоны Второго конуса Северного прорыва БТТИ, подвергшиеся воздействию эксгаллятивно-пневматолитовых флюидов с образованием за счет карбонатов множества смешанных карбонато-сульфато-хлоридных соединений – межклассовых и межтиповых кристаллохимических гибридов. В ассоциации с преобразованными ксенолитами выявлено эндогенно наложенное на них углерод-

ное вещество, включая частицы металло-углеродных композитов.

Согласно полученным данным, минералы в исследованных образцах подразделяются на два класса – карбонаты, сульфаты, два межклассовых гибрида – сульфато-карбонаты и карбонато-сульфаты, и девять межтиповых гибридов – хлоридо-карбонаты, хлоридо-сульфаты, хлоридо-сульфато-карбонаты, хлоридо-карбонато-сульфаты, сульфато-хлоридо-карбонаты, карбонато-хлоридо-сульфаты, карбонато-хлориды, сульфато-хлориды, сульфато-карбонато-хлориды. Вы-

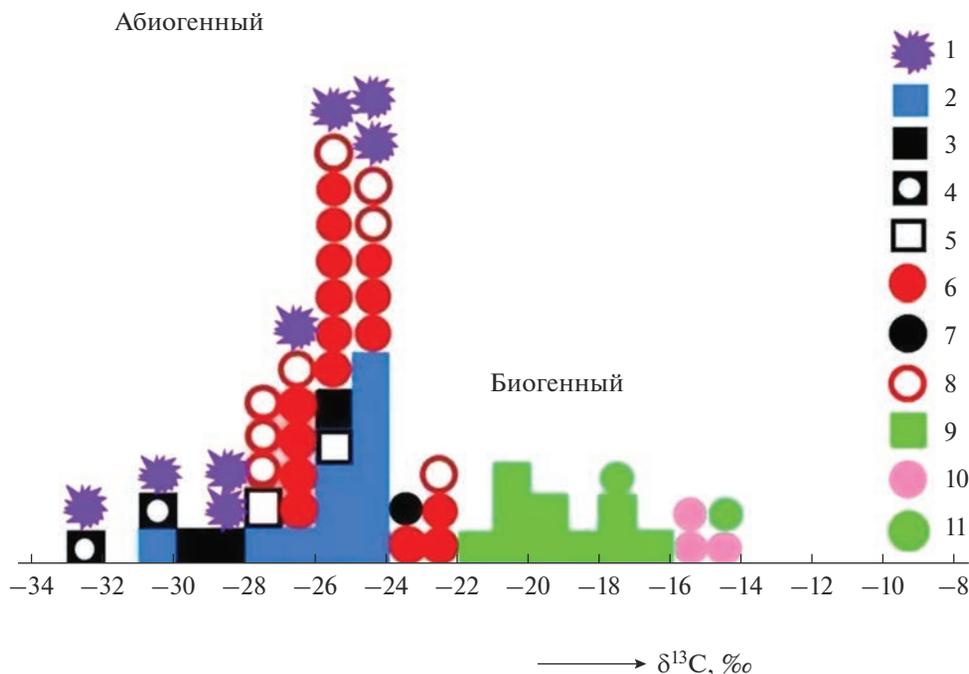


Рис. 11. Изотопный состав углерода в продуктах современного вулканизма на Камчатке и в современных микроорганизмах.

1 – частицы углеродного вещества в ассоциации с исследованными микроксенолитами; 2–8 – углеродные фазы и минералы, соответственно дисперсно-рассеянное углеродное вещество в вулканиках (2), частицы шунгитоподобного вещества (3), парафиноподобная фаза (4), частицы самородного алюминия с включениями углеродного вещества (5), алмазы (6), диуглеродные глобулы (7), карбиды (8); 9–11 – микроорганизмы [Силаев и др., 2021], соответственно бактерии (9), дрожжи (10) и хлорелла (11).

явленная картина неоднородности минерального парастерезиса трактуется нами как результат последовательного эпигенетического превращения первичных карбонатов в микроксенолитах сначала в сульфато-карбонаты, потом в карбонатосульфаты, а затем в хлоридо-карбонатосульфаты и преимущественно хлориды. Судя по отсутствию признаков фазовой гетерогенности, исследованные кристаллохимические гибриды представляют собой гомогенные твердофазные смеси карбонатов, сульфатов и хлоридов в разных пропорциях.

В составе катионной подрешетки исследованных минералов выявлены три группы дополнительных к кальцию металлов-конкурентов: 1) цветных – Zn, Cu, Pb; 2) крупно-ионных щелочноземельных – Sr, Ba; 3) щелочных – Na, K. В карбонатах и гибридах с преобладанием карбонатной компоненты преобладают цветные металлы. В сульфатах и гибридах с преобладанием сульфатной компоненты на первое место выходят Sr и Ba, а с появлением и увеличением содержания в гибридах хлоридной компоненты в них начинают обнаруживаться щелочные металлы. Таким образом, в межклассовых и межтипных гибридах распределение дополнительных к кальцию катионов статистически коррелируется с изменением состава анионной подрешетки.

В составе исследованных образцов выявлено множество разнообразных твердых включений субмикронного (до 3 мкм) размера: 1) частицы вулканического пепла, отвечающие трахиандезит-базальтам; авгита; 2) рутила ($\text{Ti}_{0.99-1}\text{V}_{0-0.01}\text{O}_2$); 3) перовскита $\text{Ca}_{1.01}(\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_3$; 4) La-Ce-Fe-оксида $(\text{Fe}_{0.9-0.96}\text{La}_{0.46-0.48}\text{Ce}_{0.53-0.56}\text{Pr}_{0-0.08})_2\text{O}_3$; 5) магнетита $(\text{Fe}_{0.92-0.94}\text{Zn}_{0.05-0.06})(\text{Fe}_{1.96-1.98}\text{Ti}_{0.02-0.03})_2\text{O}_4$ с минимальным составом (мол. %) – магнетит 90–92, ульвит 2–3, франклинит 5–7; барита-ангидрита $(\text{Ba}_{0.29-0.90}\text{Ca}_{0.04-0.65}\text{Sr}_{0-0.02}\text{Zn}_{0.04-0.09})[\text{SO}_4]$; 6) медистоцинкистого коттунита $(\text{Pb}_{0.56-0.78}\text{Zn}_{0.16-0.27}\text{Cu}_{0-0.19})\text{Cl}_2$.

Судя по положению точек на генеральной изотопной диаграмме $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ карбонаты в исследованных микроксенолитах соответствуют натечным карбонатным минерализациям в карстовых пещерах, возникающим за счет переотложения вещества осадочно-морских карбонатолитов. Это подтверждает вывод об осадочно-морских карбонатных породах как первоисточнике ксенолитов, несколько изотопно-преобразованных в процессе вулканической транспортировки. Определения изотопного состава серы в сульфатных карбонато-сульфатных минералах показали, что значения изотопного коэффициента $\delta^{34}\text{S}$ в них варьируются в интервале 1.5–2.3‰, что находится в пределах диапазона колебаний этого коэф-

фициента в сульфатах вулканогенного происхождения на Курильско-Камчатской островной дуге. Таким образом, сульфатная сера в существенно измененных ксенолитах имеет, безусловно, эндогенное происхождение.

В углеродных частицах, ассоциированных с микроксенолитами, значения коэффициентов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ варьируются в пределах соответственно -27.37 ± 2.97 и $6.74 \pm 2.48\%$, тяготея к моде распределения таких значений в продуктах современного континентального вулканизма. Это указывает на мантийно-эндогенное происхождение наложенного на микроксенолиты углеродного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Братцева О.А., Мелекесцев И.В., Флёров Г.Б. и др.* Голоценовый вулканизм Толбачинской региональной зоны шлаковых конусов // Большое трещинное Толбачинское извержение. М.: Наука, 1984. С. 197–208.
- Белов Н.В.* Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. 233 с.
- Вергасова Л.П., Карпов Г.А., Филатов С.К.* Минералогия вулканических эксгальций и измененных пород современных газо-гидротермальных систем Камчатки // История науки и техники. 2017. № 7. С. 52–65.
- Вергасова Л.П., Москалева С.В., Шаблинский А.П. и др.* Об уникальном минеральном парагенезисе вулканических газов // Материалы XXIII ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога: Вулканизм и связанные с ним процессы. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2020. С. 163–166.
- Вергасова Л.П., Серафимова Е.К., Главатских С.Ф.* Минералогия и геохимия возгонов // Большое трещинное Толбачинское извержение. М.: Наука, 1984. С. 341–372.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2012. № 5. С. 3–12.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Минералы вулканических эксгальций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // Записки ВМО. 1993. № 4. С. 68–76.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Опыт изучения вулкано-эксгальционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К., Москалева С.В., Назарова М.А., Шаблинский А.П.* Постэруптивная деятельность Третьего конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2022. № 3. С. 1–15.
- Ермаков В.А.* Петрология и происхождение базальтов региональной зоны шлаковых конусов Толбачинского дола // Петрологические исследования базитов островных дуг. М.: ИФЗ АН СССР, 1978. С. 3–68.
- Кадебская О.И., Калинина Т.А., Чайковский И.И.* Изотопия и морфология новообразованных карбонатов карбонатно-сульфатного массива Ледяная Гора // Вестник Пермского университета. Геология. 2015. Вып. 2. С. 6–16.
- Карпов Г.А., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П. и др.* Оксисульфаты меди, натрия и калия на лавовых потоках Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Вулканология и сейсмология. 2013. № 6. С. 22–30.
- Кривовичев С.В.* Структурно-минералогические обзоры (2017–2021). Апатиты, СПб.: Скифия-Принт, 2022. С. 26–33.
- Магарилл С.А., Романенко Г.В., Первухина Н.В. и др.* Оксоцентрированные поликатионные компоненты – альтернативный подход к изучению кристаллохимических особенностей структур природных и синтетических оксосолей ртуты // Журнал структурной химии. 2000. Т. 41. С. 116–126.
- Минеев С.А., Вольнец О.Н., Гриненко В.А., Бейли Дж.* Изотопный состав серы и углерода в четвертичных вулканитах и габбро-амфиболитовых включениях Камчатки // Геохимия. 1995. № 8. С. 1140–1156.
- Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В. и др.* Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 5/6. С. 822–843.
- Петрик Д.* Реальные размеры атомов в минералах и способы их оценки // Платформа материалов *Randia.ru*. 2022.
- Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минералов. Киев: Изд-во НД, 1966. 548 с.
- Силаев В.И., Вергасова Л.П., Филиппов В.Н. и др.* Индийсодержащие металлоуглеродные композиты из фумарольной минерализации Большого трещинного Толбачинского извержения // Вестник геонаук. 2021. № 6. С. 28–37.
- Силаев В.И., Добрецова И.Г., Антошкина А.И. и др.* Гидротермальные сульфидные оруденения в российском разведочном секторе Срединно-Атлантического хребта // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 25. Пермь: Пермский университет, 2022. С. 226–238.
- Силаев В.И., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н., Янулова Л.А.* Природные и синтетические иодидосульфиды – новый тип химических соединений и минералов // Геохимия. 2003. № 1. С. 98–106.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др.* Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Часть 1. Алмазы, углеродные фазы. Конденсированные органиды // Вулканология и сейсмология. 2019. № 5. С. 54–67.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Петровский В.А. и др.* Толбачинский углеродно-алмазный феномен. Проблемы некимберлитовой алмазоносности // Высокие технологии в промышленности России: Труды XX Международной научно-исследовательской конференции. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. С. 87–102.
- Силаев В.И., Кокин А.В., Павлович Н.В. и др.* Первые результаты комплексных исследований современных микроорганизмов физико-химическими и минералого-геохимическими методами // Вестник геонаук. 2021а. № 9. С. 3–33.

Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П. Типы полимеризации тетраэдров $[\text{OSi}_4]^{6+}$ в соединениях с дополнительными атомами кислорода // Докл. РАН. 1992. Т. 322. № 3. С. 536–539.

Хазов А.Ф., Вергасова Л.П., Симакова Ю.С. и др. Фумарольные карбонатные минерализации на примере БТТИ (Камчатка) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 12. С. 12–19.

Юшкин Н.П., Назарова Г.С. Конституция и фазовые трансформации природных коллоидов алюмо-железо-

сульфатно-фосфатного состава // Серия препринтов “Научные доклады”. Вып. 83. Сыктывкар: Коми ФАН СССР, 1982. 40 с.

Bikford D., Lohman D.J., Sodni N.S. et al. Cryptic species as a widow on diversity and conservation // Trends Ecol. Evol. 2007. V. 22. P. 148–155.

Cisneros de Ji, Caballero E. Carbon isotope values as paleoclimate indicators Study on stalagmite from Nerja Cave South Spain // Carbonates Evaporites. 2011. V. 26. P. 41–46.

Minerals with Mixed Anion Radicals in Fumarole-Transformed Crush Microxenolites as a New Phenomenon of Modern Volcanism

V. I. Silaev¹*, L. P. Vergasova²**, V. N. Filippov¹, I. V. Smoleva¹, S. V. Moskaleva², A. F. Khazov¹, B. A. Makeev¹, and A. P. Shablinsky³

¹Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, May Day str., 54, Syktывkar, 167982 Russia

²Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, bulvar Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia

³St. Petersburg State University, Universitetskaya emb., 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia

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

**e-mail: vip@kscnet.ru

Microxenoliths of sedimentary-marine carbonatolites in fumaroles of the crater zone of the Second Cone of the BTFE Northern Breach, which were exposed to exhalative-pneumatolytic fluids with the formation of many compounds with mixed carbonate-sulfate-chloride anionic radicals, which are considered as two interclass and nine intertype crystal chemical hybrids, are studied at the expense of carbonates. The pattern of heterogeneity of mineral parasteresis revealed in the altered microxenoliths is interpreted by us as the result of a successive epigenetic transformation of primary carbonates, first into sulfate-carbonates, then into carbonate-sulfates, and then into chloride-carbonate-sulfates and chlorides. Judging by the absence of signs of phase heterogeneity, the investigated crystal-chemical hybrids are homogeneous solid-phase mixtures of carbonates, sulfates, and chlorides in different proportions. The carbonates in microxenoliths in terms of carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -5.34 \pm 0.62\text{‰}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 24.09 \pm 1.05\text{‰}$) correspond to carbonates of sedimentary-marine limestones redeposited under conditions of volcanic transport. The isotopic composition of sulfate sulfur ($\delta^{34}\text{S} = 1.5\text{--}2\text{‰}$) varies within the range of fluctuations established for sulfates of volcanogenic origin. In carbon particles associated with microxenoliths, the isotopic compositions of carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -27.37 \pm 2.97\text{‰}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 6.74 \pm 2.48\text{‰}$) tend to be similar to the mode of distribution of such values in the products of modern continental volcanism. The identified crystal-chemical hybrids are a typomorphic feature of the fumarous-exhalative facies and are considered as a previously unknown phenomenon of modern volcanism.

Keywords: fumaroles, xenoliths, Great Tolbachik eruption, interclass and intertype crystal chemical hybrids, isotopy, origin of matter