
**ИЗМЕНЕНИЕ БАЗАЛЬТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУМАРОЛАХ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА НА ВУЛКАНЕ ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА).
ЧАСТЬ 1. ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОЛИВИНА**

© 2023 г. М. О. Булах^{1, *}, почетный член И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹, М. А. Назарова²

¹Московский государственный университет, Геологический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Статья посвящена особенностям псевдоморфизации вкрапленников оливина в базальте под действием богатого O_2 высокотемпературного газа в фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Изменение оливина состава Fo_{72-90} в условиях наземной эксгальационной системы окислительного типа включает два независимых друг от друга процесса: (1) т.н. окислительный распад (осуществляющийся при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) с образованием форстерита состава Fo_{90-100} в ассоциации с гематитом, магнезиоферритом, а также, предположительно, с “магнезиальным лайхунитом”; (2) замещение минеральными агрегатами, где в разных случаях главными компонентами выступают пироксены (энстатит, клиноэнстатит, диопсид, эгирин-авгит $(Ca_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Fe_{0.5})[Si_2O_6]$), низкоглиноземистые фтормагнезиальные слюды (янжуминит и фтортетраферрифлогопит), хондродит или кристобалит в сопровождении гематита, иногда с магнезиоферритом или теноритом. В активной фумароле Арсенатной смена главных минералов Si в псевдоморфозах по мере снижения температуры газа происходит в последовательности, в целом отражающей увеличение степени конденсации тетраэдрических кремнекислородных мотивов: оливин (форстерит) $\rightarrow$ ортопироксен (энстатит) $\rightarrow$ клинопироксены $\rightarrow$ слюды $\rightarrow$ кристобалит.

Ключевые слова: псевдоморфозы, окислительный распад оливина, газовый метасоматоз, форстерит, янжуминит, фтортетраферрифлогопит, фумарола, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S086960523030036, EDN: XFYKSR

ВВЕДЕНИЕ

Наземные вулканические эксгальационные системы уже более века привлекают пристальное внимание минералогов. Развитие в фумаролах уникальных минеральных ассоциаций, включающих как минералы, не встречающиеся в иных генетических обстановках, так и редкие химические разновидности более распространенных в природе минеральных видов (см., например: Russo, Punzo, 2004; Campostrini et al., 2011; Vergasova, Филатов, 2016; Balić-Žunić et al., 2016; Pekov et al., 2018; Пеков и др., 2020; Shchipalkina et al., 2020a, 2020b), обусловлено не только особенностями геохимии минералообразующего вулканического газа, но и нетипичными для других природных объектов физическими параметрами, реализующимися в таких системах: высокие

температуры (до 900 °С) здесь сочетаются с низким (по сути, атмосферным) давлением. Особый интерес представляют фумаролы, в возгонах которых присутствуют минералы “рудных”, в первую очередь, халькофильных элементов. Первое место по видовому разнообразию фумарольной минерализации (как “рудной”, так и в целом) занимает вулкан Толбачик на Камчатке, где в т.ч. выявлены собственные минералы многих “малых” и редких элементов — Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, Sn, As, V, Se, Tl, Mo, W и др. (Пеков и др., 2020).

Как показывает анализ многочисленных публикаций, посвященных вулканогенно-эксталяционной минерализации, наиболее изученными в фумаролах являются собственно возгоны (или сублиматы), т.е. минеральные корки, формировавшиеся в свободном пространстве (в камерах, трещинах, порах), в основном непосредственно из газовой фазы, тогда как процессам и продуктам фумарольного изменения вулканических пород уделяется очень мало внимания. По-видимому, это определяется, в первую очередь, привлекательностью для исследований минералов-сублиматов, интересных с точки зрения как кристаллохимии, так и онтогении.

Преобразование эффузивных пород в высокотемпературных (>400 °С) фумаролах (не считая фумаролы вулкана Толбачик, о которых речь пойдет далее) отчасти рассматривалось только для вулканов Кудрявый (о. Итуруп, Курильский архипелаг) (Africano et al., 2003; Ganino et al., 2019), Усу (Хоккайдо, Япония) (Africano, Bernard, 2000) и Августин (Аляска, США) (Getahun et al., 1996), однако опубликованные по этим объектам данные не дают полной и детальной минералого-петрологической картины изменения породы (главным образом в силу малого количества каменного материала).

Кроме того, важно отметить, что эксталяционные системы всех трех перечисленных вулканов относятся к т.н. восстановительному типу. В таких фумаролах главным агентом минералообразования является глубинный вулканический газ, практически не содержащий свободного кислорода и состоящий преимущественно из водяного пара с подчиненными количествами углекислого и сернистого газов, сероводорода и других кислотных компонентов. В образующихся возгонах совместно с галоидными и кислородными соединениями — сульфатами, силикатами, оксидами — находятся сульфиды и их аналоги, а также самородные элементы (Bernard, Le Guern, 1986; Korzhinsky et al., 1996; Symonds, 1993; Africano, Bernard, 2000; Africano et al., 2002, 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005). Этот тип фумарол нередко рассматривают как частный случай пневматолитовых систем (Einaudi et al., 2003; Ganino et al., 2019).

Совершенно иной тип вулканогенно-эксталяционных систем — окислительный, возникающий там, где породы вулканической постройки имеют высокую проницаемость. В этом случае первичный вулканический газ еще при высоких (близких к магматическому солидусу) температурах в значительной мере смешивается с нагретым атмосферным воздухом, в результате чего преобладающим (иногда до 99 мол. %) компонентом фумарольного газа становится смесь азота с кислородом в пропорциях, соответствующих воздушным. Минералообразование в подобных фумаролах протекает в условиях очень высокой фугитивности кислорода, так что сульфиды и подобные им соединения здесь отсутствуют, а сера в минералах находится исключительно в форме S^{6+} . Высокие, зачастую высшие степени окисления проявляет и большинство других элементов, относительно легко меняющих валентность в природе: Fe^{3+} , Se^{4+} , As^{5+} , V^{5+} , Mo^{6+} и др. (Taran et al., 2001; Пеков и др., 2020). Высокотемпературные фумаролы окислительного типа с “рудной” (Cu, V, Pb) специализацией известны, например, на вулканах Везувий в Италии (Lacroix, 1907; Zambonini, 1910; Balassone et al., 2019), Колима в Мексике (Taran et al., 2001), Изалько в Сальвадоре (Stoiber, Rose, 1974; Hughes et al., 1988). Эталонным же объектом как по видовому разнообразию, так и по степени изученности среди современных вулканогенно-эксталяционных систем данного типа можно считать вулкан Толбачик на Камчатке.

Первые исследования, посвященные изменению вулканических пород в фумаролах, на Толбачике были предприняты сразу после завершения Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (ниже – БТТИ); их результаты приведены в монографии С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983). Этими авторами для фумарольных полей Толбачинского дола были выделены три типа т.н. газовых метасоматитов (этот термин, введенный в цитированной работе, мы в дальнейшем будем использовать для обозначения минеральных агрегатов, заместивших исходную породу): фторидные (>500 °C), хлоридные (300–500 °C) и сернистые (>300 °C); все они оказались не содержащими новообразованных силикатов. В работе В.С. Каменецкого с соавторами упоминается о развитии вторичных силикатных агрегатов по андезибазальту в лавовых трубах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. В этих агрегатах установлены эссенеит, волластонит, алюмоакерманит, монтичеллит, гроссуляр и титанит (Kamenetsky et al., 2019), однако не совсем ясно, какие из этих минералов замещали магматические фазы, а какие кристаллизовались в свободном пространстве.

Наши систематические исследования в данном направлении, проведенные на многочисленных образцах из активных и потухших фумарол Толбачика, позволили выявить пять различных типов существенно силикатных газовых метасоматитов, развивающихся по базальту под действием горячего фумарольного газа и закономерно сменяющих друг друга в пространстве. О типизации и общем составе этих пород речь пойдет во второй части настоящей статьи, первая же часть посвящена продуктам и процессам изменения оливина¹, которые оказались здесь весьма разнообразными, включая ранее неизвестные.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФУМАРОЛЬНЫХ ПОЛЯХ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

Толбачик, входящий в Ключевскую группу вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки, представляет собой вулканический массив, включающий потухший стратовулкан вулкан Острый Толбачик, действующий Плоский Толбачик и региональную зону ареального вулканизма площадью 875 км², именуемую Толбачинским долом (рис. 1, а). Толбачинский дол представляет собой пологий увал, протягивающийся приблизительно на 45 км к юго-западу от кальдеры Плоского Толбачика. Свод дола, сложенный напластованиями пирокластического материала и лавовых потоков, понижается в рельефе от 3000 м (у кальдеры) до 100 м над уровнем моря. В осевой его части сосредоточено большое количество эруптивных центров в виде трещин и цепочек шлаковых конусов, формирующих отчетливо выраженную в рельефе вулканическую гряду. Начиная с 1740 г. извержения вулкана Плоский Толбачик и вулканических аппаратов Толбачинского дола отмечались в среднем раз в 30 лет. Последние извержения происходили в 1941 г., 1975–1976 гг., 2012–2013 гг. (Большое..., 1984; Толбачинское..., 2017).

Наиболее богато минерализованные активные фумаролы расположены на Главном фумарольном поле Второго шлакового конуса (в его привершинной части) Северного прорыва БТТИ (рис. 1, б). Среди них особенно выделяется фумарола Арсенатная (рис. 1, в), которая впервые была вскрыта в 2012 г. (Pekov et al., 2014) и детально изучалась в течение последнего десятилетия. Она расположена на дне трещины у западного борта протяженного грабеноподобного опускания – т.н. Микрограбена (см.: Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 2016). Относящийся к этой фумароле участок

¹ Оливин толбачинских базальтов относится к минеральному виду форстериту, однако в тех случаях, когда речь идет о магматической генерации минерала, мы в основном употребляем термин оливин (как правило, с указанием состава, используя для этого содержание форстеритового компонента Fo – Mg_2SiO_4), а собственно форстеритом называем минерал тех генераций, которые возникли при участии фумарольного газа (и всегда более магнезиальны по сравнению с этим магматическим оливином). Это позволяет, на наш взгляд, избежать некоторой путаницы. *Прим. авт.*

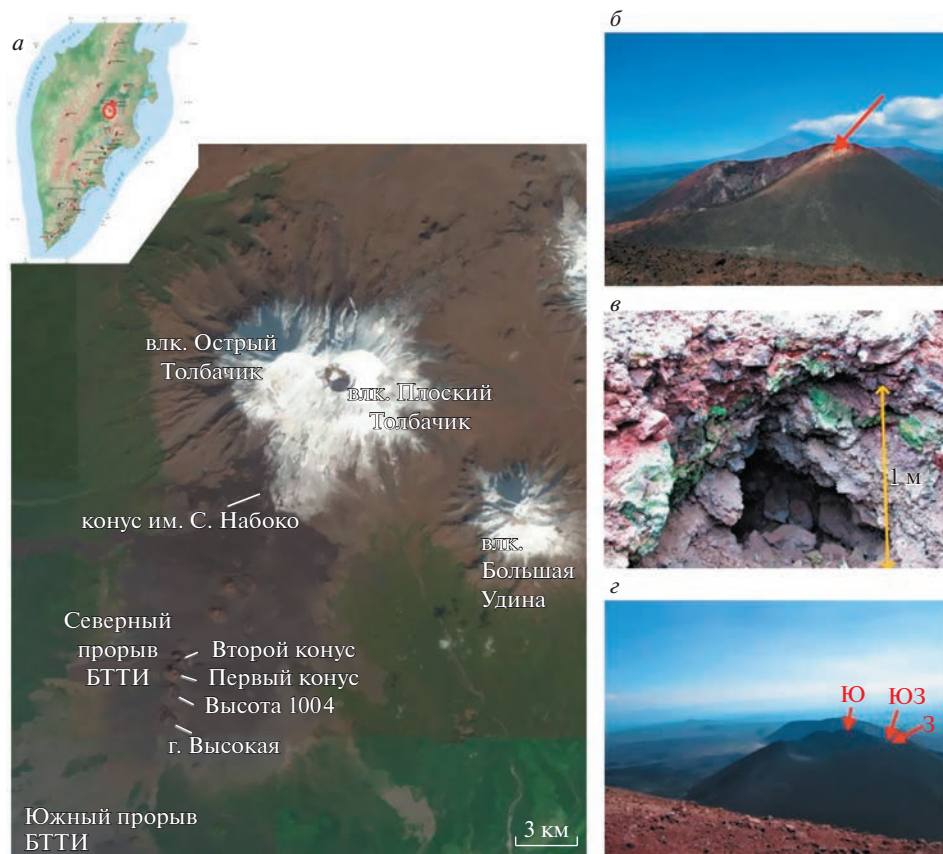


Рис. 1. Район Толбачинского вулканического комплекса (а) и его объекты: (б) Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (стрелкой показано расположение Главного фумарольного поля), (в) минерализованная полость фумаролы Арсенатной, (г) конус Высота 1004 (стрелками показано расположение палеофумарольных полей: Ю – Южное, З – Западное, ЮЗ – Юго-Западное).

Fig. 1. (a) The Tolbachik volcanic complex; (б) the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik fissure eruption 1975–1976 (arrow shows the location of the Main fumarole field); (в) mineralized cavity in the Arsenatnaya fumarole; (г) Mountain 1004 (arrows show the location of paleofumarole fields: Ю – South, З – West, ЮЗ – Southwest).

имеет длину около 15 м при ширине 1–1.5 м в южной части и 3–4 м – в северной. Эксгалиационная минерализация развита в системе полостей между вулканическими бомбами и кусками вулканического шлака на глубине от ~0.3 до 4 м от дневной поверхности (Rekov et al., 2018). В целом, в вертикальном разрезе фумаролы прослеживается достаточно отчетливая вертикальная зональность инкрустаций, выраженная сменой одних минеральных ассоциаций другими, в соответствии с чем в области развития высокотемпературной минерализации выделены (снизу вверх) ангидритовая зона, зона арсенатов группы аллюодита, полиминеральная зона и зона медных сульфатов (см.: Rekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020a).

Кроме Арсенатной, на Втором конусе Северного прорыва БТТИ находится еще ряд активных сегодня фумарол: Ядовитая, действующая с 1975 г. (Вергасова, Филатов, 2016), Главная Теноритовая, Пятно и другие.

Температура во вскрытых фумарольных полостях, по данным замеров, выполненных в период 2012–2022 гг. нашей исследовательской группой с помощью хромель-алюмелевой термопары, варьирует от 30–40 (в верхних частях разреза) до 500 °С, а в первые годы по завершении эруптивного процесса Северного прорыва БТТИ температура, зафиксированная в некоторых фумаролах Второго конуса, достигала 700 °С (Меняйлов и др., 1980). Фумарольный газ, по данным той же работы, уже в 1976–1977 гг. на 94–97 мол. % состоял преимущественно из N_2 и O_2 в пропорциях, близких к атмосферным; на долю водяного пара приходилось 2–4 мол. %, остальное (до 2 мол. %) — главным образом на CO_2 , HCl , HF и SO_2 в переменных соотношениях. Постепенно содержание воды и кислотных компонентов снизилось, и к началу 2010-х гг. газ содержал уже около 99 мол. % атмосферного воздуха (Zelenski et al., 2011).

Фумарольная деятельность в настоящее время проявлена также на Первом конусе Северного прорыва БТТИ, где температура газовых выходов варьирует, по данным наших замеров, от 50 до 350 °С, и на конусе им. С.И. Набоко, сформировавшемся при Трещинном Толбачинском извержении 2012–2013 гг. (там температура на поверхности фумарольных площадок достигает 250 °С). Отметим, что эти объекты существенно более бедны в минералогическом отношении по сравнению с Главным фумарольным полем Второго конуса Северного прорыва БТТИ.

Среди палеофумарольных объектов Толбачинского дола наибольший интерес с точки зрения минералогии представляют древние фумарольные поля конуса Высота 1004 (или Гора 1004), где выявлены собственные минералы Cu , Pb , Mo , Se , As , V и ряд эксталяционных силикатов и оксидов с Mg , Fe , Al , Ca , Na , K (Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994; Shchipalkina et al., 2020a, 2020b; наши данные). Конус Высота 1004 сформировался 1.5–2 тыс. лет назад (Большое..., 1984); к тому же периоду явно относятся и проявления на этом моногенном вулкане фумарольной деятельности, следы которой сохранились на кромке двойного кратера в пределах трех участков, названных соответственно расположению Южным, Западным и Юго-Западным палеофумарольными полями (рис. 1, з). Общие сведения о них приводятся в работах (Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Коллекция, на материале которой изучены продукты и реконструированы процессы изменения базальта в фумаролах, включает 160 образцов переработанного газом базальтового шлака с Главного фумарольного поля Второго конуса Северного прорыва БТТИ (большая часть которых отобрана из разных зон фумаролы Арсенатной), 55 образцов с палеофумарольных полей конуса Высота 1004, и по восемь образцов с фумарольных площадок Первого конуса Северного прорыва БТТИ и с конуса им. С.И. Набоко.

Данные по химическому составу минералов, а также РЭМ-изображения в отраженных электронах получены в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6480LV и Superprobe JXA-8230, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами. Количественные анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА; диаметр зонда — около 3 мкм. Химические составы газовых метасоматитов определены с помощью пучка, расфокусированного до площадки 25×25 мкм. Использовались следующие стандарты: K — микроклин, Na — альбит, Rb — $Rb_2Nb_4O_{11}$, Cs — $Cs_2Nb_4O_{11}$, Mg — диопсид, Ca — $CaSiO_3$, Fe — FeS_2 , Mn — $MnTiO_3$, Cu — Cu , Zn — ZnS , Cd — CdS и Cd , Al — жадеит, S — $SrSO_4$, Cr — Cr_2O_3 , Si — анортит/диопсид, Ti — TiO_2 , Sn — SnO_2 , Sb — Sb_2S_3 , Zr — Zr , P — $KTiOPO_4$, V — V , As — $GaAs$, Mo — повеллит, W — шеелит, F — флюорит, Cl — галит. Ввиду высокоокислительной обстановки минералообразования в анализах минералов из фумарольных инкrustаций для эле-

ментов с переменной валентностью при расчете формул принимались следующие формы: Fe^{3+} , As^{5+} , V^{5+} , Sb^{5+} , S^{6+} . Для марганца принята форма Mn^{2+} , в соответствии с данными работы (Turchkova et al., 2017). Железо в анализах магматического оливина и вулканического стекла, не подвергшихся воздействию фумарольного газа, рассчитано как двухвалентное; для пироксенов отношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ при расчете эмпирических формул катионным методом вычислялось по балансу зарядов при фиксированном количестве кислорода, равном шести атомам на формулу.

Для более точной диагностики некоторых минералов, определения полиморфных модификаций и выявления составляющих в тонких сростках использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС или рамановская). Съемка спектров КРС осуществлялась на спектрометре EnSpectr R532 (Россия) на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ. Длина волны лазерного излучения — 532 нм, мощность лазерного пучка на выходе — 12–15 мВт. Диаметр фокального пучка составлял 5–10 мкм. Режим накопления сигнала выбирался в зависимости от исследуемого минерала.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСХОДНЫХ БАЗАЛЬТОВ

Продукты извержений Плоского Толбачика и шлаковых конусов Толбачинского дола представлены базальтами нескольких петрологических разновидностей, среди которых принято выделять два главных, наиболее распространенных типа: магнезиальные базальты умеренной щелочности (тип I) и субщелочные глиноземистые базальты (тип III). Менее распространены их переходные разновидности: магнезиальные промежуточные (тип II) и глиноземистые промежуточные (тип IV) базальты (Волынец и др., 1976, 1978; Большое..., 1984). Петрологические характеристики этих пород в общих чертах рассмотрены в цитированных публикациях; здесь же приведем только данные, полученные нами для образцов, отобранных непосредственно в пределах фумарольных полей.

Вулканические бомбы и обломки шлака, между которыми находятся фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТТИ, представлены преимущественно афировыми базальтами различной степени пористости. Основная масса породы состоит главным образом из стекла, микролитов основного плагиоклаза, пироксена ряда диопсид-авгит и оливина, а ее структура варьирует от интерсертальной до гиалопилитовой, реже гиалиновой.

Стекловатая матрица нередко девитрифицирована, но иногда сохраняется “свежей” — изотропной при оптических наблюдениях. Некоторые ее анализы приведены в табл. 1. В ряде проанализированных образцов стекла установлено нетипично высокое для базальтов содержание K_2O — до 8 мас. %. Весьма часто электронно-зондовым анализом фиксируется CuO в количестве почти до 4 мас. %. Согласно данным из работы (Миронов, Портнягин, 2018), вулканические стекла базальтов БТТИ существенно обогащены медью (иногда до 300 г/т Cu), но отмеченные в наших образцах значения все же слишком велики. Скорее всего, высокие концентрации меди и калия связаны с некими начальными изменениями стекловатой матрицы, вызванными воздействием на породу фумарольного газа. В наиболее глубоких фумарольных камерах (глубже 2–2.5 м от дневной поверхности) стекловатая масса базальта почти вся раскристаллизована в тонкие сростания пироксена и плагиоклаза.

Среди микролитов преобладает плагиоклаз, который в полированных срезах породы наблюдается в виде сильно вытянутых в сечении кристаллов длиной <0.1 мм (редко до 0.2 мм); его содержание в основной массе меняется от 30 до 60 об. %. Количество анортитового компонента $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в нем варьирует от 60 до 72%, преобладающая же часть микролитов относится к лабрадору состава An_{65-69} (табл. 2, ан. 1–6). Химические примеси, выявленные электронно-зондовым методом, представлены калием

Таблица 1. Химический состав (мас. %) вулканического стекла из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–7) и конуса Высота 1004 (8–10) (Толбачинский дол, Камчатка)
Table 1. Chemical composition (wt %) of volcanic glass from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–7) and the Mountain 1004 (8–10) (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ O	1.23	0.50	1.08	0.45	2.85	2.20	2.46	3.77	3.17	2.69
K ₂ O	7.84	7.00	7.93	5.75	3.04	3.05	0.92	0.65	1.60	0.51
CaO	4.56	5.14	1.3	5.17	7.41	7.48	5.29	9.80	8.53	8.42
MgO	3.45	3.41	5.37	3.34	3.66	4.80	3.83	5.47	4.57	4.90
FeO	8.99	10.47	10.64	11.14	11.18	11.72	13.19	11.73	11.92	12.75
MnO	0.15	0.16	0.24		0.27	0.25	0.21	0.16	0.22	0.24
CuO	0.27	1.33	3.77	0.71			0.93			0.99
Al ₂ O ₃	15.21	14.86	16.00	15.36	15.74	14.74	15.48	14.97	15.02	15.33
SiO ₂	54.40	54.03	50.54	54.6	52.50	52.49	54.14	51.47	51.39	53.25
TiO ₂	2.20	2.03	1.63	2.29	2.31	1.96	2.24	1.56	1.89	1.81
P ₂ O ₅	0.96	0.94	0.46	0.87	0.82		0.83	0.40	0.50	0.51
Сумма	99.26	99.87	98.96	99.68	99.78	98.69	99.52	99.98	98.81	101.40

Примечание. Здесь и далее в таблицах пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения.

(0.2–0.9 мас. % K₂O = 0.01–0.06 атома на формулу, ниже – а.ф. К), железом (обычно не выше 1.4 мас. % Fe₂O₃ = 0.05 а.ф. Fe³⁺), иногда титаном (не выше 0.2 мас. % TiO₂ = 0.01 а.ф. Ti).

Количество пироксена ряда диопсид–авгит в породе меняется в пределах 15–40 об. %. Его микролиты имеют величину до 0.03 мм, субфенокристаллы – 0.2–1.0 мм; те и другие представлены субидiomорфными или идиоморфными зернами. Рассчитанное (см. выше) содержание FeO в пироксене составляет 3.8–8.2 мас. % (0.11–0.26 а.ф. Fe²⁺), Fe₂O₃ – 0.0–5.0 мас. % (до 0.14 а.ф. Fe³⁺) (табл. 3, ан. 1–6). Концентрация Na₂O составляет не более 0.4 мас. % (до 0.03 а.ф. Na). Присутствуют примеси марганца, хрома (не более 0.01 а.ф. каждого) и титана (до 0.05 а.ф.). Судя по данным расчета формул, в тетраэдрическую позицию входит Al в количестве до 0.24 а.ф.; в октаэдрической позиции его содержание не превышает 0.04 а.ф.

Оливин наблюдается в виде микролитов размером 0.01–0.03 мм (изредка крупнее) состава Fo_{76–82}, а также ксеноморфных или идиоморфных субфенокристаллов до 0.7 мм состава Fo_{80–87}. Общее объемное содержание оливина в базальте составляет 3–10%. Для него характерны небольшие (обычно 0.2–0.3 мас. %) примеси CaO, MnO, иногда NiO (табл. 4, ан. 1–5).

Акцессорные минералы представлены магнетитом (в т.ч. титаномангнетитом) и хромшпинелидами ряда хромит–магнезиохромит.

Сравнение наших данных со сведениями из цитированных выше работ показывает, что базальт, заключающий полости с эксгаляционной минерализацией на Главном фумарольном поле Второго конуса Северного прорыва БТТИ, соответствует преимущественно субщелочному глиноземистому, а также промежуточным глиноземистому и магнезиальному типам. В нижних горизонтах фумаролы Арсенатной базальт достаточно богат пироксеном ряда диопсид–авгит, тогда как верхние горизонты (до глубины примерно 1.5 м от дневной поверхности) сложены в основном существенно оливин-плагиоклазовыми базальтами с весьма малой долей клинопироксена. По-види-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) плагиоклаза (лабрадора) из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–6) и конуса Высота 1004 (7–9) (Толбачинский дол, Камчатка)
Table 2. Chemical composition (wt %) of plagioclase (labradorite) from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–6) and the Mountain 1004 (7–9) (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na ₂ O	4.05	4.13	3.78	3.82	3.51	3.21	3.83	3.91	3.41
K ₂ O	0.79	0.62	0.42	0.15	0.36	0.24	0.91		0.32
CaO	11.49	12.07	12.66	13.05	12.85	14.01	12.22	12.55	13.20
Al ₂ O ₃	27.39	29.03	29.17	29.95	28.90	30.97	29.66	29.91	29.31
Fe ₂ O ₃	2.11	0.88	1.21	1.17	1.37	1.01	1.44	1.13	1.16
SiO ₂	53.91	52.04	51.22	50.12	51.94	51.50	51.98	51.59	50.49
TiO ₂	0.10			0.16	0.14			0.06	0.11
Сумма	99.83	98.77	98.46	98.42	99.06	100.94	100.04	99.15	98.00
Формула в расчете на 8 атомов О									
Na	0.36	0.37	0.34	0.34	0.31	0.28	0.34	0.35	0.31
K	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	0.05		0.02
Ca	0.56	0.60	0.63	0.65	0.63	0.68	0.60	0.62	0.66
ΣА	0.97	1.01	0.99	1.00	0.96	0.97	0.99	0.97	0.99
Al	1.47	1.58	1.59	1.64	1.56	1.65	1.59	1.61	1.61
Fe ³⁺	0.07	0.03	0.04	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04
Si	2.46	2.40	2.37	2.32	2.39	2.33	2.37	2.36	2.35
Ti	0.00			0.01	0.00				0.01
ΣТ	4.00	4.01	4.00	4.01	4.00	4.01	4.01	4.01	4.00
An	61	62	65	66	68	70	60	64	68

Примечание. ΣА = Na + K + Ca, ΣТ = Si + Al + Fe + Ti, An – содержание минала анортита Ca[Si₂Al₂O₈].

тому, такой переход отражает смену магнезиальных базальтов на глиноземистые к концу извержения Второго конуса, что описано в монографии (Большое..., 1984).

Поверхность конуса Высота 1004 в пределах древних фумарольных полей сложена бомбами, шлаком и пеплом, состоящими из субафирного базальта, заключающего единичные фенокристаллы (величиной 1–3 мм) оливина состава Fo_{71–89} (табл. 6) и, реже, пироксена; этими же минералами представлены и субфенокристаллы размером 0.2–1 мм. Основная масса базальта сложена стеклом (10–60 об. % в породе), микролитами пироксена ряда диопсид–авгит (35–50 об. %) и лабрадора (20–50 об. %) с подчиненным количеством микролитов оливина и железистого энстатита (бронзита) (<15 об. %). Химический состав стекла, лабрадора и пироксена приведен в табл. 1–3. Согласно сведениям из монографии (Большое..., 1984), эта порода соответствует магнезиальному базальту умеренной щелочности.

В образцах с Первого конуса Северного прорыва БТТИ базальт тоже тяготеет к магнезиальному (I) типу; отдельно его характеристику мы не будем здесь приводить.

Вулканическая порода с поверхности конуса им. С.И. Набоко представлена высокоглиноземистыми андезибазальтами (Добрецов и др., 2016). Основная масса породы в изученных образцах имеет гиалиновую или гиалопилитовую микроструктуру и состоит из стекла (более 45% в объеме породы), микролитов плагиоклаза (30–50 об. %) и оливина (5–10 об. %), а также акцессорного титаномagnetита. Плагиоклаз содержит 48–60 мол. % анортитового компонента и относится в основном к лабрадору, пограничному с андезитом. Оливин микролитов имеет состав Fo_{67–70}; здесь его особенностью является присутствие примеси фосфора в количестве около 0.3 мас. % P₂O₅ = 0.01 а.ф. Р.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) пироксенов ряда диопсид–авгит из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–6) и конуса Высота 1004 (7–10) (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 3. Chemical composition (wt %) of pyroxenes of the diopside–augite series from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–6) and the Mountain 1004 (7–10) (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	8	10
Na ₂ O			0.30	0.34	0.33	0.37	0.11	0.20	0.37	0.23
MgO	17.67	17.23	16.16	14.64	14.08	13.70	17.55	16.88	15.08	15.18
CaO	21.96	20.86	18.56	18.14	18.65	18.22	19.90	19.25	19.72	20.66
MnO	0.20		0.29	0.29	0.32	0.27	0.22	0.22	0.23	0.17
FeO	3.76	5.53	7.93	8.21	7.50	7.14	6.22	7.97	6.53	6.29
Al ₂ O ₃	1.53	2.09	3.12	4.70	4.62	6.23	2.24	3.05	4.51	4.64
Cr ₂ O ₃	0.45	0.43				0.17	0.88		0.14	
Fe ₂ O ₃	1.03	0.65		3.72	4.96	4.10			1.00	1.01
SiO ₂	53.00	52.36	51.22	48.45	47.51	46.15	52.10	51.41	49.95	50.23
TiO ₂	0.27	0.39	1.16	1.72	1.69	1.89	0.53	0.76	1.12	1.13
Сумма	99.88	99.54	98.75	100.21	99.66	98.24	99.75	99.70	98.65	99.54
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4										
Na			0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02
Ca	0.86	0.82	0.74	0.73	0.50	0.74	0.78	0.76	0.79	0.82
Mg	0.96	0.95	0.90	0.82	0.79	0.78	0.96	0.93	0.84	0.84
Mn	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ²⁺	0.11	0.17	0.25	0.26	0.24	0.23	0.19	0.24	0.20	0.19
Al	0.01	0.02	0.05	0.02		0.04	0.01	0.03	0.07	0.06
Cr ³⁺	0.01	0.01				0.01	0.03			
Fe ³⁺	0.03	0.02		0.11	0.14	0.12			0.03	0.03
Ti	0.01	0.01	0.03	0.05	0.05	0.05	0.01	0.02	0.03	0.03
ΣM	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Si	1.94	1.93	1.91	1.81	1.79	1.76	1.91	1.90	1.87	1.86
Al	0.06	0.07	0.09	0.19	0.21	0.24	0.09	0.10	0.13	0.14
ΣT	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. $\Sigma M = Na + Ca + Mg + Mn + Fe + {}^MAl + Cr + Ti$, $\Sigma T = Si + {}^TAl$.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА МАГМАТИЧЕСКОГО ОЛИВИНА

В базальте (базальтовом шлаке), слагающем стенки фумарольных камер Второго конуса Северного прорыва БТТИ, оливково-зеленые кристаллы первичного магматического оливина состава Fo_{76–87} достаточно редки: они встречаются преимущественно среди целостной, не нарушенной трещинами матрицы и не выходят на поверхность пор. Большая же часть кристаллов (зерен) оливина в породе окрашена в вишнево-красный цвет, обусловленный начальными изменениями в этом минерале.

Изучение красного оливина из базальтов, вмещающих толбачинские фумаролы, методом сканирующей электронной микроскопии позволило выделить два типа таких изменений. Первый тип наблюдается в кристаллах, отобранных из базальта верхних минерализованных горизонтов фумарольных камер (до глубины 1.5–2 м). Преобразование первичного оливина состава Fo_{76–87} в этом случае выражено в появлении в пре-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) неизмененного магматического оливина (1–5), участков с вторичным ламеллярным строением (анализы “площадкой” 10×10 мкм) (6–8) и новообразованного форстерита в красных кристаллах с лайхунитоподобными ламеллями (9–11) и оксидными “хлопьями” (12–15) из базальта, вмещающего фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТГИ (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 4. Chemical composition (wt %) of unaltered magmatic olivine (1–5), sites with a secondary lamellar structure (6–8) and newly formed forsterite in red crystals with laihunite-like lamellae (9–11) and oxide “flakes” (12–15) from basalt hosting the fumarole chambers of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	0.29	0.24		0.31	0.21		0.22	0.22	0.27	0.21	0.21	0.06	0.19	0.13	0.12
MgO	38.51	42.75	44.31	45.48	47.20	41.61	43.39	45.62	49.15	51.43	52.35	54.52	55.54	55.67	55.23
MnO	0.31	0.25	0.48	0.44	0.22		0.20	0.27	0.62	0.28	0.32	0.21	0.45	0.33	0.94
FeO	21.39	16.54	15.36	13.37	12.66	17.66	12.75	12.06	7.91	6.98	5.60	3.08	0.69	0.62	0.94
NiO		0.23						0.21	0.28	0.32	0.28		0.22	0.31	0.27
CuO							2.42	0.11				0.57	0.39		0.33
SiO ₂	39.02	39.32	39.29	39.30	40.68	39.57	39.83	40.29	41.25	40.69	41.54	41.78	41.12	41.48	42.03
Сумма	99.52	99.33	99.44	98.90	100.97	98.84	98.80	98.78	99.49	99.91	100.29	100.22	98.60	98.54	99.86
Формула в расчете на 4 атома О															
Ca	0.01	0.01		0.01	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg	1.49	1.63	1.67	1.71	1.73	1.59	1.65	1.71	1.79	1.86	1.87	1.93	1.99	1.99	1.95
Mn ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02
Fe ²⁺	0.46	0.35	0.33	0.28	0.26	0.38	0.27	0.25	0.16	0.14	0.11	0.06	0.01	0.01	0.02
Ni		0.00						0.00	0.01	0.01	0.01			0.01	0.01
Cu ²⁺							0.05	0.00				0.01	0.01		0.01
ΣM	1.97	2.00	2.01	2.01	2.01	1.97	1.98	1.98	1.98	2.03	2.01	2.00	2.03	2.02	2.01
Si	1.01	1.00	1.00	0.99	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00
Mg#	0.76	0.82	0.84	0.85	0.87	0.81	0.86	0.87	0.92	0.93	0.94	0.97	0.99	0.99	0.99

Примечание. $\Sigma M = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Ni} + \text{Cu}$; $\text{Mg\#} = \text{Mg} : (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$.

делах отдельных участков или во всем объеме кристалла достаточно равномерно распределенных тончайших ламеллей, которые в отраженных электронах выглядят существенно ярче по сравнению с вмещающим их минералом (рис. 2, а, б). Электронно-зондовый анализ участков с ламеллярной структурой, выполненный с помощью расфокусированного пучка, показывает те же самые соотношения железа, магния и остальных компонентов, что и в неизмененном оливине (табл. 4, ан. 6–8), на основании чего можно сделать вывод, что эти ламелли возникли в результате явлений распада. Отметим сразу, что в участках базальта с интенсивно выраженными метасоматическими изменениями в химическом составе подобных неоднородных участков появляется медь; обычно ее количество составляет <0.5 мас. % CuO, но иногда достигает 2.5 мас. % (табл. 4, ан. 7). Обогащенные железом участки нередко концентрируются вдоль трещин или других дефектов в кристаллах, образуя в срезе вытянутые “пятна” до 25 мкм при ширине обычно <5 мкм (рис. 2, в). В отраженных электронах они выглядят весьма однородными и заметно отличаются по контрасту от гематита, который часто находится рядом, заполняя тонкие трещины. Химический состав этой “железной фазы” достаточно постоянен (табл. 5, ан. 1–6); ее эмпирическая формула, рассчитанная на 4 атома кислорода (как для оливина), хорошо соответствует по стехиометрии “магнезиальному лайхуниту” $(\square_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{1.0})_{\Sigma 2}[\text{Si}_{1.0}\text{O}_4]$, где $\square$ – вакансия (см.:

Таблица 5. Химический состав (мас. %) лайхунитоподобной фазы, ассоциирующей с форстеритом Fo_{90–94} (1–5), и неоднородных хлопьевидных обособлений среди форстерита Fo_{97–99} (6–11) в кристаллах измененного магматического оливина из базальта, вмещающего фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТТИ (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 5. Chemical composition (wt %) of the laihunite-like phase associated with forsterite Fo_{90–94} (1–5), and inhomogeneous flake-like aggregates among forsterite Fo_{97–99} (6–11) in crystals of altered magmatic olivine from basalt hosting the fumarole chambers of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
CaO	0.47	0.40	0.30	0.43	0.27	0.27	0.43	0.29	0.54	0.55
MgO	11.62	10.52	12.05	12.45	15.17	35.65	27.51	29.16	23.42	24.66
MnO						0.35	0.32	0.66	0.36	0.31
CuO			0.79			0.45	0.39			
Al ₂ O ₃								0.14	0.13	0.15
Fe ₂ O ₃	49.17	49.78	47.06	49.05	44.98	23.93	34.63	30.88	38.09	36.37
SiO ₂	37.02	39.27	37.84	36.48	37.74	39.07	38.30	38.77	38.13	37.48
TiO ₂						0.28	0.14			
Сумма	98.28	99.96	98.04	98.41	98.16	100.00	101.75	99.89	100.67	99.52
Формула в расчете на 4 атома O*										
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Mg	0.47	0.42	0.49	0.50	0.61	1.33	1.04	1.11	0.90	0.96
Mn ²⁺						0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu ²⁺			0.02			0.01	0.01			
Al								0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	1.00	0.99	0.96	1.00	0.91	0.45	0.66	0.59	0.74	0.71
Ti						0.01	0.00			
ΣM	1.48	1.42	1.48	1.50	1.53	1.82	1.73	1.72	1.66	1.69
Si	1.00	1.04	1.02	0.99	1.01	0.98	0.97	0.99	0.98	0.97

Примечание. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Все железо рассчитано как Fe³⁺ в связи с высокоокислительными условиями минералообразования. * Анализы неоднородных хлопьевидных обособлений пересчитаны на формульные коэффициенты условно, для удобства сравнения. ΣM = Ca + Mg + Mn + Al + Fe + Cu + Ti.

Laihunite..., 1982; Tamada et al., 1983; Iishi et al., 1989), хотя, конечно, при электронно-зондовых анализах столь тонких выделений вполне возможен захват пучком вещества окружающей матрицы. Эта матрица фазово однородная и состоит из форстерита состава Fo_{90–94} (табл. 4, ан. 9–11), т.е. более магниального по сравнению с первичным магматическим. В КР-спектрах участков, богатых такими ламеллями, отчетливо проявлены лишь полосы форстерита 821, 853, 916, 962 см⁻¹, соответствующие валентным симметричным (ν₁) и асимметричным (ν₃) колебаниям связей в кремнекислородных тетраэдрах этого минерала (см.: Kolesov, Geiger, 2004; McKeown et al., 2010), а также малоинтенсивные компоненты спектра гематита 294, 410 и 1320 см⁻¹ (см.: Hanesch, 2009), которые сопровождаются достаточно высоким общим фоном.

Изменения оливина, соответствующие второму типу, проявлены только в наиболее глубоких зонах фумаролы Арсенатной – не менее 1.5–2 м от дневной поверхности. Основной объем кристаллов здесь почти всегда сложен практически безжелезистым форстеритом Fo_{97–99}, иногда содержащим до 0.01 а.ф. Cu (табл. 4, ан. 12–15). Обогащенные железом участки формируют отчетливые “хлопы”, “перья” площадью до 30–

Таблица 6. Химический состав (мас. %) неизмененного магматического оливина (1–3), новообразованного форстерита (4–7) и лайхунитоподобной фазы (8–9) в красных фенокристаллах из базальтов с поверхности палеофумарольных полей конуса Высота 1004 (Толбачинский дол, Камчатка)

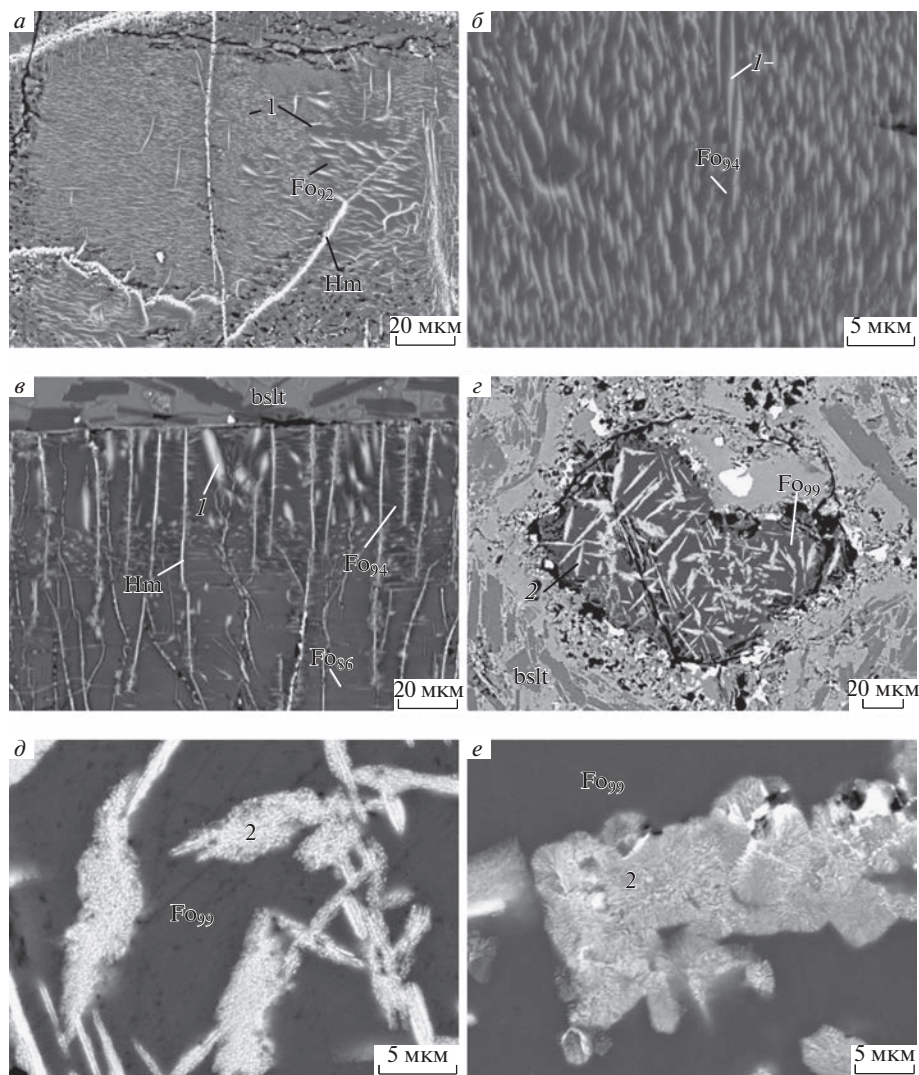
Table 6. Chemical composition (wt %) of unaltered igneous olivine (1–3), newly formed forsterite (4–7) and laihunite-like phase (8–9) in red phenocrystals from basalts from the surface of paleofumarole fields of the Mountain 1004 (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	0.20	0.17	0.17	0.09		0.08	0.16	0.31	0.39
MgO	43.23	47.67	47.67	54.90	55.50	55.90	57.28	10.37	11.91
MnO	0.20	0.18	0.18	0.22	0.30	0.20	0.21	0.19	
FeO	16.07	10.73	10.73	1.65	0.66	0.97	0.68		
NiO	0.22	0.20	0.20	0.25		0.25	0.25		
CuO					0.29				
Fe ₂ O ₃ *								52.21	48.84
SiO ₂	40.20	40.12	40.04	41.26	41.98	41.68	42.72	37.84	38.09
Сумма	100.12	99.51	98.99	98.37	98.73	99.08	101.30	100.92	99.23
Формула в расчете на 4 атома О									
Ca	0.01	0.01	0.00	0.00		0.00	0.00	0.01	0.01
Mg	1.62	1.73	1.77	1.97	1.97	1.99	1.99	0.41	0.48
Mn ²⁺		0.00	0.00		0.01	0.00	0.00	0.00	
Fe ²⁺	0.34	0.26	0.22	0.03	0.01	0.02	0.01		
Ni ²⁺			0.00	0.00		0.00	0.00		
Cu ²⁺					0.01				
Fe ³⁺								1.04	0.98
ΣM	1.97	2.00	1.99	2.00	2.00	2.01	2.00	1.46	1.47
Si	1.01	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	1.01	1.02
Mg#	0.83	0.87	0.89	0.98	0.99	0.99	0.99		

Примечание. * Для форстерита все железо формально рассчитано как Fe²⁺, для лайхунитоподобной фазы – как Fe³⁺. ΣM = Ca + Mg + Mn + Fe + Ni + Cu, Mg# = Mg : (Mg + Fe²⁺).

Рис. 2. Микростроение красных кристаллов оливина (в полированных срезах) из базальта, слагающего фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТТИ (результат окислительного распада форстерита Fo_{80–87}): (а) тонкие ламеллы лайхунитоподобной фазы (обозначены цифрой 1) и выделения гематита (Hm) в матрице форстерита состава Fo₉₂, (б) увеличенный фрагмент участка с тонкой ламеллярной структурой; (в) новообразованный форстерит состава Fo₉₄, выделения лайхунитоподобной фазы и прожилки гематита среди первичного форстерита состава Fo₈₆ на границе кристалла с основной массой базальта (bslt); (г) кристалл, состоящий из форстерита состава Fo₉₉, с закономерно ориентированными “перьями” из тонких оксидных (существенно магнезиоферрит-гематитовых) агрегатов (обозначены цифрой 2) среди базальта; (д–е) тонкие оксидные агрегаты в матрице форстерита Fo₉₉ – срезы в разных направлениях. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 2. Microstructure of red olivine crystals from basalt hosting fumarole chambers of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GFTE (the result of oxidative breakdown of forsterite Fo_{80–87}): (a) thin lamellae of the laihunite-like phase (1) and hematite (Hm) aggregates in forsterite Fo₉₂ matrix, (b) enlarged fragment of a section with a thin lamellar structure; (c) newly formed forsterite Fo₉₄, laihunite-like phase and hematite veinlets among primary forsterite Fo₈₆ at the crystal boundary in basalt (bslt); (d) crystal consisting of forsterite Fo₉₉, with oriented “feathers” of thin oxide (essentially magnesioferrite-hematite) aggregates (2) among basalt; (d–e) thin oxide aggregates in the forsterite matrix Fo₉₉ (sections in different directions). Polished sections, SEM (BSE) images.



40 мкм² (рис. 2, з, д), ориентированные обычно по определенным кристаллографическим направлениям. В сечении они имеют округлую форму и напоминают срезы сферолитов (рис. 2, е). В отраженных электронах при большом увеличении отчетливо просматривается неоднородная структура таких выделений — яркие “точки” величиной менее 1 мкм или тонкие расходящиеся “лучики” длиной до 3 мкм на менее контрастном фоне. Для удобства сравнения с вышеописанной лайхунитоподобной фазой химический состав таких “хлопьев” в табл. 5 (ан. 6–11) тоже представлен в виде эмпирических формул, рассчитанных на 4 атома кислорода. Как видно из этих формул, в отличие от предыдущего случая, величина Fe : Mg-отношения здесь существенно варьирует, но Mg всегда преобладает над Fe. В КР-спектрах этих выделений (с минимальным захватом форстеритовой матрицы) проявлены интенсивные полосы, характерные для гематита (244, 290, 410, 506 и 1320 см⁻¹), и менее интенсивные — для шпи-

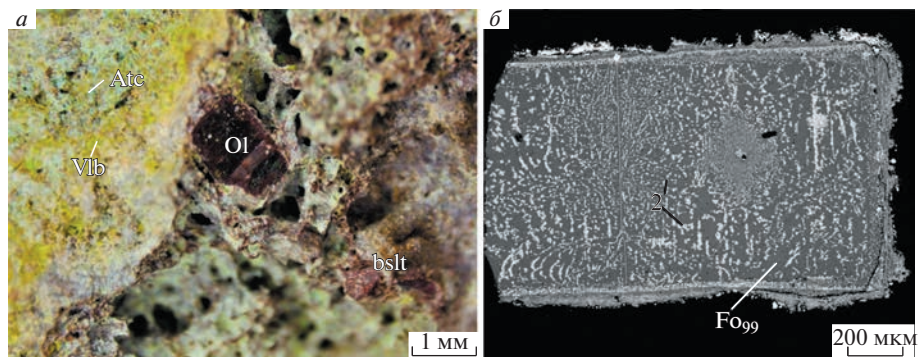


Рис. 3. Красный (претерпевший окислительный распад) оливин из базальта с поверхности Южного палеофумарольного поля конуса Высота 1004: (а) измененный фенокристалл оливины в базальте с вторичными корочками желто-зеленого фольбортита (Vlb) и зеленовато-голубого атакамита (Atc); (б) полированный срез кристалла, состоящего из форстерита состава Fo₉₉ с обособлениями тонких магнезиоферрит-гематитовых сростаний (обозначены цифрой 2). (б) РЭМ-фотография, изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Red (underwent oxidative breakdown) olivine from basalt from the surface of the Southern paleofumarole field of the Mountain 1004: (a) altered olivine phenocrystal in basalt with secondary crusts of yellow-green volborthite (Vlb) and greenish-blue atacamite (Atc); (b) polished section of crystal consisting of forsterite Fo₉₉ with thin magnesian ferroferrite-hematite intergrowths (2). (b) SEM (BSE) image.

нелидов серии магнетит–магнезиоферрит (630–730 см⁻¹: Hanesch, 2009); кроме того, нельзя исключать и присутствия в этих тонких агрегатах кристобалита – его самая интенсивная полоса КР-спектра лежит близ 410 см⁻¹ (Liang et al., 2006). Рамановские спектры участков, диагностированных электронно-зондовым анализом как форстерит Fo_{97–99}, хорошо соответствуют спектрам безжелезистого форстерита, приведенным в работах (Kolesov, Geiger, 2004; McKeown et al., 2010).

Такая же картина изменений наблюдается и в оливине из базальтов с поверхности палеофумарольных полей Высоты 1004: его фено- и субфенокристаллы имеют густой вишнево-красный цвет и состоят из почти безжелезистого форстерита состава Fo_{98–99} (табл. 6; рис. 3) с закономерно ориентированными хлопьевидными обособлениями, образованными тонким агрегатом гематита с другими оксидами. В образцах с Западного и Юго-Западного палеофумарольных полей среди форстерита состава Fo₉₉ заключены не оксидные “хлопья”, а ламелли, отвечающие по составу “магнезиальному лайхуниту”. На Западном фумарольном поле конуса им. С.И. Набоко в андезибазальте встречены зерна, состоящие из форстерита Fo₉₆ с выделениями тонкозернистого гематита и лайхунитоподобной фазы.

Описанные изменения определенно являются следствием т.н. окислительного распада оливины – явления, сравнительно мало распространенного в природе, но хорошо изученного экспериментальными методами (Haggerty, Baker, 1967; Kohlstedt et al., 1976; Хисина и др., 1993; Gualteri et al., 2003). Данный процесс протекает почти изохимически, с привнесом лишь кислорода.

Стоит добавить, что на Втором конусе Северного прорыва БТТИ и на конусе Высота 1004 встречается также форстерит эксгальационного происхождения, образующий скопления на кусках измененного базальтового шлака совместно с гематитом, магнезиоферритом, фторалпатитом, свабитом, гаюином, фторфлогопитом и другими фумарольными минералами (Shchipalkina et al., 2019b, 2020a; наши данные). Такой форстерит наблюдается в виде кристаллов величиной обычно от 0.01 до 0.1 мм разнообразной мор-

Таблица 7. Химический состав (мас. %) эксгалиционного форстерита из инкрустаций фумаролы Арсенатной (Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка), в т.ч. анализы “площадкой” в красном форстерите (8–9)

Table 7. Chemical composition (wt %) of sublimate forsterite from incrustations of Arsenatnaya fumarole (the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE, Tolbachik, Kamchatka), including defocused microprobe analyses in red forsterite (8–9)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	0.09		0.16			0.06		0.17	0.13
MgO	53.57	54.31	54.48	55.50	55.27	57.19	54.95	52.34	51.46
MnO	0.40	0.38	0.47	0.54	0.14	0.40	1.35	0.36	0.29
FeO	0.63	0.33	0.44	0.89	0.28		0.31	6.55	6.16
CuO		0.32			0.18	0.22	0.27		
SiO ₂	36.63	37.52	38.66	41.20	39.69	42.67	41.19	41.90	41.06
P ₂ O ₅	0.73	0.68	0.54		0.92		0.34		
V ₂ O ₅	0.29	0.18							
As ₂ O ₅	6.64	6.09	4.30		2.35				
Сумма	98.98	99.81	99.05	98.13	98.83	100.54	98.38	101.32	99.10
Формула в расчете на 4 атома О									
Ca	0.00		0.00			0.00		0.00	0.00
Mg	1.94	1.94	1.95	1.99	1.97	1.99	1.97	1.86	1.87
Mn ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.03	0.01	0.01
Fe ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01		0.01	0.13	0.13
Cu ²⁺		0.01			0.00	0.00			
ΣM	1.96	1.97	1.97	2.02	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00
Si	0.89	0.90	0.93	0.99	0.95	1.00	0.99	1.00	1.00
P ⁵⁺	0.02	0.01	0.01		0.02		0.01		
V ⁵⁺	0.00	0.00							
As ⁵⁺	0.08	0.08	0.05		0.03				
ΣT	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Mg#	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.93	0.94

Примечание. $\Sigma M = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Cu}$, $\Sigma T = \text{Si} + \text{P} + \text{V} + \text{As}$; $\text{Mg\#} = \text{Mg} : (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$.

фологии (детали см. в цитированных работах); по составу он соответствует Fo_{99–100} и нередко содержит существенные примеси As⁵⁺ и P (табл. 7, ан. 1–7). В некоторых камерах фумаролы Арсенатной эксгалиционный форстерит имеет ярко-красный цвет, обусловленный тонкими включениями гематита (рис. 4). В срезах кристаллов видно, что эти включения (вероятно, содержащие не только гематит) очень напоминают структуры окислительного распада в магматическом оливине и, скорее всего, действительно возникли в результате данного процесса. Анализы с помощью расфокусированного зонда показали, что количество минала файлита Fe₂SiO₄ в исходном форстерите составляло около 6–7 мол. % (табл. 7, ан. 8–9).

ПСЕВДОМОРФОЗЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ОЛИВИНА В ГАЗОВЫХ МЕТАСОМАТИТАХ

Еще раз отметим, что окислительный распад проявлен в оливине практически во всем объеме породы, слагающей фумарольные полости, в т.ч. там, где микролитовая матрица базальта не подверглась газовому метасоматозу. В составе же метасоматиче-

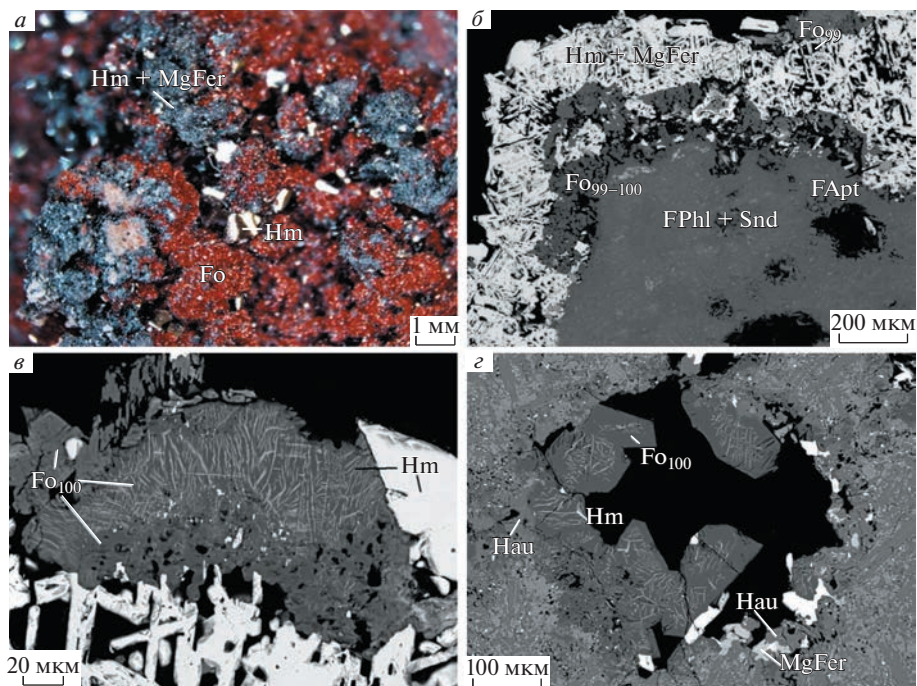


Рис. 4. Красный форстерит эксгалиационного происхождения в инкрустациях фумаролы Арсенатной (Второй конус Северного прорыва БТТИ): (а) скопления кристаллов форстерита (Fo), нарастающие на агрегаты гематита (Hm) и магнезиоферрита (MgFer); (б) корочка, состоящая из форстерита состава Fo₉₉₋₁₀₀, гематита, магнезиоферрита и фторапатита (FApt), нарастающая на апобазальтовый агрегат фторфлогопита (FPhl) и санидина (Snd); (в) структуры окислительного распада в форстерите из ассоциации с гематитом; (г) структуры окислительного распада в центральных зонах кристаллов форстерита, инкрустирующих поры в измененном базальте совместно с гаюином (Hau) и магнезиоферритом. (б–г) полированные срезы, РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Red forsterite of exhalation origin in incrustations of Arsenatnaya fumarole (the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE): (a) clusters of forsterite crystals (Fo) growing on aggregates of hematite (Hm) and magnesioferrite (MgFer); (б) crust consisting of forsterite Fo₉₉₋₁₀₀, hematite, magnesioferrite and fluorapatite (FApt), growing on the apobasaltic aggregate of fluorophlogopite (FPhl) and sanidine (Snd); (в) structures of oxidative breakdown in forsterite from association with hematite; (г) structures of oxidative breakdown in the central zones of forsterite crystals encrusting pores in altered basalt together with hauyne (Hau) and magnesioferrite. (б–г) polished sections, SEM (BSE) images.

ски измененной породы по кристаллам магматического оливина, в т.ч. “окисленного”, развиваются псевдоморфозы минералов, не относящихся к группе оливина и имеющих существенно иной химический состав по сравнению с исходным форстеритом. Нами выявлено несколько типов таких псевдоморфоз, причем для разных их типов характерно достаточно четкое распределение в вертикальном разрезе активных фумарол (наиболее ярко это проявлено в фумароле Арсенатной). Забегая вперед, скажем, что конкретные типы псевдоморфоз по оливину имеют пространственную связь с определенными метасоматическими ассоциациями, образующимися по стекловатой и пироксен-плагиоклазовой матрице базальта, но смена одного главенствующего типа псевдоморфоз по оливину другим происходит не на границах зон разных метасоматитов, а внутри них.

1. Ортопироксеновые (энстатитовые) псевдоморфозы

Псевдоморфозы энстатита с гематитом и магнезиоферритом наблюдаются в наиболее глубоких минерализованных полостях фумаролы Арсенатной на глубине более 2.5–3 м от дневной поверхности, где в настоящее время температура составляет 450–500 °С; обнаружены они и в образцах измененного базальтового шлака с Южного палеофумарольного поля конуса Высота 1004. Основной объем псевдоморфозы составляет высокомагнезиальный энстатит, а оксиды — гематит и магнезиоферрит — образуют включения в виде зерен размером от первых микрон до 20–30 мкм (рис. 5, а, б). Структурная модификация пироксена определена с помощью спектроскопии КРС преимущественно по характеру полос в области 800–1100 см⁻¹ (соответствующих валентным колебаниям связей в SiO₄-тетраэдрах): для КР-спектра энстатита характерна интенсивная нерасщепленная полоса с максимумом близ 1010 см⁻¹, а для клиноэнстатита — дублет 1013–1033 см⁻¹ (Tribaudino et al., 2012; см. также спектры из базы данных RRUFF: Enstatite X050193, Clinoenstatite X050038). Представительные анализы энстатита из апооливиновых агрегатов из разных фумарол приведены в табл. 8 (ан. 1–3). Суммарное содержание Fe²⁺ и Fe³⁺ в этом пироксене (расчет формул на сумму всех катионов, равную 4) составляет не более 0.16 а.ф. (0.0–3.4 мас. % FeO и до 2.1–4.8 мас. % Fe₂O₃); отмечаются небольшие примеси натрия (до 0.2 мас. % Na₂O = 0.01 Na), кальция (0.7–2.4 мас. % CaO = 0.03–0.08 а.ф. Ca), марганца (0.2–0.7 мас. % MnO = 0.01–0.02 а.ф. Mn²⁺) и алюминия (0.1–2.3 мас. % Al₂O₃ = 0.00–0.10 а.ф. Al). В некоторых кристаллах энстатиту сопутствует амфибол фторэденит (рис. 5, б) в виде выделений неправильной формы величиной 20–50 мкм (поскольку этот минерал здесь развит весьма ограниченно, мы не выделяем его псевдоморфозы в отдельный тип). Типичный состав фторэденита таков (мас. %): 2.24 Na₂O, 0.74 K₂O, 12.20 CaO, 22.70 MgO, 0.25 MnO, 6.12 Al₂O₃, 3.36 Fe₂O₃, 49.60 SiO₂, 0.19 TiO₂, 4.21 F₂, 0.10 Cl₂, O = (F₂, Cl₂) = 1.79, сумма 99.94; ему соответствует следующая эмпирическая формула (Na_{0.42}K_{0.13})_{Σ0.55}(Ca_{1.82}Na_{0.18})_{Σ2.00}(Mg_{4.70}Fe_{0.25}³⁺Mn_{0.03}Ti_{0.02})_{Σ5.00}[(Si_{6.89}Al_{1.00}Fe_{0.11}³⁺)_{Σ8.00}O_{21.84}]F_{1.85}Cl_{0.02} (в расчете на T + C = 13, где ΣC = Mg + Mn + ^CFe³⁺ + Ti, ΣT = Al + ^TFe³⁺ + Si).

Граница между исходным форстеритом и развивающимися по нему минералами (как здесь, так и в нижеописанных случаях) на РЭМ-изображениях обычно представляет собой систему мелких (в несколько микрон) каверн.

II. Клинопироксеновые псевдоморфозы

В тех же полостях фумаролы Арсенатной, где наблюдаются вышеописанные существенно энстатитовые псевдоморфозы, иногда встречаются комбинированные агрегаты, где одна часть кристалла оливина замещена энстатитом, а другая — диопсидом (в сопровождении тех же оксидов — гематита и магнезиоферрита). Вверх по разрезу фумаролы энстатит постепенно исчезает, и до глубины около 2 м от дневной поверхности по кристаллам оливина развиваются преимущественно магнезиоферрит-гематит-диопсидовые псевдоморфозы (рис. 5, в, г). Этот тип замещения установлен также в безымянной фумароле на Втором конусе Северного прорыва БГТИ и на палеофумарольных полях конуса Высота 1004.

Диопсид в псевдоморфозах из всех этих объектов характеризуется низкой концентрацией алюминия (не выше 1.5 мас. % Al₂O₃ = 0.07 а.ф. Al), который, согласно данным расчета эмпирических формул, входит только в тетраэдрические позиции (табл. 8, ан. 8–10). Железо в его составе рассчитывается преимущественно как Fe³⁺, иногда присутствует немного Fe²⁺; суммарное количество Fe составляет 0.06–0.23 а.ф.

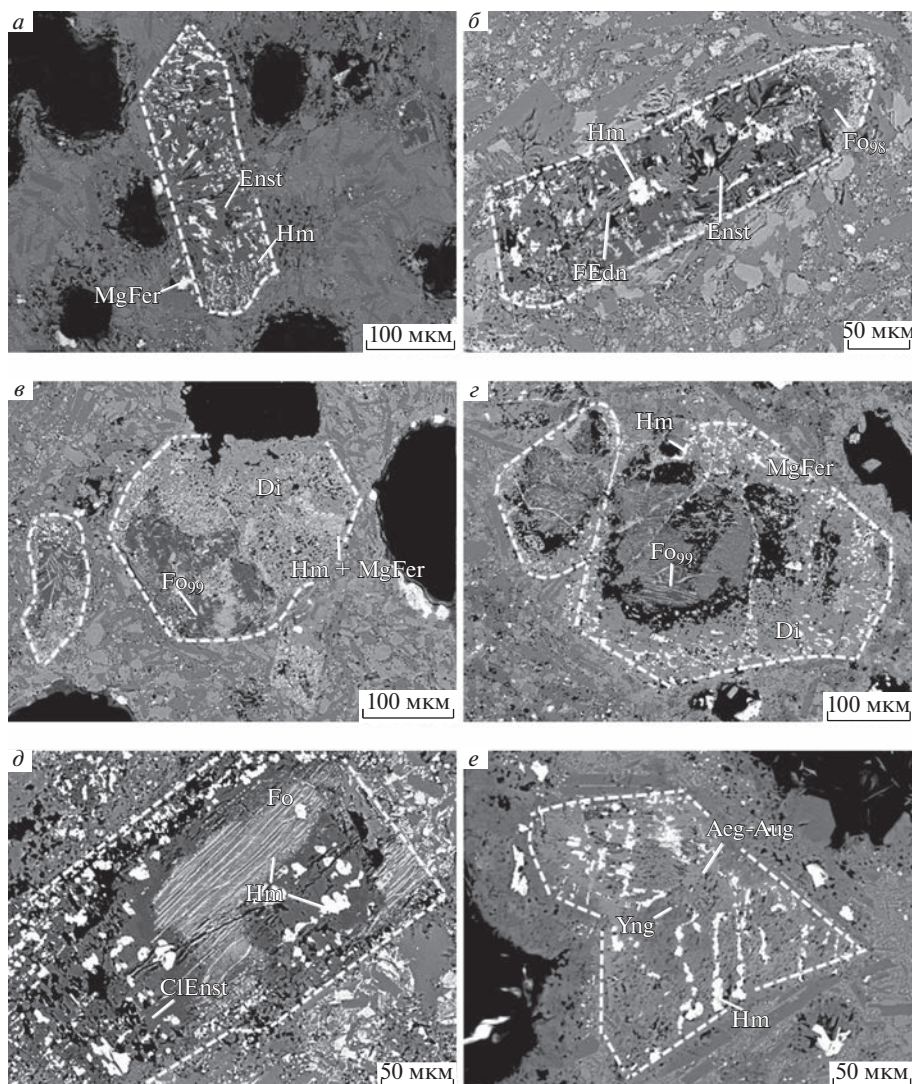


Рис. 5. Псевдоморфозы по кристаллам претерпевшего окислительный распад магматического оливина среди метасоматически измененного базальта, состоящие из: (а) энстатита (Enst), гематита (Hm) и магнезиоферрита (MgFer); (б) энстатита, фторэденита (FEdn) и гематита (с реликтами форстерита Fo₉₈); (б–2) диопсида (Di), гематита и магнезиоферрита (с реликтами форстерита); (д) клиноэнстатита (ClEnst) и гематита (с реликтами форстерита); (е) эгирин-авгита (Aeg-Aug), янжуминита (Yng) и гематита. (а, б) Южное палеофумарольное поле конуса Высота 1004; (б, 2–е) фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТ-ТИ. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах. Пунктирными линиями показаны предполагаемые границы исходных кристаллов оливина.

Fig. 5. Pseudomorphs after crystals of magmatic olivine underwent oxidative breakdown among metasomatically altered basalt, consisting of: (a) enstatite (Enst), hematite (Hm) and magnesioferrite (MgFer); (b) enstatite, fluoroedenite (FEdn) and hematite (with relics of forsterite Fo₉₈); (b–2) diopside (Di), hematite and magnesioferrite (with relics of forsterite); (d) clinoenstatite (ClEnst) and hematite (with relics of forsterite); (e) aegirine-augite (Aeg-Aug), yangzhumingite (Yng) and hematite. (a, b) Southern paleofumarole field of the Mountain 1004; (b, 2–e) Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE. Polished sections. SEM (BSE) images. Dotted lines show the assumed boundaries of the initial olivine crystals.

Таблица 8. Химический состав (мас. %) энстатита, клиноэнстатита, диопсида и эгирин-авгита в псевдоморфозах по оливину из разных фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ и конуса Высота 1004 (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 8. Chemical composition (wt %) of enstatite, clinoenstatite, diopside and aegirine-augite in pseudomorphs after olivine from different fumaroles of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE and the Mountain 1004 (Tolbachik, Kamchatka)

	Энстатит			Клиноэнстатит			Диопсид					Эгирин-авгит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na ₂ O		0.19						1.49	0.46	0.20	0.51	6.45	7.66	8.22
MgO	37.38	35.66	35.28	38.81	36.17	33.44	17.09	16.21	0.10	16.31	16.81	15.30	10.73	9.18
CaO	0.81	0.71	0.88	0.20		0.06	24.66	21.92	21.93	24.37	22.30	10.05	9.16	9.37
MnO	0.49	0.69	0.19	0.53	0.11	0.16	0.60	0.91	19.06	0.30	0.41			
FeO			3.59		0.40		1.80			0.63				
CuO		0.14		0.62	4.88	7.65			0.30					
ZnO					0.41									
Al ₂ O ₃	1.11	2.35	0.11	0.57	0.10	0.21	0.84	1.41	0.49	0.34	0.71	0.37	0.32	0.19
Fe ₂ O ₃	2.08	4.80	2.34	2.07	1.41	4.16	1.91	5.47	2.86	5.30	6.08	12.32	17.03	18.62
SiO ₂	56.39	54.92	56.64	58.30	57.29	55.13	53.93	52.88	53.90	51.80	51.34	54.63	52.41	53.22
TiO ₂										0.21	0.31	0.55	0.43	0.59
V ₂ O ₅						0.10						0.15	0.09	0.17
As ₂ O ₅					1.00							0.09	1.06	0.85
Сумма	98.26	99.45	99.03	101.10	100.32	101.01	100.83	100.29	99.10	99.46	98.47	99.91	98.89	100.41
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4														
Na		0.01						0.11	0.03	0.01	0.04	0.45	0.55	0.59
Ca	0.03	0.03	0.03	1.93	1.84	0.00	0.96	0.84	0.86	0.97	0.89	0.39	0.37	0.37
Mg	1.92	1.83	1.83	0.01		1.75	0.92	0.88	1.04	0.90	0.93	0.82	0.60	0.51
Mn		0.02	0.01		0.01		0.02	0.03		0.01	0.01			
Fe ²⁺	0.01		0.10	0.02			0.05			0.02				
Cu		0.00		0.02	0.13	0.20			0.01					
Zn					0.01									
Al												0.01		
Fe ³⁺	0.04	0.11	0.03	0.02	0.01	0.05	0.05	0.14	0.06	0.08	0.11	0.32	0.47	0.51
Ti										0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
ΣM	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Si	1.94	1.89	1.97	1.95	1.95	1.93	1.96	1.93	0.02	1.92	1.91	1.97	1.96	1.97
Al	0.05	0.10	0.00	0.02	0.00	0.01	0.04	0.06	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01
Fe ³⁺	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.06		0.01	1.96	0.07	0.06	0.01	0.01	
V ⁵⁺						0.00						0.00	0.00	0.00
As ⁵⁺					0.02							0.00	0.02	0.02
ΣT	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. $\Sigma M = \text{Na} + \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}^{2+} + \text{Cu} + \text{Zn} + {}^M\text{Al} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}$; $\Sigma T = {}^T\text{Al} + {}^T\text{Fe}^{3+} + \text{Si} + \text{V} + \text{As}$.
Анализы 1, 4, 5, 7, 8, 12–14 – фумарола Арсенатная, 6, 9 – безымянная фумарола (Второй конус); 2, 3, 10, 11 – Южное палеофумарольное поле Горы 1004.

На глубине около 1.8–2 м в фумароле Арсенатной наряду с диопсидом в псевдоморфозах появляется магнезиальный пироксен $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, представленный уже иной модификацией – клиноэнстатитом. Вверх по разрезу клиноэнстатитовые псевдоморфозы (рис. 5, д) с гематитом (магнезиоферрит в них не обнаружен) становятся преобладающим типом. Такая же картина наблюдается в упомянутой выше безымянной фумароле; отмечен этот тип замещения и в палеофумаролах Высоты 1004.

Железо в составе клиноэнстатита, замещающего оливин, рассчитывается преимущественно как Fe^{3+} ; его содержание в проанализированных образцах составляет 0.04–0.11 а.ф. или 1.4–4.2 мас. % Fe_2O_3 (табл. 8). Для этого пироксена оказалось характерно присутствие примеси меди, иногда в весьма значительном количестве – до 7.6 мас. % $\text{CuO} = 0.20$ а.ф. Cu . Отметим, что в эксгальциях фумаролы Арсенатной недавно открыт Cu-Mg упорядоченный аналог клиноэнстатита – рябчиковит $\text{CuMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Shchipalkina et al., *in press*).

В зоне развития гематит-клиноэнстатитовых псевдоморфоз по оливину может развиваться еще один клинопироксен – эгирин-авгит, близкий по составу к $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$. Частичные псевдоморфозы этого минерала обнаружены только в одном участке фумаролы Арсенатной. Вместе с эгирин-авгитом в замещенных кристаллах обычно находятся гематит (как правило, его меньше, чем в других описанных случаях) и высококремниевая слюда янжуминит, на которой подробно остановимся ниже (рис. 5, *е*). В нескольких псевдоморфозах с эгирин-авгитом отмечен феррисанидин $\text{K}[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_8]$ (тоже недавно открытый в эксгальциях Толбачика: Shchipalkina et al., 2019a), образующий неправильной формы выделения размером 10–15 мкм преимущественно по периферии оливиновых кристаллов. Вероятно, этот экзотический полевой шпат развивался не напрямую по оливину, а замещал более ранний эгирин-авгит.

Представительные анализы эгирин-авгита приведены в таблице 8 (ан. 12–14). Как и другие силикаты, замещающие оливин, он весьма беден глиноземом: концентрация Al составляет 0.01–0.02 а.ф. (0.2–0.6 мас. % Al_2O_3). Типичны для этого минерала небольшие примеси мышьяка (до 1.1 мас. % $\text{As}_2\text{O}_5 = 0.02$ а.ф. As^{5+}) и ванадия (до 0.2 мас. % V_2O_5).

III. Слюдяные псевдоморфозы

Вверх по разрезу фумаролы Арсенатной становятся распространены существенно слюдяные псевдоморфозы, в которых главными компонентами являются очень редкие в природе слюды – янжуминит $\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ или фтортетраферрифлогопит $\text{KMg}_3[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$ (рис. 6, *а–в*). Первому постоянно сопутствует гематит, во втором же случае в апооливиновых агрегатах гематита почти нет. Весьма часто с участием этих слюд образуются “комбинированные” псевдоморфозы – с клиноэнстатитом или эгирин-авгитом на более глубоких горизонтах и с кристобалитом ближе к дневной поверхности.

Химический состав янжуминита и фтортетраферрифлогопита приведен в табл. 9. Все железо в данном случае условно принято трехвалентным; его количество варьирует от 3.3 мас. % Fe_2O_3 в янжумините до 19.6 мас. % в фтортетраферрифлогопите (0.17–1.08 а.ф. Fe^{3+}). Наибольшая отмеченная концентрация Al_2O_3 составила 2.4 мас. % (0.20 а.ф. Al), но нередко его содержание ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом. Отметим, что слюды фумарольного происхождения практически безгидроксильные: сочетание высокой температуры (>200 °C) с низким давлением в окислительной обстановке препятствует фиксации водорода в кристаллических фазах, поэтому те минералы, которые в других генетических формациях обычно содержат существенное количество ОН-групп (слюды, амфиболы, флюоборит), в фумаролах Толбачика представлены практически чисто фтористыми разновидностями (Пекков и др., 2020; Shchipalkina et al., 2020a; Булах и др., 2021).

IV. Хондродитовые псевдоморфозы

В палеофумаролах конуса Высота 1004 слюдяные псевдоморфозы обнаружить не удалось, однако там встречены случаи замещения оливина другим магнезиально-фто-

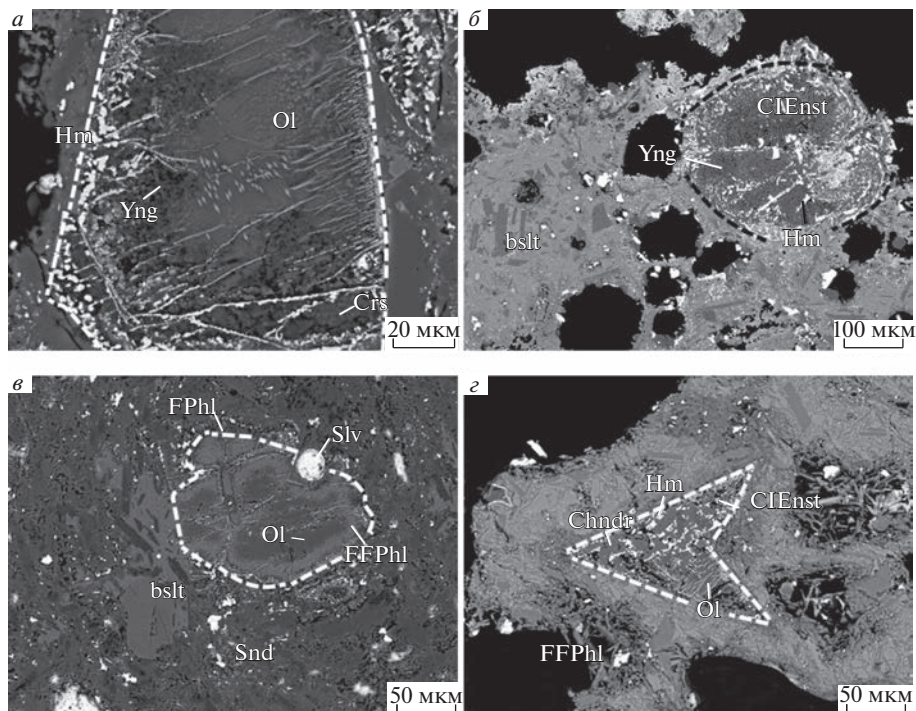


Рис. 6. Псевдоморфозы по кристаллам магматического оливина среди метасоматически измененного базальта (bslt), состоящие из: (а) янжуминита (Yng) и гематита (Hm) (с реликтами частично “окисленного” оливина (Ol)); (б) янжуминита, клиноэнстатита (ClEnst) и гематита; (в) фтортетраферрифлогопита (FFPhl) (с реликтами неизмененного оливина и каймой фторфлогопита (Phl) на границе с санидиновым апобазальтовым агрегатом (Snd), заключающим включения сylvита (Slv)); (з) хондродита (Chndr), клиноэнстатита и гематита (с реликтами частично “окисленного” оливина, под инкрустациями фторфлогопита). (а–в) фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТТИ; (з) Юго-Западное палеофумарольное поле конуса Высота 1004. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах. Пунктирными линиями показаны предполагаемые границы исходных кристаллов оливина.

Fig. 6. Pseudomorphs after magmatic olivine crystals among metasomatically altered basalt (bslt), consisting of: (a) yangzhumingite (Yng) and hematite (Hm) (with relics of partially “oxidized” olivine (Ol)); (б) yangzhumingite, clinoenstatite (ClEnst) and hematite; (в) fluorotetraferriphlogopite (FFPhl) (with relics of unchanged olivine and a rim of fluorophlogopite (Phl) on the border with a sanidine apobasaltic aggregate (Snd) enclosing sylvite (Slv)); (з) chondrodite (Chndr), clinoenstatite and hematite (with relics of partially “oxidized” olivine, under fluorophlogopite incrustations). (a–в) Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE; (з) The Southwestern paleofumarole field of the Mountain 1004. Polished sections. SEM (BSE) images. Dotted lines show the assumed boundaries of the initial olivine crystals.

ристым силикатом — хондродитом $\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2\text{F}_2$ (табл. 9, ан. 7–8). Этот минерал группы гумита находится в апооливиновых агрегатах вместе с клиноэнстатитом и гематитом (рис. 6, з). Такие псевдоморфозы неизвестны в активных фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ.

V. Кремнезёмовые псевдоморфозы

На глубине около 0.5–1.2 м в Арсенатной и в других активных фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ по кристаллам оливина образуются псевдоморфо-

Таблица 9. Химический состав (мас. %) янжуминита (1–5), фтортетраферрифлогопита (6) (фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТТИ) и хондродита (7–8) (Юго-Западное палеофумарольное поле конуса Высота 1004) из псевдоморфоз по оливину

Table 9. Chemical composition (wt %) of yangzhumingite (1–5), fluorotetraferriphlogopite (6) (Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE) and chondrodite (7–8) (Southwestern paleofumarole field of Mountain 1004) from pseudomorphs after olivine

	Янжуминит и фтортетраферрифлогопит						Хондродит	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na ₂ O	0.68	1.44		0.61	0.66	0.79		
K ₂ O	8.88	10.93	11.18	9.77	9.03	8.72		
CaO		0.34	0.29	0.09		0.09		
MgO	24.37	23.17	23.23	23.80	21.34	19.50	56.47	57.46
MnO						0.15		0.14
CuO				0.92		1.08		
ZnO				0.62		0.50		
Al ₂ O ₃		2.33	0.54		1.54	0.42		
Fe ₂ O ₃	3.34	3.54	3.55	3.74	12.43	19.59	2.65	1.90
SiO ₂	58.28	51.26	54.76	55.61	51.89	45.62	33.99	34.63
TiO ₂		0.20	0.30		0.35			
P ₂ O ₅								
V ₂ O ₅	0.22		0.09			0.48		
As ₂ O ₅	0.77			0.61				
F	7.64	8.14	8.48	9.25	6.97	6.79	9.98	10.41
Cl	0.05	0.12				0.20		
O = (F,Cl) ₂	–3.23	–3.43	–3.57	–3.89	–2.94	–2.91	–4.20	–4.38
Сумма	101.00	98.02	98.87	101.14	101.27	101.03	99.29	100.43
Формула в расчете на								
	$\Sigma(\text{O, F, Cl}) = 12$						5 M-катионов	
K	0.77	1.00	1.00	0.85	0.81	0.82		
Na	0.09	0.20		0.08	0.09	0.11		
Ca		0.03	0.02	0.01		0.01		
ΣI	0.86	1.23	1.02	0.94	0.90	0.94		
Mg	2.47	2.48	2.44	2.44	2.24	2.15	4.88	4.91
Mn						0.01		0.01
Cu				0.05		0.06		
Zn				0.03		0.03		
Al								
Fe ³⁺	0.17	0.07	0.08	0.08	0.44	0.51	0.12	0.08
Ti		0.01	0.02		0.02			
ΣM	2.64	2.56	2.54	2.60	2.70	2.76	5.00	5.00
Si	3.96	3.68	3.85	3.83	3.66	3.37	1.97	1.99
Al		0.20	0.04		0.13	0.04		
Fe ³⁺		0.12	0.11	0.12	0.22	0.57		
P ⁵⁺								
V ⁵⁺	0.01					0.02		
As ⁵⁺	0.03			0.05				
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	1.97	1.99
F	1.64	1.85	1.89	2.01	1.55	1.58	1.83	1.89
Cl	0.01	0.01				0.03		

Примечание. Для слюд $\Sigma I = K + Na + Ca$, $\Sigma M = Mg + Mn + Cu + Zn + {}^MAl + {}^MFe + Ti$; $\Sigma T = Si + {}^TAl + {}^TFe + P + V + As$; для хондродита $\Sigma M = Mg + Mn + Cu + Fe + Ti$; $\Sigma P = Si + P$.

зы, состоящие преимущественно из кристобалита с включениями гематита и тенорита (рис. 7, *a–d*). Полиморфная модификация SiO_2 определена здесь с помощью КР-спектроскопии: в рамановских спектрах фазы кремнезема наблюдаются интенсивные полосы в районе 227–230 и 410–418 см^{-1} , характерные именно для α -кристобалита (см.: Liang et al., 2006; Horwell et al., 2013).

Развитие псевдоморфоз в этом случае сопровождается появлением в кристаллах достаточно отчетливой вторичной метасоматической зональности (рис. 7, *a–e*). Оливин (обычно с ламеллями лайхунитоподобной фазы) сохраняется в центральных либо граничащих с незамещенным базальтом частях зерен. Реликты оливина обрамляет тонкая (обычно <10–20 мкм) кайма, имеющая достаточно резкую внутреннюю границу и сложенная агрегатами неразличимых при используемых увеличениях минеральных фаз. Ее средний химический состав таков (мас. %): SiO_2 45.0, CuO 35.0, Fe_2O_3 11.0, K_2O 2.5, MgO 1.8, Al_2O_3 1.4, TiO_2 0.3, CaO 0.2, SO_3 3.0, сумма 100.2. Далее находятся зернистые выделения гематита и тенорита в виде прерывистых, иногда ритмично чередующихся слоев различной толщины (от 2–3 до 50 мкм), заключенных в матрице кремнезема. Слои оксидов сменяются затем существенно кремнезёмовой зоной со следующим усредненным химическим составом (мас. %): SiO_2 79.2, K_2O 5.1, Al_2O_3 3.5, Fe_2O_3 3.4, Na_2O 1.1, CuO 0.8, ZnO 0.5, CaO 0.3, MgO 0.3, Cs_2O 0.3, TiO_2 0.1, SO_3 5.5, сумма 100.1. Преобладающим минералом этой зоны является кристобалит. В его агрегатах местами отмечаются зерна гематита и тенорита величиной до 30 мкм, а также мельчайшие (до 15 мкм) включения кальциолангбейнита. Прочие присутствующие здесь фазы не удается идентифицировать в силу малого размера их выделений.

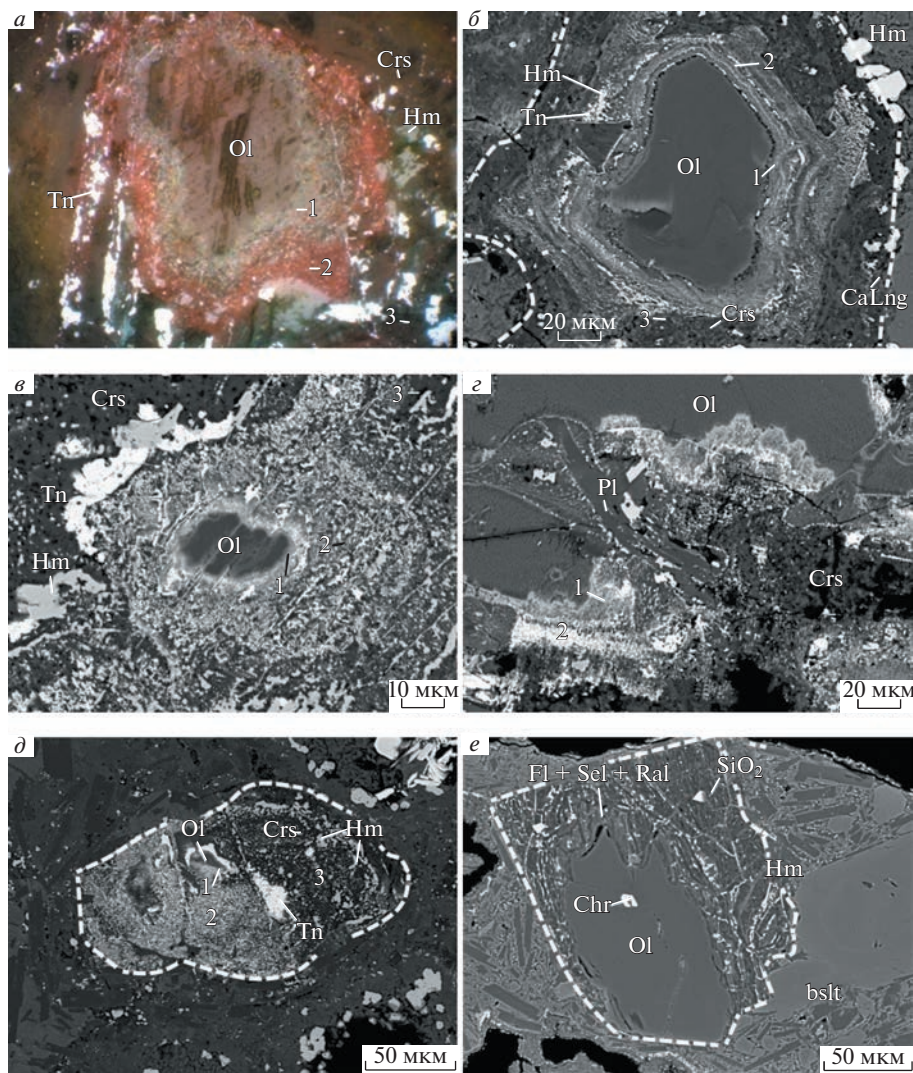
Среди измененной породы в поверхностных частях активных фумарольных полей Первого и Второго конусов Северного прорыва БТТИ и конуса им. С.И. Набоко магматический оливин чаще всего замещен опалом, не содержащим включений гематита. На Первом конусе встречены псевдоморфозы, образованные очень тонкими (1–2 мкм) слоями фазы кремнезема (точная идентификация не проводилась), перемежающимися со слоями тонкозернистого гематита и агрегатами фторидов Mg, Ca, Al, Na – флюорита, селлаита и ральстонита (рис. 7, *e*). О находках на конусах Толбачинского дола подобных псевдоморфоз сообщалось в работе (Набоко, Главатских, 1983).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы изменения магматического оливина в фумарольных системах окислительного типа можно разделить на две ветви: (I) окислительный распад, осуществляющийся за счет привноса в кристалл только кислорода, и (II) замещение существенно иными по химическому составу минеральными агрегатами.

Сначала рассмотрим первую ветвь.

Почти абсолютное большинство опубликованных химических анализов оливина из базальтов и андезитов разных геотектонических обстановок демонстрирует содержание менее 93 мол. % форстеритового минала $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$. Наиболее магнезиальные среди них разности форстерита (Fo_{88-93}) образуются на ранних стадиях кристаллизации расплава в результате выплавок из перидотитового субстрата или входят в состав мантийных ксенолитов (Плечов и др., 2018). Оливин состава $\text{Fo}_{93-99.8}$ известен в базальтах вулканов Стромболи в Липарском архипелаге, Италия (Cortés et al., 2006; Del Moro et al., 2013), и Килауэа на о. Гавайи, Гавайский архипелаг, США (Garcia et al., 2000), вулканического поля Биг Пайн в Калифорнии, США (Blondes et al., 2012), и о. Колбейнси на севере Исландии (Sigurdsson, Brown, 1970), а также в андезитах вулкана Касаяма в Японии (Ejima et al., 2012). Кристаллы такого форстерита всегда содержат большое количество микровростков оксидов Fe – магнетита либо гематита. Его появление объясняют необычно высокой фугитивностью кислорода в процессе кристаллизации магмы (Sigurdsson,



Brown, 1970; Cortés et al., 2006) или окислительным распадом более железистого оливина в результате интенсивного прогрева уже застывшей вулканической породы при свободном доступе воздуха (Blondes et al., 2012; Del Moro et al., 2013).

В базальтах Толбачинского вулканического комплекса, согласно сведениям из монографии (Большое..., 1984), состав фено- и субфенокристаллов оливина соответствует Fo_{72-90} (с чем хорошо согласуются наши данные), поэтому появление более магниевого оливина с включениями оксидов железа в данном случае, определенно, связано с длительным термическим воздействием на уже сформировавшиеся кристаллы в окислительной обстановке, что соответствует условиям в пределах фумарольных площадок. О находках “окисленного” оливина в образцах базальтового шлака с Главного фумарольного поля Второго конуса Северного прорыва БТТИ сообщалось в ра-

Рис. 7. Псевдоморфозы по кристаллам магматического оливина: (а–д) тенорит-гематит-кристобалитовые с выраженной зональностью: 1 — зона, обогащенная Cu и обедненная Mg с неясным фазовым составом на фронте замещения оливина, 2 — скопления гематита (Hm) и тенорита (Tn) в матрице кристобалита (Crs), 3 — агрегат кристобалита с включениями гематита, тенорита и кальциолангбейнита (CaLng); Ol — неизменный или частично “окисленный” оливин; (е) псевдоморфоза, состоящая из неидентифицированной фазы кремнезема (SiO₂) с тонкими прослоями гематита, флюорита (Fl), селлаита (Sel) и ралстонита (Ral), по оливину без признаков окислительного распада (с включением хромита (Chr)). (а–е) фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТТИ; (з) Первый конус Северного прорыва БТТИ. Полированные срезы. а — фотография в отраженном свете; (б–е) РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах. Пунктирными линиями показаны предполагаемые границы исходных кристаллов оливина.

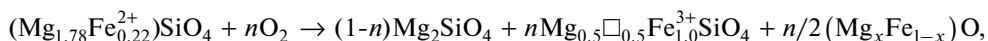
Fig. 7. Pseudomorphs after magmatic olivine crystals: (a–d) tenorite-hematite-cristobalite with clear zoning: 1 — zone enriched with Cu and depleted Mg with unclear phase composition at the olivine replacement front, 2 — clusters of hematite (Hm) and tenorite (Tn) in the cristobalite matrix (Crs), 3 — aggregate cristobalite with inclusions of hematite, tenorite and calciolangbeinite (CaLng); Ol — unaltered or partially “oxidized” olivine; (e) pseudomorphs consisting of unidentified silica phase (SiO₂) with thin interlayers of hematite, fluorite (Fl), sellaite (Sel) and ralstonite (Ral), after olivine without signs of oxidative breakdown (with inclusion of chromite, Chr). (a–e) Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE; (z) the First cone of the Northern Breakthrough of the GTFE. Polished sections. (a) photo in reflected light; (b–e) SEM (BSE) images. Dotted lines show the assumed boundaries of the original olivine crystals.

боте (Плечов и др., 2018), однако содержание форстеритового минала, приведенное в этой статье, для такого оливина не превышает 93.1 мол. %.

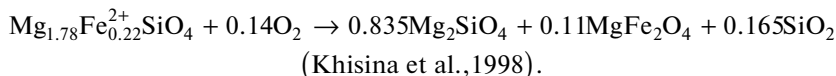
Как известно, в условиях высокой фугитивности кислорода в безводной среде фаялит и обогащенный Fe²⁺ форстерит стабильны только в узком температурном диапазоне, который определяется содержанием в минерале железа (Haggerty, Baker, 1967; Nitsan, 1974). За пределами данного поля устойчивости в оливине начинается процесс окислительного распада. Он характерен для целого ряда геологических обстановок и достаточно подробно изучен с использованием различных методов (Haggerty, Baker, 1967; Champness, Gay, 1968; Champness, 1970; Good, 1974; Shinno et al., 1974; Kohlstedt et al., 1976; Putnis, 1979; Kitamura et al., 1984; Mackwell, 1992; Хисина и др., 1993; Клешев, 1998; Khisina et al., 1998, 2000; Gualteri et al., 2003; Ejima et al., 2012; Martin et al., 2015; Knafelc et al., 2019). В экспериментах по прокаливанию оливина различной железистости на воздухе при атмосферном давлении и температуре >600 °C (Haggerty, Baker, 1967; Champness, 1970; Kohlstedt et al., 1976; Gualteri et al., 2003; Knafelc et al., 2019) в качестве продуктов распада отмечены чисто магнезиальный форстерит, гематит ± магнетит/магнезиоферрит и фаза кремнезема. При температурах выше 800 °C (Клешев, 1998; Gualteri et al., 2003) совместно с фазой кремнезема или вместо нее появляется энстатит. Однако для одновременного образования этих фаз непосредственно из оливина требуется, вследствие структурных различий, весьма высокая энергия активации, поэтому еще в первые годы исследований в этой области предполагалось, что окислительный процесс протекает с участием некой промежуточной фазы, наблюдавшейся при электронно-микроскопических исследованиях и именовавшейся “окси-оливином” (Champness, Gay, 1968; Putnis, 1979). В 1976 году в железорудном месторождении Лайхун (Лаонинг, Китай) был открыт катион-дефицитный железный член группы оливина с идеализированной формулой Fe_{0.5}²⁺□_{0.5}Fe_{1.0}³⁺[SiO₄], получивший название лайхунит (Laihunite..., 1982). Позднее это название стали применять и к частично вакансионным обогащенным Fe³⁺ разновидностям оливина с преобладанием Mg среди двухвалентных катионов (т.н. “магнезиальный лайхунит”). Находки лайхунита известны в измененных эффузивных породах разного состава (Banfield et al., 1990; Martin et al., 2015), в мантийных ксенолитах (Banfield et al., 1992; Faure et al., 2001) и метеоритах (Rietmeijer, 1996; Tomioka et al., 2015; Ling, Wang, 2015); экспериментально он получен при термической

обработке фаялита и железистого форстерита (Kondoh et al., 1985; Iishi et al., 1989; Khisina et al., 1998). Лайхунит имеет искаженную структуру оливина, в которой октаэдры $M2$ заселены Fe^{3+} , а октаэдрические позиции $M1$ послойно занимают двухвалентные катионы и вакансии (Tamada et al., 1983; Iishi et al., 1989).

Окислительный распад форстерита состава $Mg_{1.78}Fe_{0.22}[SiO_4]$ (т.е. близкого к тому, что характерен для оливина из базальтов Толбачика) изучался коллективом под руководством Н.Р. Хисиной (Хисина и др., 1993; Клещев, 1998; Khisina et al., 1998). Этими авторами предложена двухстадийная модель окислительного распада в форстерите состава $(Mg_{1.78}Fe_{0.22})SiO_4$ при температурах 600–700 °С. Первая стадия данного процесса (первые девять часов, образец растерт в пудру) описывается реакцией:



которая протекает вдоль внутренней границы кристалла за счет проникновения кислорода из газовой фазы. В ходе этого процесса на месте исходной оливиновой матрицы появляется чистый форстерит с обогащенными железом уплощенными дефектными участками, сложенными “магнезиальным лайхунитом”. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} при формировании лайхунитовой фазы сопровождается образованием вакансий согласно схеме $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square$ с выносом избытка ионов Fe^{3+} (или Mg^{2+}) и фиксацией их в оксидной форме на внешней поверхности кристалла или внутри микротрещин (Khisina et al., 1998). Когда увеличение толщины этого оксидного слоя начинает препятствовать доступу кислорода, а количество Fe^{2+} в приповерхностной зоне кристалла существенно падает, процесс окисления продолжается преимущественно за счет диффузии катионов из внутренних частей кристалла (Wu, Kohlstedt, 1988). Механизм реакции при этом меняется: вместо “магнезиального лайхунита” совместно с форстеритом возникают магнезиоферрит и фаза SiO_2 :



При температурах выше 770 °С окислительный процесс протекает только по второму механизму, а лайхунитовая фаза становится неустойчивой (Клещев, 1998).

Образование почти чистого форстерита Fe_{97-99} и сопутствующих ему хлопьевидных оксидных агрегатов в наших образцах соответствует, очевидно, второй стадии данного процесса. Другая описанная выше картина распада более сложная для интерпретации. На данном этапе наших исследований не удалось однозначно доказать присутствие в ламеллах, соответствующих “магнезиальному лайхуниту” по валовому составу, самого этого минерала по причине малого размера выделений индивидуальных фаз, однако обнаружить в них оксиды, которые могли бы образоваться вместо или за счет “магнезиального лайхунита”, тоже не удастся (за исключением малого количества гематита). Учитывая, что в кристаллах оливина с описанными ламеллами окислительный распад явно не достиг предельной стадии (на что указывает нахождение здесь форстерита, содержащего более 5 мол. % минерала Fe_2SiO_4), мы считаем вполне возможным сохранение в них промежуточной катион-дефицитной лайхунитовой фазы.

Согласно сведениям из работы (Клещев, 1998), окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} начинается в оливине состава Fe_{89} при 350 °С, что сопровождается появлением магнезиального лайхунита и магнезиоферрита в небольшом объеме, а гематит появляется только при 700 °С. В опытах с более железистым оливином гематит отмечался уже при 600 °С (Haggerty, Baker, 1967; Kondoh et al., 1985; Gualteri et al., 2003; Knafelc et al., 2019). Постоянное присутствие гематита в образцах нашего “окисленного” оливина позволяет считать, что в фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТГИ окислительный распад в магматическом оливине осуществлялся при температурах не ниже 600 °С.

Отметим также, что в наших образцах с лайхунитоподобными ламеллями состав новообразованного форстерита соответствует Fo_{90-95} , хотя в соответствии с результатами опытов (см. ссылки выше) и приведенными на обеих стадиях окислительного процесса должен возникать практически предельный форстерит (надо сказать, однако, что в работах, посвященных экспериментальному окислению оливина, не удалось найти ни одного химического анализа новообразованного форстерита). Появление “промежуточного” по железистости форстерита в данном процессе, тем не менее, хорошо согласуется с результатами моделирования перехода железистого форстерита в высокомагнезиальный в процессе субсолидусного окисления оливина при атмосферном давлении, приведенными в работе (Blondes et al., 2012). Согласно этим данным, при фугитивности кислорода fO_2 выше магнетит-гематитового буфера изменение железистости форстерита в процессе снижения температуры будет определяется серией буферов форстерит–гематит–кварц, как показано на рис. 8 (только в нашем случае вместо кварца выступают другие фазы кремнезема). При температуре ниже $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ окислительный процесс с образованием гематита прекращается.

В фумарольной системе Второго конуса Северного прорыва БТТИ, при содержании в газовой смеси более 90 мол. % атмосферных компонентов O_2 и N_2 (Меняйлов и др., 1980; Zelenski et al., 2011), фугитивность кислорода должна быть близка к воздушной [для атмосферного воздуха $\lg(fO_2) \approx -0.7$]. На диаграмме (рис. 8) видно, что при таких условиях форстерит, максимально близкий к чистому Mg_2SiO_4 , возникает в диапазоне температур около $600\text{--}720\text{ }^{\circ}\text{C}$ (если считать $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ нижней температурной границей протекания окислительного распада с образованием гематита), а “промежуточный” Fo_{90-95} — при $720\text{--}860\text{ }^{\circ}\text{C}$, но по мере снижения температуры газа последний должен становиться неустойчивым и сменяться еще более высокомагнезиальным, стремящимся к составу Fo_{100} . В тех фумарольных камерах Второго конуса, где наблюдается “окисленный” оливин, стабильно содержащий менее 95% минала Mg_2SiO_4 , температура сейчас не превышает $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, и для сохранения оливина такого состава потребовалось бы достаточно быстрое охлаждение — настолько быстрое, чтобы окислительный распад не успел завершиться (что маловероятно). Если же величина $\lg(fO_2)$ при окислительном процессе несколько ниже воздушной (например, меняется вдоль буфера куприт–тенорит $Cu_2O\text{--}CuO$), то с падением температуры форстерит состава Fo_{90-95} уже не будет попадать в область образования Fo_{95-99} , поскольку процесс окисления прекратится. С нашей точки зрения, такая ситуация в фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ была возможна, если на начальных этапах экспляционной деятельности фумарольный газ содержал существенно больше водяного пара и кислотных компонентов, чем в настоящее время; соответственно, фугитивность кислорода была меньшей, но не ниже куприт–теноритового буфера (в фумаролах Второго конуса оксиды меди представлены только теноритом CuO). По данным расчетов из работы (Africano et al., 2002), величины $\lg(fO_2)$, близкие к буферу куприт–тенорит (изменяющиеся от -2.5 при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ до -8.4 при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), получены для газовой смеси, состоящей из типичного вулканического газа и воздуха в молярной пропорции 1 : 1.

Для фумаролы Арсенатной (как наиболее детально изученной), учитывая сказанное, общую последовательность изменения оливина в результате окислительного распада можно представить так. На раннем этапе фумарольной деятельности температура почти во всем объеме фумарольных полостей превышала $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, а фугитивность кислорода находилась близ куприт–теноритового буфера. Магматический оливин состава Fo_{76-87} в этих условиях становился неустойчивым; в нем начинался окислительный распад, который при температурах до $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ (нижняя граница устойчивости “магнезиального лайхунита” — см. выше) протекал по первому механизму — с образованием

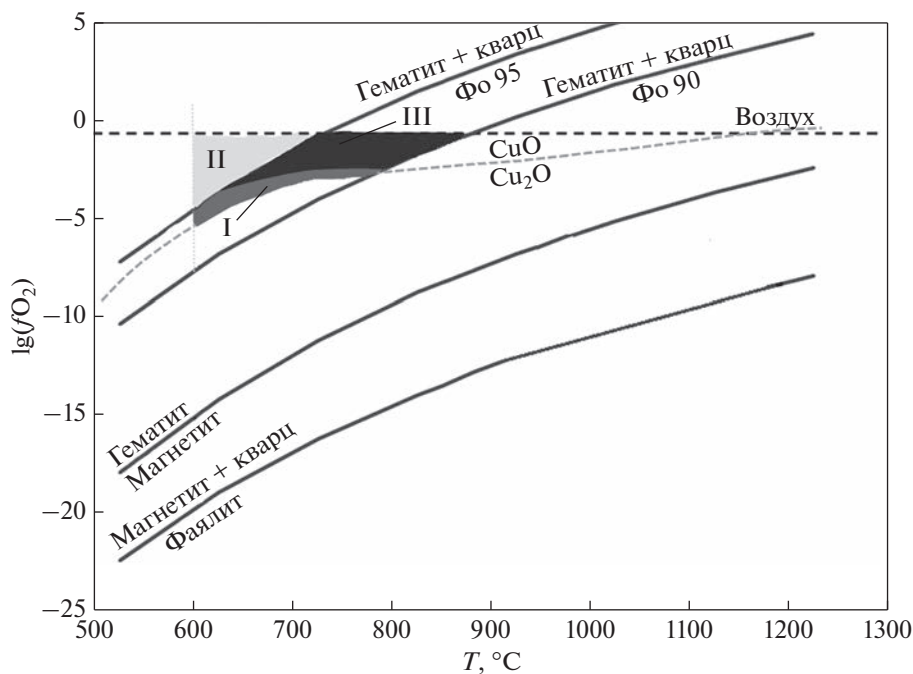


Рис. 8. Изменение состава оливина при субсолидусном окислении в соответствии с серией буферов форстерит–гематит–кварц (Fo – форстерит разного состава), рассчитанных в работе (Blondes et al., 2012): I – поле образования форстерита Fo_{90-95} в результате окислительного распада; II – поле образования форстерита Fo_{95-99} ; III – поле начальной кристаллизации “красного” форстерита в инкрустациях и первичного изменения магматического оливина в глубоких горизонтах фумаролы Арсенатной (в координатах “температура T (°C) – фугитивность кислорода $lg(fO_2)$ ” при давлении = 1 бар). Вертикальной пунктирной линией показана предполагаемая нижняя температурная граница процесса окислительного распада оливина.

Fig. 8. Olivine composition change during subsolidus oxidation in accordance with a series of forsterite–hematite–quartz buffers calculated by Blondes et al. (2012): I – field of forsterite Fo_{90-95} as a result of oxidative decomposition; II – field of forsterite Fo_{95-99} ; III – field of crystallization of “red” forsterite in incrustations and the primary alteration of magmatic olivine in deep levels of the Arsenatnaya fumarole (in coordinates “temperature T (°C) – oxygen fugacity $lg(fO_2)$ ”, pressure = 1 bar). Vertical dotted line shows the assumed lower temperature limit of the oxidation process.

“магнезиального лайхунита”, гематита и форстерита Fo_{90-95} , а далее, при более высокой температуре (в глубоких зонах фумаролы), – преимущественно за счет объемной диффузии в кристалле, с появлением форстерита Fo_{90-95} (или даже чуть более железистого) и оксидных фаз. Этот период, вероятно, был не очень длительным, вследствие чего распаду подвергся не весь объем кристаллов оливина. Затем доля атмосферных компонентов (и, соответственно, фугитивность кислорода) в фумарольном газе возросла, а температура снизилась. Эти условия соответствуют верхней половине изученного разреза фумаролы, где температура опустилась ниже 600 °C еще до того, как величина fO_2 приблизилась к воздушной; процесс окислительного распада здесь прекратился относительно быстро, так что частично сохранился магматический оливин. Глубже, по-видимому, температура еще длительное время оставалась более высокой; в тот временной интервал, когда она составляла 600–700 °C, среди продуктов распада

первичного оливина появился наиболее магнезиальный форстерит состава Fo_{97-99} . В этом же диапазоне температур, вероятно, кристаллизовался и бесцветный или белый почти безжелезистый (≤ 0.01 а.ф. Fe) форстерит, щеточки которого нарастают на стенки фумарольных камер в составе полиминеральных эксталяционных корок. “Красный” друзовый форстерит, встречающийся в таких инкрустациях, первоначально имел состав Fo_{93-94} , а затем претерпел окислительный распад; его область кристаллизации, таким образом, при той же величине $f\text{O}_2$ смещается в более высокотемпературную область, как показано на рис. 8.

Таким образом, продукты окислительного распада оливина могут служить индикаторами величины фугитивности кислорода и температуры в эксталяционных системах, причем не только в активных, но и в потухших. В частности, обнаружение форстерита состава Fo_{98-99} с включениями Mg-Fe оксидов в пределах палеофумарольных полей конуса Высота 1004 позволяет заключить, что древние фумаролы этого объекта тоже характеризовались значительными (>600 °C) температурами и очень высоким окислительным потенциалом среды.

Если для осуществления окислительного распада требуется воздействие на оливин только сильно нагретого атмосферного воздуха, то образование пироксеновых, слюдяных и других описанных выше псевдоморфоз происходит при непосредственном участии агрессивных вулканогенных компонентов газа. Эти две ветви изменения оливина можно рассматривать в целом как независимые явления: кристаллы, заключенные в плотной, ненарушенной трещинами породе, лишенные доступа кислорода, не претерпевают окислительный распад, однако могут замещаться различными минеральными агрегатами, оказавшись на фронте развития газовых метасоматитов. Закономерности изменения химического состава псевдоморфоз в зависимости от температуры и других условий внутри фумарольной системы будут обсуждаться во второй статье этой серии.

Выявленные на Толбачике типы апооливиновых псевдоморфоз весьма специфичны. Как известно, в пневматолито-гидротермальных процессах при температурах ниже 550 °C в самых разных геологических формациях оливина замещается главным образом магнезиальными минералами группы серпентина, реже — тальком или клинохлором (Faust, Fahey, 1964; O'Hanley, Wicks, 1995; Evans, 2004). В экзогенной обстановке по оливину развиваются хлориты и смектиты, в т.ч. их тонкая смесь с оксидами и гидроксидами железа — т.н. иддингсит (Smith, 1959; Fawcett, 1965; Delvigne et al., 1979). Все эти минералы — слоистые силикаты, богатые гидроксильными группами; в толбачинских эксталяционных системах они не образуются даже в относительно низкотемпературных условиях. В изученных нами псевдоморфозах фумарольного происхождения слоистые силикаты представлены только высокофтористыми слюдами, очень редкими в природе — янжуминитом и фтортетраферрифлогопитом. Случаи замещения форстерита флогопитом описаны в метасоматически измененных оливинитах, например, в Маймечя-Котуйской щелочно-ультраосновной провинции на севере Сибири (Васильев, Золотухин, 1975).

Из прочих типов толбачинских апооливиновых псевдоморфоз одни имеют аналоги в других формациях, другие же ранее не были известны в природе. Так, корониты ортопироксенов ряда энстатит–ферросилит вокруг кристаллов оливина описаны в пироксенитах и перидотитах: развитие этих минералов по оливину происходит на поздних стадиях магматического процесса в породах ультраосновного и основного состава нормальной щелочности (Delvigne et al., 1979). Подчеркнем, что в нашем случае образование энстатитовых псевдоморфоз явно относится к фумарольному процессу: по сведениям из монографии (Большое..., 1984), в базальтах БТТИ ортопироксен иногда встречается в сростках с оливином, но он содержит выше 30% минала ферросилита и весьма редок, тогда как энстатит в изученных псевдоморфозах высокомагнезиальный

и наблюдается повсеместно. Псевдоморфозы диопсида по форстериту обычны для магнезиально-скарновой формации, где возникают на ранних этапах скарнообразования (Александров, 1990); они отмечены, например, в кальцифирах Слюдянского района в Прибайкалье (Коржинский, 1944). Для процесса формирования магнезиальных скарнов характерно и развитие по форстериту минералов группы гумита (Шабынин, 1973). В справочнике (Минералы, 1972) сообщается о единичных находках псевдоморфоз по кристаллам оливина кварца и опала. Упоминаний о случаях замещения оливина кристобалитом или эгирин-авгитом в литературных источниках найти не удалось.

Примечательно, что в фумароле Арсенатной смена главных минералов Si, составляющих псевдоморфозы по оливину, снизу вверх по разрезу (и, соответственно, на фоне снижения температуры фумарольного газа) в целом происходит в последовательности, демонстрирующей постепенное увеличение степени конденсации кремнекислородных мотивов: цепочечные силикаты (энстатит, диопсид, клиноэнстатит, эгирин-авгит) → слоистые силикаты (янжуминит, фтортетраферрифлогопит) → кристобалит (формально принадлежащий к классу оксидов, но с каркасной структурой).

Почти постоянное присутствие гематита в апооливиновых агрегатах связано с высокоокислительными условиями, характерными для эксгальационных систем вулкана Толбачик. Этот оксид может образовываться как за счет железа, входившего изначально в состав оливина, так и в результате привноса этого элемента фумарольным газом. В силикатах из псевдоморфоз железо находится преимущественно в форме Fe^{3+} и, чаще всего, в малом количестве. Появление богатых железом эгирин-авгита и фтортетраферрифлогопита может быть обусловлено снижением окислительного потенциала фумарольной системы на определенном этапе ее деятельности (возможно, в результате кратковременного повышения температуры) либо локальным ростом щелочности минералообразующей среды.

Еще один факт, заслуживающий рассмотрения — замещение пироксенами вкрапленников магматического оливина в тех же фумарольных камерах, где в пустотах наблюдаются обильные скопления ничем не замещенного эксгальационного форстерита. Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что в данных условиях изменению подвергается только оливин, содержащий в сколь-нибудь значимом количестве Fe^{2+} , тогда как форстерит, близкий к Fe_{100} , оказывается устойчивым. Если обратиться к диаграмме, показанной на рис. 8, становится понятным, каким образом железистый форстерит сохранился “не окисленным” в течение длительного времени, достаточного для развития по нему пироксеновых псевдоморфоз. В таком случае форстерит Fe_{93-94} (описанный выше красный форстерит) в инкрустациях тоже мог подвергаться частичной псевдоморфизации еще до того, как он претерпел окислительный распад. В срезах фумарольных силикатных корок иногда действительно встречаются участки, где в агрегатах кристаллов диопсида заключены выделения форстерита неправильной формы, что, возможно, явилось следствием частичного замещения эксгальационного форстерита диопсидом.

ВЫВОДЫ

В фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик изменение оливина базальтов, имеющего состав Fe_{72-90} , под влиянием высокотемпературного газа происходит двумя путями, в целом независимыми друг от друга. Первый — это т.н. окислительный распад такого оливина на высокомагнезиальный форстерит состава Fe_{90-100} , “магнезиальный лайхунит” ($\square_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}^{3+}Si_{1.0}O_4$, а также гематит и другие оксиды. Этот процесс осуществляется благодаря привносу только кислорода в высокотемпературной (выше 600 °C) обстановке. Состав форстерита, образовавшегося в результате окислительного распада первичного оливина, можно рассматривать в качестве инди-

катора условий (температуры и фугитивности кислорода) в эксгаляционной системе. Второй путь — изменение оливина с существенным изменением химического состава, протекающее при газовой-метасоматическом процессе с участием агрессивных вулканогенных компонентов, в результате чего в разных случаях возникают гематит-магнезиоферрит-энстатитовые (иногда с фторэденитом), гематит-магнезиоферрит-диопсидовые, гематит-клиноэнстатитовые, эгирин-авгитовые, гематит-хондродитовые, гематит-янжуминитовые, фтортетраферрифлогопитовые, тенорит-гематит-кристобалитовые, кремнеземовые с гематитом и фторидами (флюоритом, селлаитом, ральстонитом), а также опаловые псевдоморфозы. В активной фумароле Арсенатной смена главных минералов Si в этих псевдоморфозах происходит на фоне спада температуры в последовательности, демонстрирующей постепенное увеличение степени конденсации кремнекислородных мотивов: оливин → ортопироксен (энстатит) → клинопироксен (диопсид, клиноэнстатит, эгирин-авгит) → слюды (янжуминит, фтортетраферрифлогопит) → кристобалит.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050 (минералогическое и петрологическое изучение материала, генетический анализ: М.О.Б. и И.В.П.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М. Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990**. 344 с.
- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 / под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, **1984**. 637 с.
- Булах М.О., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Максимально фтористый флюоборит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 2. С. 42–56.
- Васильев Ю.Р., Золотухин В.В. Ультраосновные пегматоиды некоторых оливинитовых интрузий севера Сибирской платформы / Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. **1975**. Т. 8. С. 237–263.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 2. С. 3–17.
- Волюнец О.Н., Флеров Г.Б., Хренов А.П., Ермаков В.А. Петрология вулканических пород трещинного Толбачинского извержения 1975 г. // ДАН СССР. **1976**. Т. 228. № 6. С. 1419–1422.
- Волюнец О.Н., Флеров Г.Б., Андреев В.Н. Петрохимия, геохимия и вопросы генезиса пород БТТИ 1975–1976 гг. // ДАН СССР. **1978**. Т. 238. № 4. С. 940–943.
- Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Котляров А.В., Кулаков Р.Ю., Карманов Н.С. Физико-химические параметры кристаллизации расплавов в промежуточных надсубдукционных камерах (на примере вулканов Толбачинский и Ичинский, Камчатка) // Геология и геофизика. **2016**. Т. 57. № 7. С. 1265–1291.
- Клещев А.А. Фазовые и структурные превращения высокомагнезиального оливина при низкотемпературном окислении. Автореф. дис. ... к. г.-м. н. М., **1998**. 26 с.
- Коржинский Д.С. Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири // Труды Института геологических наук. **1944**. Вып. 61. 112 с.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980**. 235 с.
- Минералы: Справочник (под ред. Ф.В. Чухрова) Т. 3. вып. 1. М.: Наука. **1972**. 884 с.
- Миронов Н.Л., Портнягин М.В. Связь окислительно-восстановительных условий плавления мантии и содержаний меди и серы в первичных магмах на примере Толбачинского дола и хребта Хуан де Фука (Тихий океан) // Петрология. **2018**. Т. 26. № 2. С. 140–162.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, **1983**. 165 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф. Реликты постэруптивной деятельности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка // Вулканология и сейсмология. **1992**. № 5–6. С. 66–86.
- Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 5–6. С. 826–843.
- Плечов П.Ю., Щербаков В.Д., Некрылов Н.А. Экстремально магнезиальный оливин в магматических породах // Геология и геофизика. **2018**. Т. 59. № 12. С. 2129–2147.

Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф., Сулимова Н.В. Минералы меди и свинца древних фумарольных полей горы 1004 (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. **1994**. № 3. С. 35–49.

Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. (ТТИ-50) / под ред. Е.И. Гордеева и Н.Л. Добрецова. Новосибирск: изд-во СО РАН, **2017**. 421 с.

Хусина Н.Р., Храмов Д.А., Клещев А.А., Сафрошкин В.Ю. Кинетика окисления оливина $\text{Mg}_{1.78}\text{Fe}_{0.22}\text{SiO}_4$ при 700 °С // Доклады АН. **1993**. Т. 333. № 4. С. 498–502.

Шабунин Л.И. Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, **1973**. 214 с.

Basalt Alteration in High-Temperature Oxidizing-Type Fumaroles at the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). Part 1. Processes and Products of Olivine Alteration

M. O. Bulakh^{a, *}, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, and M. A. Nazarova^b

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bInstitute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

*e-mail: aregon27@mail.ru

This paper is devoted to the olivine pseudomorphization processes occurring in basalt under the action of high-temperature O_2 -rich gas in oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). The alteration of olivine with composition Fo_{72-90} in a terraneous oxidizing-type exhalation system involves two independent processes: (1) oxidative breakdown (above 600 °C) with the formation of forsterite Fo_{90-100} together with hematite, magnesioferrite, and, presumably, “magnesian laihunite”; (2) replacement by mineral aggregates in which pyroxenes [enstatite, clinoenstatite, diopside, aegirine-augite ($\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$)($\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) Si_2O_6], low-alumina fluoromagnesian micas (yangzhumingite and fluorotetraferriphlogopite), chondrodite or cristobalite are the main components accompanied by hematite, sometimes with magnesioferrite or tenorite. In the active Arsenatnaya fumarole, the change of the main Si minerals in pseudomorphs with the gas temperature decrease occurs in a sequence that generally reflects an increase in the degree of condensation of tetrahedral Si-O motifs: olivine (forsterite) → orthopyroxene (enstatite) → clinopyroxenes → micas → cristobalite.

Keywords: pseudomorphs, oxidative breakdown of olivine, gas metasomatism, forsterite, yangzhumingite, fluorotetraferriphlogopite, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

- Africano F., Bernard A. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2000**. Vol. 97. P. 475–495.
- Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth Planets Space*. **2002**. Vol. 54. P. 275–286.
- Africano F., Bernard A., Korzhinsky M. High temperature volcanic gas geochemistry (major and minor elements) at Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuril arc, Russia. *Vulcanica*. **2003**. Vol. 1. P. 87–94.
- Aleksandrov S.M. Geochemistry of Skarn and Ore Formation in Dolomites. VSP (Utrecht, Tokyo), **1998**. 300 p.
- Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T.L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D’Orazio L. Copper minerals at Vesuvius Volcano (Southern Italy). *Minerals*. **2019**. Vol. 9. N 12. Paper 730.
- Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In K. Nemeth (Ed.), *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology*, **2016**. P. 267–322.
- Banfield J.F., Veblen D.R., Jones F. Transmission electron microscopy of subsolidus oxidation and weathering of olivine. *Contrib. Miner. Petrol.* **1990**. Vol. 106. P. 110–123.
- Banfield J.F., Dyar M.D., McGuire A.V. The defect microstructure of oxidized mantle olivine from Dish Hill, California. *Amer. Miner.* **1992**. Vol. 77. P. 977–986.
- Blondes M.S., Brandon M.T., Reiners P.W., Page F.Z., Kita N.T. Generation of forsterite olivine ($\text{Fo}_{99.8}$) by subsolidus oxidation in basaltic flows. *J. Petrol.* **2012**. Vol. 53. N 5. P. 971–984.
- Bulakh M.O., Pekov I.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G. Extremely fluorine-rich fluoborite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka). *Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. N 7. P. 432–441.

- Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C.M., Russo M. Vulcano: Tre Secoli di Mineralogia. Associazione Micro-mineralogica Italiana, Cremona, **2011**. 344 p.
- Champness P.E. Nucleation and growth of iron oxides in olivines, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Miner. Mag.* **1970**. Vol. 37. P. 790–800.
- Champness P.E., Gay P. Oxidation of olivines. *Nature*. **1968**. Vol. 218. P. 157–158.
- Cortés J.A., Wilson M., Condliffe E., Francalanci L. The occurrence of forsterite and highly oxidizing conditions in basaltic lavas from Stromboli volcano, Italy. *J. Petrol.* **2006**. Vol. 47. P. 1345–1373.
- Del Moro S., Renzulli A., Landi P., La Felice S., Rosi M. Unusual lapilli tuff ejecta erupted at Stromboli during the 15 March 2017 explosion shed light on the nature and thermal state of rocks forming the crater system of the volcano. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2013**. Vol. 254. P. 37–52.
- Delvigne J., Bisdom E.B.A., Sleeman J., Stoops J. Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pedologie*. **1979**. Vol. 29. N 3. P. 247–309.
- Dobretsov N.L., Simonov V.A., Kotlyarov A.V., Kulakov R.Yu., Karmanov N.S. Physicochemical parameters of melt crystallization in intermediate suprasubduction chambers (by the example of Tolbachik and Ichinskii Volcanoes, Kamchatka). *Rus. Geol. Geophys.* **2016**. Vol. 57. N 7. P. 993–1015.
- Einaudi M.T., Hedequist J.W., Inan E.E. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems from porphyry to epithermal environments. Society of Economic Geologist, Special Publication N 10. **2003**. P. 285–313.
- Ejima T., Akasaka T., Nagao T., Onfuji H. Oxidation state of Fe in olivine in andesitic scoria from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sc.* **2012**. Vol. 107. P. 215–225.
- Evans B.W. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.* **2004**. Vol. 46. P. 479–506.
- Faure F., Trolliard G., Montel J.-M., Nicollet C. Nano-petrographic investigation of a mafic xenolith (maar de Beaunit, Massif Central, France). *Eur. J. Miner.* **2001**. Vol. 13. P. 27–40.
- Faust G.T., Fahey J.J. The serpentine-group minerals. Washington: Geological Survey Professional Paper, **1964**. 92 p.
- Fawcett J.J. Alteration products of olivine and pyroxene in basalt lavas from the Isle of Mull. *Miner. Mag.* **1965**. Vol. 35. P. 55–68.
- Ganino C., Libourel G., Bernard A. Fumarolic incrustations at Kudryavy volcano as a guideline for high-temperature ($>850^\circ\text{C}$) extinct hydrothermal systems. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2019**. Vol. 376. P. 75–85.
- Garavelli A., Laviano R., Vurro F. Sublimation deposition from hydrothermal fluid at the Fossa crater – Vulcano, Italy. *Eur. J. Miner.* **1997**. Vol. 9. P. 423–432.
- Garcia M.O., Pietruszka A.J., Rhodes J.M., Swanson K. Magmatic processes during the prolonged Pu'u O'o eruption of Kilauea volcano, Hawaii. *J. Petrol.* **2000**. Vol. 41. N 7. P. 967–990.
- Getahun A., Reed M.H., Symonds R. Mount St. Augustine volcano fumarole wall rock alteration: mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1996**. Vol. 71. P. 73–107.
- Good A.D.T. Oxidation of natural olivines. *Nature*. **1974**. Vol. 248. P. 500–501.
- Gualteri A.F., Gemmi M., Dapiaggi M. Phase transformation and reaction kinetics during the temperature induced oxidation of natural olivine. *Amer. Miner.* **2003**. Vol. 88. P. 156–1574.
- Haggerty S.E., Baker I. The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. Part I: high-temperature alteration. *Contrib. Miner. Petrol.* **1967**. Vol. 16. P. 233–257.
- Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.* **2009**. Vol. 177. P. 941–948.
- Horwell C.J., Williamson B.L., Llewellyn E.W., Danby D.E., Le Blond J.S. The nature and formation of cristobalite at the Soufriere Hills volcano, Montserrat: implications for the petrology and stability of silicic lava domes. *Bul. Volcanol.* **2013**. Vol. 75. N 3. P. 696.
- Hughes J.M., Stoiber R.E. Vanadium sublimates from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1985**. Vol. 24. N 3–4. P. 283–291.
- Hughes J.M., Drexler J.W., Campana C.F., Malinconico M.L. Howardevansite, $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: Descriptive mineralogy and crystal structure. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. N 1–2. P. 181–186.
- Iishi K., Okamoto K., Konomi M. Formation of laihunite from Fe-(Mg,Co,Mn,Ca) olivines. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. **1989**. Vol. 8. P. 345–356.
- Kamenetsky V.S., Belousov A., Sharygin V.V., Zhitova L.M., Ehrig K., Zelenski M.E., Chaplygin I., Yudovskaya M.A., Nesterenko P.N., Zakharov S.M. High-temperature gold-copper extraction with chloride flux in lava tubes of Tolbachik volcano (Kamchatka). *Terra Nova*. **2019**. Vol. 31. P. 511–517.
- Khisina N.R., Khranov A., Kleshchev A.A., Safroshkin V.Yu. Kinetics of oxidation of olivine $\text{Mg}_{1.78}\text{Fe}_{0.22}\text{SiO}_4$ at 700°C . *Rep. Acad. Sci.* **1993**. Vol. 333. N 4. P. 498–502 (in Russian).
- Khisina N.R., Khranov D.A., Kleshchev A.A., Langer K. Laihunization as a mechanism of olivine oxidation. *Eur. J. Miner.* **1998**. Vol. 10. P. 229–238.

- Kitamura M., Shen B., Banno S., Morimoto N. Fine textures of laihunite, a nonstoichiometric distorted olivine-type mineral. *Miner. Mag.* **1984**. Vol. 69. P. 154–160.
- Kleshchev A.A. Phase and structural transformations of high-magnesian olivine under low-temperature oxidation. *PhD thesis, summary*. Moscow, **1998**. 26 p. (in Russian)
- Knafele J., Filiberto J., Ferré E.C., Conder J.A., Costello L., Crandall J.R., Dyar M.D., Fredman S.A., Hummer D.R., Schwenzer S.P. The effect of oxidation on the mineralogy and magnetic properties of olivine. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 694–702.
- Kohlstedt D.L., Goetze C., Durham W.B., Sande J.V. New technique for decorating dislocations in olivine. *Science*. **1976**. Vol. 191. P. 1045–1046.
- Kolesov B.A., Geiger C.A. Raman spectroscopic study of Fe-Mg olivine. *Phys. Chem. Miner.* **2004**. Vol. 31. P. 142–154.
- Kondoh S., Kitamura M., Morimoto N. Synthetic laihunite ($v_x\text{Fe}_{2-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{SiO}_4$), an oxidation product of olivine. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 737–746.
- Korzhinsky D.S. Regularities of the association of minerals in the rocks of the Archean of Eastern Siberia. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1944**. Iss. 61. 112 p. (in Russian).
- Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Bulgakov R.F., Shmulovich K.I. Condensate composition and native metals in sublimates of high-temperature gas streams of Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuriles. *Geochem. Int.* **1996**. Vol. 34. P. 1057–1064.
- Lacroix A. Les minéraux des fumaroles de l'éruption du Vésuve en Avril 1906. *Bull. Soc. Française Minéral. Cristallogr.* **1907**. Vol. 30. P. 219–266.
- Laihunite Research Group. Laihunite – a new iron silicate mineral. *Geochemica (China)*. **1982**. Vol. 1. P. 105–114.
- Liang Y., Miranda C.R., Scandolo S. Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from ab initio parametrized polarizable force field. *J. Chem. Phys.* **2006**. Vol. 125. <https://doi.org/10.1063/1.2390709>
- Ling Z., Wang A. Spatial distribution of secondary minerals in the Martian meteorite MIL 03346, 168 determined by Raman spectroscopic imaging. *J. Geophys. Res.: Planets*. **2015**. Vol. 120 (6). P. 1141–1159.
- Mackwell S.I. Oxidation kinetics of fayalite Fe_2SiO_4 . *Phys. Chem. Miner.* **1992**. Vol. 19. P. 220–228.
- Martin A.M., Médard E., Devouard B., Keller L.P., Richter K., Devidal J.-L., Rahman Z. Fayalite oxidation processes in obsidian cliffs rhyolite flow, Oregon. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. N 5–6. P. 1153–1164.
- McKeown D.A., Bell M.I., Caracas R. Theoretical determination of the Raman spectra of single-crystal forsterite (Mg_2SiO_4). *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 980–986.
- Menyailov I.A., Nikitina L.P., Shapar V.N. Geochemical Features of Exhalations of the Great Fissure Tolbachik Eruption. Moscow: Nauka, **1980**. 235 p. (in Russian)
- Minerals (ed. by N.F. Chukhrov). Vol. 3, Iss. 1. Moscow: Nauka, **1972**. 884 p. (in Russian)
- Mironov N.L., Portnyagin M.V. Coupling of redox conditions of mantle melting and copper and sulfur contents in primary magmas of the Tolbachinsky Dol (Kamchatka) and Juan de Fuca Ridge (Pacific Ocean). *Petrol.* **2018**. Vol. 26. P. 145–166.
- Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-eruptive Metasomatism and Ore Genesis: the Great Tolbachik Fissure Eruption 1975–1976 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983**. 165 p. (in Russian)
- Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Relicts of post-eruptive activity on the old cones of Tolbachinsky Dol, Kamchatka. *Volcan. Seismol.* **1992**. N 5–6. P. 66–86 (in Russian).
- Nitsan U. Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *J. Geophys. Res.* **1974**. Vol. 79. N 5. P. 706 – 711.
- O'Hanley D.S., Wicks F.G. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 753–773.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 905–917.
- Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 305–322.
- Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.V., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Rus. Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.
- Plechov P.Yu., Shcherbakov V.D., Nekrylov N.A. Extremely magnesian olivine in igneous rocks. *Rus. Geol. Geophys.* **2018**. Vol. 59. N 12. P. 1702–1717.
- Putnis A. Electron petrography of high-temperature oxidation in olivine from Rhum layered intrusion. *Miner. Mag.* **1979**. Vol. 43. P. 243–246.
- Rietmeijer F.M. Cellular precipitates of iron oxide in olivine in a stratospheric interplanetary dust particle. *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. P. 877–885.
- Russo M. Minerali di formazione fumarolica della grande eruzione Vesuviana del 1906. Napoli, **2006**. 39 p.

Serafimova E.K., Semenova T.F., Sulimova N.V. Minerals of copper and lead of ancient fumarole fields of Mount 1004 (Kamchatka). *Volcan. Seismol.* **1994**. N 3. P. 35–49 (in Russian).

Shabynin L.I. Formation of Magnesian Skarns. Moscow: Nauka, **1973**. 214 p. (in Russian)

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Sidorov E.G. A new mineral ferrisanidine, $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$, the first natural feldspar with species-defining iron. *Minerals*. **2019a**. Vol. 9. N 12. Paper 770.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Zubkova N.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Natural forsterite strongly enriched by arsenic and phosphorus: chemistry, crystal structure, crystal morphology and zonation. *Phys. Chem. Miner.* **2019b**. Vol. 46. N 9. P. 889–898.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 1: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020a**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 2: Tectosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020b**. Vol. 32. N 1. P. 121–136.

Shchipalkina N.V., Vereshagin O.S., Pekov I.V., Belakovsky D.I., Koshlyakova N.N., Shilovskikh V.V., Pankin D.V., Britvin S.N., Sandalov F.D., Sidorov E.G. Ryabchikovite, $CuMg(Si_2O_6)$, a new pyroxene group mineral, and some genetic features of natural anhydrous copper silicates. *Amer. Miner.*, in press. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8620>

Sigurdsson H., Brown G.M. An unusual enstatite-forsterite basalt from Kolbeinsey Island, North of Iceland. *J. Petrol.* **1970**. Vol. 11. N 2. P. 205–220.

Smith W.W. Pseudomorphs after olivine in Markle basalt. *Miner. Mag.* **1952**. Vol. 32. P. 324–331.

Stoiber R.E., Rose W.I. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1974**. Vol. 38. P. 495–516.

Symonds R.B. Scanning electron microscope observations of sublimates from Merapi Volcano, Indonesia. *Geochem. J.* **1993**. Vol. 27. P. 337–350.

Tamada O., Shen B., Morimoto N. The crystal structure of laihunite $v_{0.4}Fe_{0.8}^{2+}Fe_{0.8}^{3+}SiO_4$ – nonstoichiometric olivine-type mineral. *Miner. J.* **1983**. Vol. 11. P. 382–391.

Taran Y.A., Bernard A., Gavilanes J.-C., Lunezheva E., Cortes A., Armenta M.A. Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas-atmosphere interaction. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2001**. Vol. 108. P. 245–264.

The Great Tolbachik Fissure Eruption (eds. S.A. Fedotov and Y.K. Markhinin). New York: Cambridge University Press, **1983**. 341 p.

The Tolbachik Fissure Eruption 2012–2013 (eds. by E.I. Gordeev and N.L. Dobretsov). Novosibirsk: SB RAS, **2017**. 421 p. (in Russian).

Tomiooka N., Morlok A., Koike C., Kohler M., Grady M. Laihunite in planetary materials an FTIR and TEM study of oxidized synthetic and meteoritic Fe-rich olivine. *J. Miner. Petrol. Sc.* **2012**. Vol. 107. P. 157–166.

Tribaudino M., Mantovani L., Bersani D., Lottici P.P. Raman spectroscopy of (Ca,Mg)MgSi₂O₆ clinopyroxenes. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1339–1347.

Turchkova A.G., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G., Britvin S.N. Manganese mineralization in fumarole deposits at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *IX International symposium “Mineral Diversity: Research and Preservation”*. Sofia, **2017**. P. 9.

Vasiliev Yu.R., Zolotukhin V.V. Ultrabasic pegmatoids of some olivinite intrusions of the north of the Siberian platform. *Mat. on genetic and experimental miner.* **1975**. Vol. 8. P. 237–263 (in Russian).

Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcanol. Seismol.* **2016**. Vol. 10. N 2. P. 71–85.

Volynets O.N., Flerov G.B., Khrenov A.P., Ermakov V.A. Petrology of volcanic rocks of the fissure Tolbachinsky eruption of 1975. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1976**. Vol. 228. N 6. P. 1419–1422 (in Russian).

Volynets O.N., Flerov G.B., Andreev V.N. Petrochemistry, geochemistry and questions of genesis of the GTFE rocks 1975–1976. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 238. N 4. P. 940–943 (in Russian).

Wu T., Kohlstedt D.L. Rutherford backscattering spectroscopy study of (Mg,Fe)₂SiO₄. *J. Amer. Ceramic Soc.* **1988**. Vol. 71. N 7. P. 540–545.

Zambonini F. Mineralogia Vesuviana. *Atti R. Ace. Sc. Fis., Mat. Ser. 2*. **1910**. Vol. 14/7. P. 1–386.

Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Eur. J. Miner.* **2005**. Vol. 17. P. 107–118.

Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovsky D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $Cu_3(VO_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**. Vol. 23. P. 475–481.