= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

ЭКСГАЛЯЦИОННЫЙ ГЕМАТИТ ИЗ ФУМАРОЛ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА): ТИПОХИМИЗМ, МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЗАИМООТНОШЕНИЯ С ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ

© 2023 г. Ф. Д. Сандалов^{1, *}, почетный. член И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹, А. В. Латышев^{1, 2}, д. чл. П. С. Жегунов³

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

> ²Институт физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН, ул. Большая Грузинская, 10, Москва, 123242 Россия

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, б-р Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия *o. mail. бодов сандаюх@усандог. т.

*e-mail: fyodor.sandalov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г. После доработки 23.06.2023 г. Принята к публикации 24.06.2023 г.

Детально исследован эксгаляционный гематит из фумарол вулкана Толбачик (Камчатка). В нем зафиксированы значительные примеси халькофильных элементов: олова (до 9.2 мас. % SnO₂ - максимальное содержание для природного гематита), меди (до 4.7 мас. % CuO) и, впервые для этого минерала, сурьмы (до 2.6 мас. % Sb₂O₅). Другие существенные примеси: Ti, Mg, Mn, Al, Cr. Установлены ранее неизвестные Sn-Cu- и Sn-Cu-Sb-содержащие разновидности гематита и новые для этого минера-ла изоморфные схемы Sn⁴⁺ + Cu²⁺ \rightarrow 2Fe³⁺ и Sb⁵⁺ + 2(Cu,Fe)²⁺ \rightarrow 3Fe³⁺. Показано, что в толбачинских фумаролах окислительного типа гематит является ведущим концентратором Sn и Sb. Охарактеризована эпитаксия на гематите минералов группы рутила (касситерита, рутила и трипугиита), шпинелидов (магнезиоферрита, ганита и купрошпинели) и корунда. Образование богатого примесями эксгаляционного гематита происходило в температурном интервале 500-850 °C. Источником халькофильных элементов (Sn, Sb, Cu, Zn) выступил вулканический газ, а труднолетучих компонентов (Mg, Al, Cr, Ti) – вмещающий фумарольные камеры базальт; для Fe, Мп и V предполагается смешанный источник. Халькофильная специфика состава примесей – типоморфный признак фумарольного гематита. В фумаролах Толбачика установлен мартит, что указывает на повышение окислительного потенциала в ходе эксгаляционного минералообразования.

Ключевые слова: гематит, касситерит, мартит, олово, эпитаксия, типохимизм, изоморфизм, фумарола, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523040081, EDN: EGWLVU

ВВЕДЕНИЕ

Гематит α -Fe₂O₃ является одним из самых распространенных оксидных минералов в земной коре. Это важный промышленный источник железа и минеральный пигмент. Будучи полигенным, гематит может быть использован как индикатор высокоокислительной обстановки минералообразования: так, гематит-магнетитовое минеральное равновесие (известное как гематит-магнетитовый буфер, HM buffer) широко используется в петрологии для оценки fO_2 (Frost, 1991). Обладающий полупроводниковыми свойствами синтетический α -Fe₂O₃, будучи легированным различными металлами (например, Sn), рассматривается в качестве перспективного фотоанода для солнечных батарей (Ling et al., 2011; Zhu et al., 2019; Zhang et al., 2020).

Помимо гематита, кристаллизующегося в тригональной сингонии, для Fe₂O₃ известно еще четыре полиморфные модификации (Machala et al., 2011; Tuček et al., 2015; Sharygin, 2019): маггемит (γ -Fe₂O₃, кубический шпинелид с тетрагональной надструктурой), логуфэнит (ε-Fe₂O₃, ромбический: Хи et al., 2017), а также две синтетические фазы, полученные в виде нанокристаллов — это β -Fe₂O₃ (кубический) и ζ -Fe₂O₃ (моноклинный: Tuček et al., 2015). Гематит среди всех модификаций Fe₂O₃ обладает самым широким полем термодинамической стабильности. Маггемит является довольно распространенной в приповерхностных и подводных отложениях метастабильной фазой, образующейся в т.ч. в ходе топотактического перехода (при перестройке катионной подрешетки при неизменном состоянии анионной) при низкотемпературном окислении магнетита (Dunlop, Özdemir, 1997; Gehring et al., 2009): такой процесс называется маггемитизацией. При температурах от 250 до 750 °C маггемит довольно быстро трансформируется в гематит (Banerjee, 1991; Dunlop, Özdemir, 1997), однако в процессе окисления магнетита в неравновесной системе могут образовываться магнетит-маггемитовые твердые растворы, существующие при температурах ниже 600 °C (Lindsley, 1991). Стабильность маггемита увеличивается в условиях аридного климата (Navrotsky et al., 2008; Gehring et al., 2009), а также при вхождении некоторых примесей (например, Al, тогда как примесь Ті в маггемите не оказывает существенного влияния на его устойчивость: Banerjee, 1991). Логуфэнит установлен в образцах базальтового шлака из вулканического комплекса Менан (Айдахо, США), где образует нанокристаллы размером от 20 до 120 нм в ассоциации с гематитом и маггемитом (Xu et al., 2017). Такая минеральная ассоциация из трех полиморфов Fe_2O_3 , слагающая красную корку на базальтовом шлаке, возникает в результате выветривания железосодержащего стекла. Учитывая в целом слабую изученность продуктов выветривания вулканических пород на наноуровне, можно предположить, что логуфэнит является не таким редким минералом, как это сейчас представляется.

Гематит обилен в отложениях как действующих, так и потухших фумарол окислительного типа на многих вулканах мира (Stoiber, Rose, 1974; Серафимова; 1979; Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; Balić-Žunić et al., 2016). В фумаролах, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке (Большое..., 1984), гематит является одним из главных "рудных" минералов. Такой гематит исследован С.И. Набоко и С.Ф. Главатских, установившими три его разновидности (Набоко, Главатских, 1983): 1) эксгаляционный (нередко крупнокристаллический, ассоциирующий с теноритом), 2) метасоматический (мелкокристаллический, продукт газовометасоматического изменения базальта), 3) экзогенный (продукт окисления железосодержащих минералов в базальтовом шлаке). В пластинчатых кристаллах гематита из толбачинских фумарол было отмечено высокое содержание олова: до 4.5 мас. % SnO₂ (Серафимова, Ананьев, 1992). Стоит отметить, что примеси Sn и других халькофильных элементов (Cu, Zn) в гематите из других геологических формаций фиксируются очень редко (Sunagawa, Flanders, 1965; Минералы, 1965; Lufkin, 1976; Jensen, 1985; Barkov et al., 2008; Yazgan, 2015), и можно сказать, что в целом они нетипичны для этого минерала.

В настоящей работе приведены новые данные о гематите из фумарол Толбачика.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы с гематитом собраны нами в ходе полевых работ 2012–2022 гг. В основном они отбирались на фумарольных полях Второго шлакового конуса Северного прорыва

Большого трещинного Толбачинского извержения 1975—1976 гг. (далее — СП БТТИ: Большое..., 1984). Преобладающая часть материала происходит из отложений активной фумаролы Арсенатная (более сотни образцов). Семь образцов отобрано из расположенных неподалеку от Арсенатной активных фумарол Ядовитая и Главная Теноритовая (описание этих фумарол см. в работах: Вергасова, Филатов, 2016; Булах, 2023), а еще один — из небольшой безымянной фумаролы, которая находится в 10 м к северу от Ядовитой. Также исследован 41 образец из палеофумарол Южного фумарольного поля древнего шлакового конуса Высота 1004.

Химический состав гематита, его микроморфология и взаимоотношения с другими фумарольными минералами исследованы в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxⁿ (с площадью активной зоны кристалла равной 50 мм² и сверхтонким окном ATW-2) с разрешением 124 эВ. Диаметр электронного зонда 3–5 мкм. Количественный анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 70 нА. Накопление ЭД-спектров происходило в течение 70 с, не учитывая "мертвое" время. Использованы следующие стандарты: Mg - MgO, $Al - Al_2O_3$, $Sb - Sb_2S_3$, а для Cu, Zn, Mn, Fe, V, Cr, Ti и Sn – чистые металлы. Оптимизация условий получения стандартных спектров и последующих аналитических измерений производилась по Кα-линии металлического Со. Линии К-серий использованы в качестве аналитических для большинства элементов, а для Sn и Sb взяты линии L-серий. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались в изученных образцах ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Исследования зависимости магнитной восприимчивости (MB) от температуры для образцов, содержащих мартит, проведены на многофункциональном каппаметре MFK1-FA с термоприставкой CS-3 (AGICO, Чехия) в Институте физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН. Образцы гематита были предварительно истерты в порошок, получены навески объемом 0.25 см³. Далее каждый образец нагревался в автоматическом режиме в атмосфере воздуха с 25 до 700 °C, а потом охлаждался до комнатной температуры; скорость нагрева и остывания составляла 12–13 °C/мин.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР-, или рамановские) сняты на приборе EnSpectr R532 (Россия) на кафедре минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Устройство оснащено диодным лазером с длиной волны 532 нм, мощность возбуждающего излучения при измерениях составила 4–5 мВт. Съемка спектров произведена на неориентированных образцах в диапазоне частот $100-2000 \text{ см}^{-1}$ при разрешающей способности 6 см⁻¹. Спектры получены при увеличении 40× и диаметре фокального пятна 5–10 мкм, накопление сигнала происходило в течение 1 с при усреднении по 20–30 экспозициям.

КР-спектры, а также некоторые РЭМ-изображения и цветные фотографии образцов гематита и ассоциирующих с ним минералов вынесены в Приложение https://disk.yandex.ru/i/HEg1hpQLvgyOGA. Ссылки на них ниже даны с добавлением буквы П к номеру рисунка: П1–П6.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ, МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЕМАТИТА В ФУМАРОЛАХ ТОЛБАЧИКА

Активные фумаролы Ядовитая и Арсенатная являются хорошо известными минералогическими объектами, эталонными для исследования минералогии фумарол окислительного типа (Пеков и др., 2020). Минерализация этих объектов, в том числе оксидная, активно изучается нашей исследовательской группой (Pekov et al., 2018а, 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020, 2021, 2023; описание фумарол и условий формирования ок-

сидной минерализации, а также дополнительные литературные ссылки см. в указанных работах). Гораздо менее богатыми по минеральному составу инкрустаций являются Главная Теноритовая и упомянутая выше безымянная фумаролы. Первая расположена чуть южнее Арсенатной; по нашим данным, в ее отложениях на глубине от 20 см до 1.5 м инкрустации представлены в основном теноритом, образующим как тонкокристаллические корки, так и сростки крупных кристаллов (длина игольчатых кристаллов достигает 8 см). В Главной Теноритовой отмечены гематит, сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов [крашенинниковит KNa₂CaMg(SO₄)₃F, метатенардит Na_2SO_4 (гексагональный), вантгоффит $Na_6Mg(SO_4)_4$, лангбейнит $K_2Mg_2(SO_4)_3$], медные сульфаты, йохиллерит NaMg₃Cu(AsO₄)₃, селлаит и флюорит. Минералогия безымянной фумаролы скуднее: здесь гематит образует собственные мелкие кристаллы в ассоциации с мартитом, диопсидом и ангидритом на слабо измененном базальтовом шлаке, а других минералов не обнаружено. На палеофумарольных полях Высоты 1004 (возрастом около 2000 лет), в т.ч. в отложениях Южного фумарольного поля (ЮФП) и ранее отмечалась богатая гематитовая минерализация (Набоко, Главатских, 1983), а о минеральных ассоциациях подробнее см. ниже.

Отметим также, что кирпично-красный цвет прогретого фумарольными газами базальта обусловлен присутствием тонкораспыленного гематита, образовавшегося при окислении железа в минералах и стекле этой породы, причем не только на стадии выветривания (Набоко, Главатских, 1983), но и непосредственно при воздействии фумарольного газа (Булах, 2023; Булах и др., 2023).

Наиболее интересна с минералогической и генетической точек зрения яснокристаллическая разновидность гематита. Такой гематит представлен кристаллами размером от 0.02 мм до 4 см (наиболее крупными являются скелетные пластинчатые кристаллы), которые обладают богатой морфологией (рис. 1, 2), а иногда и нетипичным для этого минерала химическим составом. Они находятся в самых разнообразных минеральных ассоциациях с фумарольными оксидами, сульфатами, арсенатами, ванадатами, силикатами, галогенидами.

Наиболее разнообразен во всех отношениях гематит в фумароле Арсенатная (рис. 1; рис. 2, $a - \infty$), описанной в работах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020). Здесь он отмечен практически по всему вертикальному разрезу фумаролы. В верхних зонах (0.5–1.5 м от дневной поверхности) гематит развит относительно слабо, а глубже по разрезу, в более высокотемпературных зонах (вплоть до самой глубокой и горячей ангидритовой) его содержание в сублиматах значительно растет. В этих зонах он слагает массивные, иногда толстые (до 1-2 см) корки (рис. П5, θ) и является одним из главных минералов инкрустаций. В Арсенатной гематит чаще всего встречается вместе с фумарольными арсенатами (йохиллеритом, кальциойохиллеритом NaCaMg₃(AsO₄)₃, бадаловитом $Na_2Mg_2Fe^{3+}(AsO_4)_3$, тилазитом $CaMg(AsO_4)F$, свабитом $Ca_5(AsO_4)_3F$, урусовитом Cu(AlAsO₅) и др.), оксидами (прежде всего, теноритом, касситеритом, псевдобрукитом и шпинелидами – магнезиоферритом, ганитом, шпинелью и более редкими медными шпинелидами: купрошпинелью CuFe₂O₄ (рис. П3, e-3) и термаэрогенитом $CuAl_2O_4$), ангидритом, афтиталитом (K,Na)₃Na(SO₄)₂, сильвином, санидином, диопсидом, фторфлогопитом и др. (о главных минеральных ассоциациях подробнее см. в работах: Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020; Булах, 2023).

Морфология

В Арсенатной гематит образует разнообразные кристаллы — от уплощенной и изометричной до игольчатой формы, и их сростки, порой сложные. Наиболее характерны пластинчатые и таблитчатые кристаллы, образованные гранями пинакоида и двух ромбоэдров. Они слагают корки и разнообразные ажурные агрегаты, нарастающие



Рис. 1. Морфология кристаллов гематита из фумаролы Арсенатная: a – гладкогранные короткопризматические кристаллы гематита на касситерите (более светлый); δ – сросток изометричных кристаллов со сложной огранкой; e – длиннопризматические кристаллы гематита с досковидными кристаллами псевдобрукита (Pbrk) на санидиновой корке; e – псевдооктаэдрические кристаллы гематита на касситеритовой подложке (Cst) с бадаловитом (Bdl); ∂ – блочный кристалл гематита, покрытый сильвином (Syl), нарастает на касситеритовую "ножку"; e – псевдоморфоза кристаллов гематита по псевдобрукиту на санидине; ж – расщепленные игольчатые кристаллы гематита; 3 – длиннопризматические кристалла гематита с пинокоидальной головкой; u – автоэпитаксия пластинок гематита на длиннопризматических кристаллах. a–e – РЭМ-изображения в отраженных электронах; ж–u – во вторичных.

Fig. 1. Morphology of hematite crystals from the Arsenatnaya fumarole: a – smooth-faced short-prismatic hematite crystals on cassiterite (lighter); δ – intergrowth of isometric crystals with complicated facing; e – long-prismatic hematite crystals with flattened pseudobrookite crystals (Pbrk) on the sanidine crust; e – pseudo-octahedral hematite crystals on the cassiterite substrate (Cst) with badalovite (Bdl); ∂ – blocky hematite crystal coated with sylvite (Syl) overgrowing the cassiterite "leg"; e – pseudomorph of hematite crystals after pseudobrookite on sanidine; π – split needle-shaped hematite crystals; 3 – long-prismatic hematite crystals with pinacoidal termination; u – auto-epitaxy of hematite plates on long-prismatic crystals. a–e – SEM (BSE) images; π –u – SEM (SE) images.

как непосредственно на базальтовый шлак, измененный под действием фумарольного газа, так и на выделения других эксгаляционных минералов — силикатов, арсенатов, ангидрита. Некоторые таблитчатые кристаллы гематита сдвойникованы по $\{10\overline{1}1\}$; крестообразные двойники прорастания характеризуются углом около 90° между субиндивидами. В т. н. полиминеральной зоне фумаролы встречаются наросшие на касситерит гладкогранные короткопризматические кристаллы размером до 0.05 мм, оформленные гексагональной призмой и пинакоидом (рис. 1, *a*). Иногда такие кри-



Рис. 2. Морфологические разновидности гематита из толбачинских фумарол: a – сферолит ("морской еж") с автоэпитаксией более позднего длиннопризматического гематита; δ – веерообразно расщепленные кристаллы с включениями касситерита (светлый); e – сферолит, покрытый пластинками корунда (темно-серый); e – радиально-лучистый агрегат длиннопризматических кристаллов на сульфатной корке, d – реберный скелетный кристалл; e – шаровидный антискелетный кристалл на санидине с касситеритом; ж – вершинный скелетный кристалл, 3 – покрытый зеленым атакамитом агрегат кроваво-красных чешуйчатых кристаллов (железная слюдка) на мартите (железно-черный). a – РЭМ-фото во вторичных электронах; δ –e – в отраженных.

Fig. 2. Morphological varieties of hematite from Tolbachik fumaroles: a – spherulite ("sea urchin") with auto-epitaxy of the later long-prismatic hematite; δ – fan-shaped split crystals with inclusions of cassiterite (lighter); e – spherulite covered with corundum plates (dark gray); e – radial-fibrous aggregate of long-prismatic crystals on the sulfate crust, ∂ – edge-developed skeletal crystal; e – ball-shaped antiskeletal crystal on sanidine with cassiterite; ∞ – vertice-developed skeletal crystal, a – aggregate of blood-red scaly crystals on martite (iron-black) covered by green atacamite. a – SEM (SE) image; δ –e–SEM (BSE) images.



Рис. 3. РЭМ-изображение в отраженных электронах (BSE) и карты распределения элементов в покрытом касситеритовой коркой зональном кристалле гематита из отложений фумаролы Арсенатная; в гематите присутствуют включения медьсодержащего франклинита. Диапазон концентраций элементов дан в мас. % оксидов: Fe₂O₃, SnO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, CuO, ZnO. Цифрами отмечены максимальные концентрации каждого оксида, зафиксированные для данного полиминерального агрегата. Полированный срез.

Fig. 3. SEM (BSE) image and X-ray maps of distribution of different elements in a zoned hematite crystal covered with cassiterite crust, from the Arsenatnaya fumarole; hematite contains inclusions of copper-bearing franklinite. Range of elements concentrations is given in wt % of oxides: Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO, CuO, ZnO. Figures indicate the maximum concentrations of each oxide recorded for this polymineralic aggregate. Polished section.

сталлы имеют более сложную форму (рис. 1, δ). Для гематита фумаролы Арсенатная характерны и длиннопризматические, столбчатые кристаллы (размером до 0.15 мм), вместе с псевдобрукитом нарастающие на санидиновые корки (рис. 1, ϵ). Гематит также образует изометричные псевдооктаэдрические кристаллы, имеющие на самом деле ромбоэдрически-пинакоидальный габитус (рис. 1, ϵ). Наблюдались псевдоморфозы гематита по кристаллам ромбического минерала, вероятнее всего, псевдобрукита (рис. 1, ϵ). Иногда встречаются длиннопризматические до игольчатых кристаллы гематита размером до 0.1 мм, ограненные гексагональной призмой с пинакоидом (рис. 1, 3) и/или ромбоэдрами (рис. 1, u). Изредка гематит представлен остроконечными игольчатыми кристаллами размером до 0.7 мм, ассоциирующими с теноритом и сильвином. Игольчатые кристаллы бывают расщеплены (рис. 1, w). В целом, явление расщепления

обычно для гематита из Арсенатной. Так, на рис. 1, ∂ показаны сложные блочные кристаллы этого минерала с касситеритом и сильвином; также встречены веерообразные неполно расщепленные кристаллы (рис. 2, δ), нарастающие на первичную гематиткасситеритовую корку. Кроме того, зафиксированы сферолиты гематита, порой причудливой формы (рис. 2, *a*, *c*). На грань пинакоида {0001} кристаллов гематита в таких сферолитах нередко эпитаксически нарастают гексагональные пластинки корунда (рис. 2, *в*). Также для гематита характерны скелетные кристаллы, на которые нарастают касситерит, метатенардит, сильвин. Так, обнаружены одиночные реберники с хорошо проявленными вициналями роста (рис. 2, ∂). Однако чаще гематит образует скелетные вершинные кристаллы (рис. 2, ∞), иногда крупные (до 4 см), которые нарастают на бадаловит, сильвин, ангидрит. Необычны антискелетные шарообразные кристаллы с включениями касситерита, нарастающие на агрегат санидина (рис. 2, *e*).

В фумароле Ядовитая гематит обычно нарастает непосредственно на базальтовый шлак и представлен изометричными и таблитчатыми кристаллами и их сростками, часто собранными в корки толщиной до 0.2 мм. Он находится в ассоциации с рутилом, трипугиитом FeSbO₄, псевдобрукитом, ламмеритом Cu₃(AsO₄)₂ и сульфатами – лангбейнитом K₂Mg₂(SO₄)₃, пальмиеритом K₂Pb(SO₄)₂, паравульфитом K₅Na₃Cu₈O₄(SO₄)₈. Минералы группы рутила являются по отношению к гематиту более поздними и образуют корки на нем.

Морфология гематита из палеофумарол ЮФП Высоты 1004 заметно проще. Здесь отчетливо различаются две морфогенетические разновидности эксгаляционного гематита (П5, ϵ): массивный, слагающий тонкозернистые корки на базальтовом шлаке, и более поздний, представленный крупными (до 4 см) вершинными скелетными кристаллами железо-черного цвета, обычно уплощенными. Массивные гематитовые корки образованы агрегатами мелких пластинчатых и таблитчатых кристаллов. Встречаются щетки пластинчатых кристаллов (до 0.1 мм) т. н. железной слюдки не вполне обычного для кристаллов гематита таких размеров вишнево-красного цвета (рис. 2, 3). В отложениях ЮФП гематит находится в ассоциации с теноритом, фторфлогопитом, фторапатитом, магнезиоферритом, купрошпинелью, франклинитом, шпинелью, корундом, цинкохромитом, магнезиохромитом и гипергенными атакамитом Cu₂-Cl(OH)₃, хризоколлой, геарксутитом CaAlF₄(OH)·H₂O, опалом, флюоритом.

Химический состав

В табл. 1–2 представлен химический состав гематита из отложений толбачинских фумарол. Даны анализы с максимальными содержаниями примесных компонентов, а также просто представительные анализы этого минерала. Расчет эмпирических формул гематита произведен на 3 атома О и сумму атомов металлов (ΣM), равную 2 атомам, а содержания (в атомах на формулу, далее – а. ф.) предположительно разновалентных железа и марганца вычислены по балансу зарядов. В случае необходимости двухвалентным сначала принимался весь Mn, а затем соответствующая часть Fe. Сурьма принята пятивалентной исходя из относительной близости ионного радиуса Sb⁵⁺, но не Sb³⁺, к Fe³⁺ (см. ниже). Поскольку коэффициенты в такой формуле малы, для них корректен расчет с точностью до третьего десятичного знака.

В образцах гематита из фумарол Толбачика в разных количествах присутствуют примесные Mg, Mn, Cu, Zn, Al, V, Cr, Ti, Sn и Sb; в минерале из отложений палеофумарол ЮФП Высоты 1004 примеси Zn, Cr и Sb не установлены. Также встречаются образцы практически чистого гематита, по составу близкого к Fe_{2.000}O₃.

Если говорить о самой большой примеси в толбачинском фумарольном гематите, то это Ті: максимальное содержание ильменитового компонента $Fe^{2+}TiO_3$ зафиксировано в образцах из палеофумарол Высоты 1004 (табл. 1., ан. 3): до 10.1 мас. % TiO₂, и при этом

			-						
Nº	1*	2	3	4	5	6	7	8	9
анализа/ образца	6360_01	O2021-31_01	TH168_02	Tp-209_01	H21-9_01	TH174_02	TH1I_05	GS1_01	TPT_06
MgO	4.31	2.10	0.42	_	-			-	-
MnO	0.39	1.08	0.57	—	—	—	—	—	—
FeO	-	0.98	6.90	0.41	0.03	0.09	0.08	4.03	3.21
CuO	-	—	0.98	4.71	—	—	0.66	—	1.06
ZnO	-	_	—	0.54	-	_	_	_	_
Al_2O_3	0.80	0.32	—	—	—	—	0.53	—	1.20
V_2O_3	0.08	_	—	—	-	- 0.31		_	_
Cr_2O_3	0.28	_	—	0.12	-	_	3.76	_	0.06
Mn_2O_3	4.33	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	81.24	87.91	79.64	87.72	96.72	100.13	91.76	87.34	88.99
TiŌ2	8.98	3.79	10.13	5.22	—	0.10	0.75	—	2.09
SnO ₂	-	5.06	—	0.94	0.07	_	_	9.18	_
Sb_2O_5	-	_	—	—	-	_	_	_	2.57
Сумма	99.97	101.35	99.41	99.71	99.73	100.64	97.55	101.34	99.53
	Формул	ьные коэффи	циенты, р	ассчитанн	ые на сум	му атомов	M = 2 M 3	атома О	
Mg	0.162	0.082	0.017	_	—	—	—	—	—
Mn^{2+}	0.008	0.024	0.013	—	—	—	—	0.008	—
Fe ²⁺	-	0.022	0.154	0.009	0.001	0.002	0.002	0.092	0.072
Cu	-	—	0.020	0.095	—	—	0.014	—	0.022
Zn	-	—	—	0.011	—	—	—	—	—
Al	0.024	0.010	—	—	0.090	—	0.017	—	0.038
V	0.002	—	—	—	—	0.007	-	—	—
Cr	0.006	_	_	0.003	-	_	0.081	_	0.001
Mn^{3+}	0.083	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	1.544	1.735	1.594	1.767	1.909	1.989	1.872	1.800	1.799
Ti	0.171	0.075	0.203	0.105	—	0.002	0.015	—	0.042
Sn	-	0.053	—	0.010	0.001	—	_	0.100	—
Sb	_	_	-	_	_	_	_	—	0.026

Таблица 1. Химический состав гематита (мас. %) из толбачинских фумарол (анализы образцов с максимальными содержаниями примесных компонентов)

Примечание. * Ан. 1, 2, 4, 5, 7, 8 – фум. Арсенатная; ан. 3 и 6 – ЮФП Высоты 1004; ан. 9 – фум. Ядовитая. Значения ниже предела обнаружения отмечены "-". расчетное количество FeO составило 6.9 мас. %. Высоки концентрации халькофильных

Table 1. Chemical composition of hematite (wt %) from Tolbachik fumaroles: analyses of samples with maximum contents of admixture components (highlighted in boldtype)

элементов (табл. 1), прежде всего олова (до 9.2 мас. % SnO₂), меди (до 4.7 мас. % CuO), сурьмы (до 2.6 мас. % Sb₂O₅), в меньшей степени, цинка (до 0.5 мас. % ZnO). Эмпирические формулы разновидностей гематита с максимальными содержаниями халькофильных компонентов таковы (эти компоненты выделены жирным шрифтом): (Fe³⁺_{1.800}Sn_{0.100}Fe²⁺_{0.092}Mn²⁺_{0.008})₂₂O₃, (Fe³⁺_{1.767}Ti_{0.105}Cu_{0.095}Zn_{0.011}Sn_{0.010}Fe²⁺_{0.009}Cr_{0.003})₂₂O₃, $(Fe_{1.799}^{3+}Fe_{0.072}^{2+}Ti_{0.042}Al_{0.038}Sb_{0.026}^{5+}Cu_{0.022}Cr_{0.001})_{\Sigma 2}O_3$. В количествах 2–5 мас. % соответствующего оксида установлены примесные Mg, Mn³⁺, Cr, Al, а содержание MnO достигает 1.1 мас. % (наши представления о разновалентном Mn здесь базируются только на данных расчета эмпирических формул с соблюдением зарядового баланса). Примесь ванадия незначительна: до 0.3 мас. % V₂O₃.

По бльшей части исследованные кристаллы гематита химически однородны, однако те, что находятся в тесной ассоциации с касситеритом, зачастую характеризуются сложным внутренним строением (рис. 3, 4). В них проявляется концентрическая зональность, а иногда и ярко выраженная секториальность, отмечаются включения кас-

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№ анализа/ образца	5661_04	P2021-2_02	02021-30_02	O2021-30_08	Th-206_01	GS7_01	T4711M0_05	TKH_01	H2101_02	H21-1_03	H21-1_04
MgO	1.70	_	_	_	0.71	_	0.69	0.69	0.52	_	0.60
MnO	_	—	_	_	_	_	_	0.24	—	_	_
FeO	_	—	0.12	-	_	1.03	1.06	1.57	0.15	1.82	1.43
CuO	2.26	1.88	0.81	0.66	0.28	_	_	—	0.46	_	_
ZnO	0.52	_	_	_	_	_	_	—	_	_	_
Al_2O_3	1.83	1.88	—	_	0.25	0.49	0.98	0.44	1.08	0.46	_
Cr ₂ O ₃	0.33	0.23	0.47	0.50	0.15	_	—	—	0.47	—	—
Mn_2O_3	0.42	—	—	—	0.18	_	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	89.75	94.65	99.06	98.80	98.48	96.86	92.05	91.75	95.16	94.47	93.35
TiO ₂	4.70	1.76	—	—	—	_	0.20	—	1.43	—	—
SnO ₂	—	—	0.43	0.30	—	2.17	4.43	6.38	0.43	3.82	5.25
Sb_2O_5	—	—	0.73	0.43	—	_	—	—	—	—	—
Сумма	101.47	100.40	101.64	100.69	100.03	100.67	99.53	101.24	99.72	100.77	100.79
(Формули	ьные коз	эффици	енты, ра	ссчитан	ные на	сумму ат	томов М	= 2 и 3 а	атома О	•
Mg	0.065	—	—	—	0.028	—	0.028	0.028	0.020	—	0.024
Mn ²⁺	—	—	_	_	_	_	_	0.005	—	_	_
Fe ²⁺	—	—	0.003	_	_	0.023	0.024	0.035	0.003	0.041	0.032
Cu	0.044	0.037	0.016	0.013	0.006	—	—	—	0.009	_	—
Zn	0.010	—	—	—	—	—	—	—	—	_	—
Al	0.055	0.058	—	—	0.008	0.015	0.031	0.014	0.034	0.015	—
Cr	0.007	0.005	0.010	0.010	0.003	—	—	—	0.010	_	—
Mn ³⁺	0.008	—	—	—	0.004	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	1.722	1.865	1.960	1.969	1.952	1.939	1.866	1.850	1.891	1.904	1.888
Ti	0.090	0.035	_	—	—	_	0.004	—	0.028	—	—
Sn	—	—	0.005	0.003	—	0.023	0.048	0.068	0.005	0.041	0.056
Sb ⁵⁺	—	—	0.007	0.004	—	-	—	—	—	—	—

Таблица 2. Химический состав гематита (мас. %) из фумаролы Арсенатная: представительные (типичные) анализы (1-8) и анализы зонального кристалла (9-11, см. рис. 4, e)**Table 2.** Chemical composition of hematite (wt %) from the Arsenatnaya fumarole: representative (typical) analyses (1-8) and analyses of a zoned crystal $(9-11, \sec \text{ Fig. 4}, e)$

Примечание. Значения ниже предела обнаружения отмечены "-".

ситерита микронного размера (в виде ориентированных вростков или эмульсионной вкрапленности: Сандалов и др., 2019). В таких зональных кристаллах установлены значительные вариации в содержании Sn в разных зонах (рис. 4).

В некоторых зональных кристаллах гематита на срезах видны анатомические особенности, говорящие о сложной истории роста кристалла из газовой фазы. Так, на рис. 3 видно изменение габитуса таблитчатого кристалла от ромбоэдрического к призматически-пинакоидальному, а также вариации в распределении химических элемен-



Рис. 4. Гематит (темный) с касситеритом (светлый) из отложений фумаролы Арсенатная: a – агрегат с ритмичным чередованием слоев касситерита и гематита; δ – расщепленные кристаллы гематита с тонкими включениями касситерита; e – зональный кристалл гематита с касситеритовой коркой (Cst), цифрами обозначены номера анализов из табл. 2 (ан. 9–11); e – срез скелетного кристалла гематита, в котором видны обособления касситерита по зонам роста. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Hematite (dark) with cassiterite (light) from the Arsenatnaya fumarole: a – aggregate with rhythmic sequence of cassiterite and hematite layers; δ – split hematite crystals with fine inclusions of cassiterite; e – zoned hematite crystal with cassiterite crust (Cst), points 9–11 correspond to numbers in Table 2 (an. 9–11); e – section of skeletal hematite crystal with visible cassiterite segregations along growth zones. Polished sections, SEM (BSE) images.

тов в этом кристалле. На начальном этапе роста этого кристалла преобладали грани ромбоэдров, причем пирамиды нарастания главного ромбоэдра $\{10\overline{1}1\}$ были сильнее обогащены одновременно Sn и Mg относительно других пирамид роста. Далее рост ромбоэдрического кристалла (гематит I) прервался, и на него автоэпитаксически нарос гематит II с повышенными содержаниями Ti, Al, Cr и пониженными – Sn и Mg. После этого рост кристалла снова прервался, а затем продолжился гранями гексагональной призмы, в пирамидах нарастания которых проявлена ритмическая (осцилляторная) зональность по паре Sn + Mg (гематит III). В гематите III присутствуют включения медьсодержащего франклинита и касситерита. В конце процесса на кристалл наросла (вероятно, эпитаксически) тонкая корка касситерита. В целом, в зонах, богатых оловом, фиксируется повышенное содержание двухвалентных катионов (прежде всего Mg и Cu), а другие зоны обогащены Ti, Cr и Al при относительно низких содержаниях Sn, Mg, Cu (табл. 2, ан. 9–11; рис. 3).



Рис. 5. Гематит (темный) с касситеритом (светлый) из отложений фумаролы Арсенатная: *a* – футляровидный гематит обрастает касситеритовый агрегат; *б* – пластинчатый агрегат гематита нарастает на псевдоморфозу касситерита по скелетному кристаллу-вершиннику более раннего гематита; *в* – полная псевдоморфоза касситерита по таблитчатому кристаллу гематита; *г* – кристалл гематита, частично замещенный касситеритом. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 5. Hematite (dark) with cassiterite (light) from the Arsenatnaya fumarole: a - boxy hematite overgrowing cassiterite aggregate; $\delta - lamellar$ hematite aggregate overgrowing pseudomorph of cassiterite after vertice-developed skeletal crystal of the earlier hematite; e - complete pseudomorph of cassiterite after tabular hematite crystal; e - hematite crystal partly replaced by cassiterite. SEM (BSE) images.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ГЕМАТИТА С ДРУГИМИ ФУМАРОЛЬНЫМИ ОКСИДАМИ

Касситерит и гематит из отложений фумаролы Арсенатная

Тесная ассоциация гематита и касситерита распространена только в фумароле Арсенатная (в других толбачинских фумаролах касситерит не обнаружен), а именно в ее высокотемпературных зонах: в верхней части ангидритовой зоны и выше по разрезу, до полиминеральной зоны включительно (Pekov et al., 2018а). Эти два минерала образуют на измененном базальтовом шлаке мелкокристаллические корки, в т.ч. совместные, в которых они хорошо различимы визуально – гематит стально-серый, а касситерит красно-оранжевый до желтого.

Описание взаимоотношений гематита и касситерита в Арсенатной было опубликовано в работе (Сандалов и др., 2019), однако уже после этого нам удалось собрать новые образцы и получить новые данные (рис. 4, 5). Так, недавно найдены сильно рас-



Рис. 6. Эпитаксия минералов группы рутила и корунда на гематите, фумарола Арсенатная: *a* – сагенитовая решетка: тройниковый сросток игольчатых агрегатов касситерита на гематите, *б* – ориентированное нарастание касситерита на включения касситерита ранней генерации на поверхности кристалла гематита, *в* – эпитаксическое обрастание рутилом гематита, *г* – эпитаксия пластинчатого корунда (темные кристаллы) на агрегате таблитчатых кристаллов гематита. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 6. Epitaxy of rutile-group minerals and corundum on hematite from the Arsenatnaya fumarole: a – sagenite lattice: trilling of needle-shaped cassiterite aggregates on hematite, δ – oriented overgrowth of cassiterite on inclusions of the earlier formed cassiterite on the surface of hematite crystal, e – epitaxic growth of rutile over hematite, e – epitaxy of platy corundum (dark crystals) on aggregate of tabular hematite crystals. SEM (BSE) images.

щепленные кристаллы гематита, в которых присутствуют многочисленные микровключения касситерита (рис. 4, δ ; П5, δ). Нередки случаи эпитаксического нарастания касситерита на гематит (сагенитовый тип эпитаксии: рис. 6, $a-\delta$; П1, a, θ), причем иногда такие агрегаты (рис. 6, a) очень напоминают хорошо известные ориентированные нарастания изоструктурного касситериту рутила на гематит – эффектные рутиловые "звезды" из альпийских жил бразильского штата Баия. Эпитаксия касситерита на гематите в некоторых случаях осуществляется на уже готовых затравках – микровключениях касситерита, выходящих на поверхность гематита (рис. 6, δ); так происходит формирование коротко- или длиннопризматических, иногда сдвойникованных кристаллов касситерита на поверхности кристалла гематита.

Также в фумароле Арсенатная касситерит образует псевдоморфозы по таблитчатым кристаллам гематита, как частичные (рис. 5, e; П1, e-d), так и полные (рис. 5, e). Встречаются сложные случаи, когда касситерит замещает скелетные пластинчатые кристаллы гематита, а потом такая псевдоморфоза частично зарастает таблитчатым гематитом (рис. 5, δ). Кроме того, касситерит и гематит совместно образуют псевдоморфозы

по игольчатым кристаллам неустановленного минерала (П1, e; П2, e) – предположительно, оловосодержащего арсената, возможно, юргенсонита K₂SnTiO₂(AsO₄)₂.

Касситерит нередко является более поздним минералом по отношению к гематиту, образуя на нем корки толщиной до нескольких десятков микрон (П2, e). Встречается и обратная ситуация, когда гематит нарастает на более ранние агрегаты касситерита (П2, a, e). Порой эти два минерала образуют ритмично-полосчатые (в срезе) агрегаты, состоящие из тонких чередующихся корок (рис. 4, a; П2, d). В целом, взаимоотношения между фумарольными касситеритом и гематитом довольно сложные и от образца к образцу изменчивые.

Ориентированные нарастания других оксидных минералов на гематит

Помимо касситерита, в фумаролах Толбачика отмечены изоструктурные ему рутил и трипугиит, которые также образуют эпитаксические нарастания сагенитового типа на гематите (рис. 6, *в*; Сандалов и др., 2020). Как правило, на гематит нарастают коленчатые двойники и тройники длиннопризматических кристаллов минералов группы рутила.

Отмечена эпитаксия на гематите октаэдрических кристаллов фумарольных шпинелидов — магнезиоферрита, ганита и купрошпинели (рис. 7, a-e). В гематите установлены тонкие (толщиной до 5 мкм) вростки-ламели шпинели и магнезиоферрита. Наблюдается и обратная картина: в кристаллах магнезиоферрита вдоль плоскостей (111) фиксируются ориентированные включения гематита до 5 мкм толщиной (рис. 7, e).

В фумароле Арсенатная изредка отмечается эпитаксическое нарастание на гематит изоструктурного ему корунда, представленного пластинчатыми кристаллами размером до 0.02 мм (рис. 6, e; П3, δ). Корунд иногда обрастает и изометричные кристаллы гематита. Такие взаимоотношения фумарольных корунда и гематита ранее не были отмечены.

МАРТИТ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ТОЛБАЧИНСКИХ ФУМАРОЛ

В отложениях фумарол Второго конуса (Главная Теноритовая и безымянная) и палеофумарол ЮФП Высоты 1004 обнаружены псевдоморфозы гематита (рис. 4, 5; П4) по хорошо ограненным октаэдрам (рис. 6). Они идентифицированы нами как мартит псевдоморфоза гематита по магнетиту. Встречаются как одиночные октаэдры, так и их сростки. Наибольшее распространение мартит имеет в фумароле Главная Теноритовая, где псевдоморфозы размером до 5 мм (по ребру октаэдра) находятся зачастую в ассоциации с теноритом, ангидритом, селлаитом, реже с корундом, фторфлогопитом, пальмиеритом, котуннитом PbCl₂. Мартит нередко покрыт тонкими корками ангидрита или расщепленными кристаллами тенорита, однако чаще всего на октаэдры гематитового состава ориентированно нарастают таблитчатые до пластинчатых собственные кристаллы более позднего гематита. В Главной Теноритовой встречаются как мартитовые октаэдры, на которых такой "вторичный" гематит практически отсутствует, так и октаэдры, наоборот, заросшие плотной коркой из толстотаблитчатых сдвойникованных (П4, $a-\delta$) кристаллов гематита — в этом случае октаэдрическая форма исходных кристаллов магнетита видна уже хуже. Внутреннее строение всех образцов мартита характеризуется решетчатыми структурами (рис. 4, θ), типичными для продуктов высокотемпературного окисления магнетита (Haggerty, 1991; Mücke, Cabral, 2005): гематит образует ламели, расположенные вдоль плоскостей (111) бывших кристаллов магнетита. На эти ориентированные ламели нередко автоэпитаксически нарастает вторичный гематит. В некоторых случаях кристаллы мартита покрыты массивной коркой (толщиной до 50 мкм) более позднего гематита (рис. 4, г).



Рис. 7. Эпитаксическое нарастание октаэдров магнезиоферрита (*a*), ганита (*б*) и купрошпинели (*в*) на гематит из фумаролы Арсенатная; *c* – ламели гематита (светло-серые) в магнезиоферрите (темно-серый). *a*, *c* – РЭМ-изображения в отраженных электронах; *б*, *в* – во вторичных.

Fig. 7. Epitactic overgrowths of magnesioferrite (*a*), gahnite (δ), and cuprospinel (*b*) octahedra on hematite from the Arsenatnaya fumarole; *c* – hematite lamellae (light gray) in magnesioferrite (dark gray). *a*, *c* – SEM (BSE) images; δ , *b* – SEM (SE) images.

Несколько октаэдров мартита размером до 1 мм обнаружены в безымянной фумароле, где они нарастают на измененный базальтовый шлак в ассоциации с мелкокристаллическим гематитом и розовато-белым ангидритом. В мартите из этой фумаролы фиксируются микронные ламели магнезиоферрита с примесями Ni, Cu, Zn. На бывших гранях магнетитового октаэдра развит более поздний пластинчатый гематит. В других активных фумаролах Второго конуса (Ядовитой и Арсенатной) обнаружить мартит не удалось.

Мартит установлен не только в отложениях активных фумарол, но и в образцах из палеофумарол Высоты 1004 (ЮФП). Он находится в ассоциации с теноритом, атакамитом, хризоколлой. На гранях замещенных гематитом октаэдров магнетита наблюдаются щетки железной слюдки (рис. 2, 3), покрытые гипергенным геарксутитом (ПЗ, *г*). На некоторых образцах мартита отмечены присыпки очень мелких октаэдрических кристаллов франклинита, который присутствует и в виде включений в мартите (рис. 9, *б*–*в*). Эмпирическая формула такого франклинита ($Zn_{0.585}Cu_{0.395}^{2+}Mn_{0.019}^{2+}Fe_{1.997}^{3+}Mn_{0.004}^{3+})_{\Sigma 3}O_{4.000}$.

Бо́льшая часть образцов мартита из отложений толбачинских фумарол по химическому составу отвечает практически чистому Fe_2O_3 . В редких случаях в гематите, сла-

31



Рис. 8. Мартит из отложений фумаролы Главная Теноритовая Второго конуса СП БТТИ: a – октаэдр магнетита, замещенный гематитом; δ – эпитаксическое нарастание позднего пластинчатого гематита на такую псевдоморфозу; e, e – полированные срезы мартита, состоящие из тонких кристаллографически ориентированных пластинок гематита (Hem1) и корки массивного гематита (Hem2). a, δ – РЭМ-изображения во вторичных электронах; e, e – в отраженных.

Fig. 8. Martite from the Glavnaya Tenoritovaya fumarole: a – octahedron of magnetite replaced by hematite; δ – epitactic overgrowing of the late lamellar hematite on this pseudomorph; e, e – polished sections of martite consisting of thin crystallographically oriented plates of hematite (Hem1) and crusts of massive hematite (Hem2). a, δ – SEM (SE) images; e, e – SEM (BSE) images.

гающем мартитовые псевдоморфозы, фиксируются примеси олова (до 4.9 мас. % $SnO_2 = 0.05$ а. ф. Sn) и алюминия (до 0.2 мас. % $Al_2O_3 = 0.01$ а. ф. Al).

Для того, чтобы надежно установить фазовый состав толбачинских гематитовых псевдоморфоз по октаэдрическим кристаллам, были проведены термомагнитные исследования. В результате этих экспериментов получены кривые зависимости магнитной восприимчивости от температуры для изучаемых образцов из отложений фумарол Второго конуса (рис. 5). Для образцов из Главной Теноритовой (рис. 1, 2, 4) зафиксированы точки Нееля при $T \approx 675$ °C, что соответствует гематиту (здесь и далее использованы параметры из работы: Dunlop, Özdemir, 1997); а также точки Кюри магнетита при $T \approx 580$ °C. Также на рис. 5, *I* в режиме охлаждения при $T \approx 300-250$ °C произошло образование фазы, которую идентифицировать не удалось. Оценить количественно концентрацию магнетита в толбачинских образцах довольно сложно, однако учитывая сильный контраст в магнитных свойствах магнетита и гематита (величины MB для





Fig. 9. Martite from paleofumaroles of the Southern fumarole field of the Mount 1004: a – hollow pseudomorphs of hematite after intergrowth of magnetite octahedra; δ – powdering of franklinite crystals (Frk) on lamellar individuals of hematite, which are oriented overgrowing the face of crystal-pseudomorph shown on the image a; a – the same in the section. SEM (BSE) images.

первого на порядки больше, чем у второго: Thompson, Morton, 1979) и сравнивая полученные кривые с таковыми для образцов руд с известными соотношениями гематита и магнетита (Almqvist et al., 2019), можно предположить, что содержание магнетита в исследованных образцах находится на уровне первых мас. %. В образце из безымянной фумаролы точка Кюри установлена при 430 °C, что соответствует титаномагнетиту, который определенно не является фумарольным и скорее всего происходит из базальта, загрязнившего пробу при ее подготовке к исследованиям (здесь мартит был в тесных срастаниях с базальтовым шлаком, в котором титаномагнетит является акцессорием). Также были сняты КР-спектры мартита из толбачинских фумарол (Пб). Они полностью соответствуют таковым гематита, а полос, отвечающих маггемиту (в



Рис. 10. Графики температурной зависимости магнитной восприимчивости (MB) мартитсодержащих образцов из фумарол Второго конуса СП БТТИ. Фумарола Главная Теноритовая: *1* – образец H2021-17 (рис. 3, *в*), *3* – образец H2021-32, *4* – образец H2021-37; *2* – образец H2021-30 (безымянная фумарола). Также отмечены зафиксированные точки Кюри (*T*_C) и Нееля (*T*_N).

Fig. 10. Plots of the magnetic susceptibility (MB) dependence on temperature for martite-containing samples from fumaroles of the Second cone of NB GFTE. The Glavnaya Tenoritovaya fumarole samples: I - H2021-17 (Fig. 3, θ), 3 - H2021-32, 4 - H2021-37; and 2 - H2021-30 (sample from unnamed fumarole). The fixed Curie (T_C) and Neel (T_N) points of temperatures are also marked.

т.ч. характерной полосы при 720 см $^{-1}$: Gehring et al., 2009; Hiraga et al., 2021) или магнетиту, обнаружено не было.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гематит является самым распространенным оксидным минералом в фумаролах Толбачика. Он описывался или хотя бы отмечался в целом ряде работ (Серафимова, 1979; Набоко, Главатских, 1983, 1992; Серафимова, Ананьев, 1992; Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; и др.). Для толбачинского гематита была дана общая минералогическая характеристика, а также установлена его роль как главного концентратора Fe при фумарольном рудообразовании (Набоко, Главатских, 1983). Однако, по нашему мнению, этот минерал здесь определенно заслуживает более детального изучения, чем это было сделано предшественниками. В ходе настоящих исследований нами получены принципиально новые данные о фумарольном гематите, а в части химического состава удалось обнаружить такие особенности, которые являются новыми для этого минерала в целом.

Взаимоотношения гематита с другими фумарольными минералами

Гематит в одних случаях является более поздним, а в других более ранним по отношению к арсенатам (членам группы аллюодита, тилазиту, свабиту, ламмериту и др.), сульфатам (минералам групп афтиталита и лангбейнита, ангидриту и др.), силикатам (фторфлогопиту, санидину, диопсиду, форстериту и др.). По отношению к хлоридам К, Na, Cu он является более ранним минералом.

Наиболее интересны взаимоотношения гематита с другими оксидными фумарольными минералами. Так, впервые установлена эпитаксия на фумарольном гематите магнезиоферрита, ганита и купрошпинели (рис. 7, а-в). В фумарольном гематите встречаются ламели шпинели и магнезиоферрита, но отмечалась и обратная картина: гематит образует ориентированные вростки в магнезиоферрите. Эти образования, возможно, являются продуктами распада твердых растворов гематит-магнезиоферрит и гематит—шпинель. Ассоциации гематита и шпинелидов в толбачинских фумаролах являются высокотемпературными; по разным оценкам, температурный диапазон образования минералов группы шпинели здесь варьирует от 600 до 1000 °C (Pekov et al., 2018b; Sharygin et al., 2018). Интересны взаимоотношения гематита с членами группы рутила – касситеритом, рутилом и трипугиитом: они эпитаксически нарастают на фумарольный гематит, часто формируя сагенитовые решетки. Если такая эпитаксия рутила на гематите хорошо известна на материале из многих геологических объектов других типов, то для касситерита и трипугиита это явление впервые установлено нами (Сандалов и др., 2020; настоящая работа). Зафиксирована также эпитаксия пластинчатых кристаллов корунда на гематите с формированием сростков необычного, ранее не отмечавшегося в других объектах морфологического типа (рис. 7, ϵ ; П3, δ).

Взаимоотношения гематита и касситерита в фумаролах Толбачика и генетически родственных объектах

Взаимоотношения касситерита и гематита в отложениях толбачинских фумарол впервые подробно описаны в работах нашего коллектива, посвященных минералам группы рутила (Сандалов и др., 2019, 2020). Данные, представленные в настоящей работе, дополняют картину. Так, нами установлены сильно расщепленные кристаллы гематита, в которых расщепление, вероятно, вызвано захватом включений касситерита во время быстрого роста из газовой фазы (рис. 4, δ). В некоторых случаях включения касситерита прослеживаются до поверхности граней кристаллов гематита, и на эти включения как на затравки эпитаксически нарастает касситерит более поздней генерации, образуя сагенитовые решетки (рис. 6, δ). Нередко гематит и касситерит совместно формируют псевдоморфозы по игольчатым кристаллам, предположительно, юргенсонита K₂SnTiO₂(AsO₄)₂. Также впервые установлено как частичное, так и полное замещение пластинчатых и таблитчатых кристаллов гематита касситеритом (рис. 5, θ - ϵ).

Первое краткое описание тесных взаимоотношений между палеофумарольными гематитом и касситеритом сделано Дж. Лафкином на образцах из миароловых риолитов Блэк-Рэйндж (Нью-Мексико, США). Пластинчатые кристаллы оловосодержащего гематита размером 1–3 мм и их сростки обнаружены в ассоциации с таблитчатыми кристаллами касситерита до 1 мм, нарастающими на гематит либо срастающимися с

ним; при этом касситерит в других ассоциациях не отмечен, а гематит встречается совместно с биксбиитом (Mn,Fe)₂O₃ и оловосодержащим псевдобрукитом (Lufkin, 1976). Используя данные фазовых диаграмм для систем $Fe_2O_3-Mn_2O_3$ и Fe–Ti–O, автор процитированной работы предположил, что фумарольная оксидная минерализация риолитов Блэк-Рэйндж образовалась при температуре не ниже 500 °C.

Также фумарольные касситерит и оловосодержащий гематит отмечены в порфировых андезитах г. Эрджиес (Центрально-Анатолийская вулканическая провинция, Турция: Yazgan, 2015) вместе с тридимитом и минералом из группы аллюодита язганитом NaFe³⁺₂(Mg,Mn²⁺)(AsO₄)₃·H₂O. Методом микротермометрии были изучены флюидные включения в касситерите. Температура их гомогенизации составила 460–580 °C, что, по мнению автора данной работы, соответствует температуре образования касситерита.

Гематит-касситеритовая ассоциация была изучена в ходе термодинамического моделирования процессов фумарольного минералообразования в высокотемпературных фумаролах (600–900 °C) вулкана Сацума-Иводзима, Япония (Africano et al., 2002). В этой работе исследованы фумарольные минеральные ассоциации, включающие молибденит, Tl-Pb- и Tl-Bi-сульфиды, вульфенит, англезит, оксиды Pb и Mo, а также изучены сублиматы из кварцевых трубок, помещенных в фумаролы, и проведено термохимическое моделирования охлаждения (с 877 до 100 °C) высокотемпературного фумарольного газа, смешанного с воздухом, для этих фумарол. По результатам моделирования установлено, что в интервале 850–550 °C происходит отложение гематита, который при дальнейшем охлаждении замещается фазой $Fe_2(SO_4)_3$. Вместе с гематитом в интервале 850–620 °C отлагается касситерит; кроме того, в данной ассоциации отмечены афтиталит, тенардит и пальмиерит.

Изученные нами ассоциации с гематитом из фумарол Толбачика хорошо сопоставляются с результатами моделирования, полученными Ф. Африкано с соавторами (2002): гематит в Арсенатной находится в тесной ассоциации с касситеритом и нередко покрывается корками щелочных сульфатов группы афтиталита (афтиталитом, беломаринаитом, метатенардитом), пальмиеритом и др. Еще одним индикатором температуры образования такого гематита может служить минеральная ассоциация с более поздним Na-содержащим сильвином, в котором фиксируются структуры распада твердого раствора сильвин-галит, происходящего при остывании до температур около 450 °C (Pekov et al., 2018а и ссылки в этой работе).

Таким образом, гематит-касситеритовая ассоциация в фумароле Арсенатная является характерным продуктом деятельности высокотемпературных фумарол окислительного типа, в которых вулканический газ смешан с воздухом. Температурный диапазон образования данной ассоциации в фумаролах Толбачика лежит в пределах 500–850 °C. Такой гематит (нередко содержащий примесь Sn) кристаллизовался непосредственно из фумарольного газа.

Состав примесей в гематите

Главной особенностью гематита, как и ряда других оксидов с Fe, Mg, Al, Ti в толбачинских фумаролах, является присутствие халькофильных элементов в значительных количествах (Pekov et al., 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020, 2022, 2023). Для гематита это примеси Sn и Cu, реже Sb и в существенно меньшем количестве Zn. Также в толбачинском гематите отмечены примеси Ti, Fe²⁺, Mg, Mn, Cr, Al и V, которые являются типичными для этого минерала и из других геологических объектов (Минералы, 1965; Scullett-Dean et al., 2023).

Из примесных халькофильных элементов для толбачинского гематита наиболее характерно олово. Максимальное зафиксированное содержание SnO_2 в нем достигает 9.2 мас. %, что соответствует 0.10 а. ф. Sn (табл. 1, ан. 8). Стоит отметить, что в гемати-

те из других геологических объектов такое высокое содержание олова неизвестно, да и в других природных оксидах железа существенная примесь Sn встречается крайне редко (Barkov et al., 2008; Wang et al., 2012; Verdugo-Ihl et al., 2017). В то же время, в лабораторных условиях синтезированы многочисленные твердые растворы, где олово входит в разные оксилы Fe (Barkov et al., 2008), в т.ч. богатая оловом фаза со структурой гематита (ссылки в работе: Barkov et al., 2008; а также: Gaudon et al., 2010; Ling et al., 2011, Liu et al., 2012, Bindu et al., 2016). Например, были получены наночастицы твердого раствора α -Sn_xFe_{2-x}O₃, где величина x достигает 0.8 (Bindu et al., 2016). Вхождение такого большого количества Sn, по нашему мнению, скорее всего сопровождается восстановлением части железа до Fe²⁺, в соответствии со схемой замещений Sn⁴⁺ + Fe²⁺ \rightarrow $\rightarrow 2Fe^{3+}$. Кроме того, была изучена синтетическая система α -Fe₂O₃-SnO₂ в высокотемпературном интервале 1100-1400 °С в атмосфере воздуха; на полученной фазовой диаграмме (Raghavan, 2010) видно, что при температуре 1000 °С содержание олова в гематите не превышает 5 мас. % SnO₂, а при более низких температурах в равновесии сосуществуют не содержащий олова гематит и касситерит. В фумароле Арсенатная нами описан кристалл гематита с ламелями касситерита (Сандалов и др., 2019), что может быть интерпретировано как продукт распада высокотемпературного твердого раствора (Fe, Sn)_{2 – x}O₃, где $x \approx 0.025$.

Первое описание оловосодержащего гематита из толбачинских фумарол дано в работе Е.К. Серафимовой и В.В. Ананьева (1992). Ее авторами выделено две разновидности гематита: оловосодержащие крупные пластинчатые кристаллы и мелкозернистые агрегаты без примеси Sn. Согласно этому сообщению, содержание олова в толбачинском гематите достигает 4.5 мас. % SnO₂, что в два раза меньше значения, зафиксированного нами. В данной работе также высказано предположение, что оловосодержащий гематит образовался при температуре >500 °C, а источником олова послужил вулканический газ.

Оловосодержащий гематит отмечен и в фумаролах (палеофумаролах) других вулканов — в полостях миароловых риолитов Блэк-Рэйндж в Нью-Мексико, США (Lufkin, 1976), и порфировых андезитов Анатолии в Турции (Yazgan, 2015): см. выше. В обоих случаях гематит находится в ассоциации с касситеритом, однако полные химические составы минерала опубликованы не были, лишь для гематита из Блэк-Рэйндж отмечено, что его пластинчатые кристаллы являются однородными по строению и содержат до 3 мас. % SnO₂ (Lufkin, 1976).

Вопрос о механизме вхождения олова в структуру гематита является дискуссионным. Наиболее подробно он разбирался для Sn-Al-содержащего гематита из россыпей Кэнэдиан Крик (Юкон, Kahaga: Barkov et al., 2008), в котором зафиксировано до 2.3 мас. % SnO₂. Авторы данной работы придерживаются схемы замещений (№ 1) $Sn^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ (согласно Fabrichny et al., 1972; Widatallah et al., 2005), которая аналогична таковой для хорошо изученной системы гематит–ильменит: $Ti^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$. Кроме того, А.Ю. Барковым с соавторами (2008) допускалась вакансионная схема замещений $Sn^{4+} + [vac] \rightarrow Fe^{3+}$ (где [vac] – вакансия), однако ее роль рассматривается как в значительной степени подчиненная. Противоположная точка зрения на механизмы изоморфизма в гематите изложена в экспериментальных работах Ф. Бэрри с соавторами. Они полагают, что Sn⁴⁺ (а также Ti⁴⁺) входит в структуру α -Fe₂O₃ по схеме только с участием катионных вакансий (№ 2) 3(Sn, Ti)⁴⁺ + [vac] \rightarrow 4Fe³⁺, а схема с Fe²⁺ (№ 1) не реализуется (Berry et al. 1997, 2000). В соответствии с этим предположением, а также учитывая сильно окислительный характер толбачинских фумарол, мы произвели также расчет эмпирических формул для представительных анализов толбачинского гематита только на 3 атома О (табл. 3), допустив, что железо и марганец в

Таблица 3. Химический состав (мас. %) олово- и титансодержащего гематита из толбачинских фумарол: представительные анализы, формулы для которых рассчитаны по кислородному методу (см. Обсуждение результатов)

Table 3. Chemical composition (wt %) of tin- and titanium-bearing hematite from Tolbac	chik fumaroles:
representative analyses, formulae for which are calculated based on 3 oxygen atoms per fo	rmula unit (see
text in Discussion chapter)	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
№ анализа/ образца	TH168_02	GS1_01	TK-182_01	$GS7_02$	TPT_{06}	TK-184_02	02021-35_01	GS1_02	$T4711HM_04$	O2021-41_01
MgO	0.42	_	_	_	_	_	_	_	0.61	0.39
CuO	0.98	_	_	_	1.06	0.84	_	_	0.10	-
ZnO	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_
Al ₂ O ₃	_	_	_	0.42	1.20	_	0.50	_	2.24	-
Cr ₂ O ₃	_	_	_	_	0.06	_	_	_	0.08	-
Mn_2O_3	0.63	0.38	_	_	_	_	_	0.38	_	-
Fe ₂ O ₃	87.31	91.82	91.91	92.70	92.55	90.28	93.45	93.90	90.10	94.44
TiO ₂	10.13	_	0.32	_	2.09	_	_	_	3.12	_
SnO ₂	_	9.18	6.99	6.82	_	8.03	6.15	5.80	2.48	7.08
Sb_2O_5	_	_	_	_	2.57	_	_	_	_	_
Сумма	99.47	101.38	99.22	99.94	99.53	99.15	100.10	100.08	98.73	101.91
I		Формул	іьные ко	эффицие	нты, рас	считанн	ые на 3 а	гома О		1
Mg	0.016	—	—	—	_	—	—	—	0.024	0.015
Cu ²⁺	0.019	—	—	—	0.021	0.017	—	—	0.002	_
Zn	—	—	—	_	—	—	—	—	—	_
Al	_	—	—	0.013	0.038	—	0.016	—	0.070	_
Cr ³⁺	_	_	_	_	0.001	_	_	_	0.002	_
Mn ³⁺	0.012	0.008	_	_	—	_	_	0.008	_	_
Fe ³⁺	1.701	1.861	1.890	1.888	1.849	1.871	1.896	1.909	1.793	1.890
Ti	0.197	_	0.007	_	0.042	_	_	_	0.062	_
Sn	_	0.099	0.076	0.074	_	0.088	0.066	0.062	0.026	0.075
Sb ⁵⁺	_	_	_	_	0.025	_	_	_	_	_
ΣM	1.946	1.967	1.972	1.975	1.976	1.976	1.978	1.979	1.979	1.980
[vac]*	0.054	0.033	0.028	0.025	0.024	0.024	0.022	0.021	0.021	0.020

Примечание. * Количество катионных вакансий. Значения ниже предела обнаружения отмечены "-".

этом гематите полностью находятся в виде Fe^{3+} и Mn^{3+} . При таком расчете формул количество катионных вакансий составит до 0.054 на формулу в титансодержащем гематите, а для оловосодержащей разновидности будет достигать 0.033 (табл. 3). Такие значения не представляются нереально высокими, и исключать возможность реализации этой схемы изоморфизма в толбачинском гематите нельзя.

Таким образом, мы полагаем, что для толбачинского фумарольного гематита возможны оба кристаллохимических механизма вхождения олова в структуру: как схема Sn⁴⁺ + (Mg, Cu, Fe)²⁺ → 2Fe³⁺ (обобщенная схема по типу № 1), так и схема с участием катионных вакансий (№ 2) 3Sn⁴⁺ + [vac] → 4Fe³⁺, которая, судя по тому, что богатые оловом образцы гематита обычно одновременно содержат немало Mg и/или Cu, реализуется в меньшей степени.

Нами изучены концентрическая осцилляторная зональность и секториальность кристаллов фумарольного гематита. Разные зоны и сектора роста иногда заметно различаются по составу, и в первую очередь по содержанию олова. В некоторых случаях отдельные зоны в кристаллах гематита обогащены не только Sn, но еще Mg и/или Cu, в то время как другие зоны характеризуются более низкими содержаниями этих компонентов при повышенных концентрациях Ti, Cr и Al (табл. 2, ан. 9–11; рис. 3). Если говорить о секториальности, то оловом и магнием обогащаются пирамиды нарастания граней главного ромбоэдра $\{10\overline{1}1\}$.

Ранее осцилляторная зональность кристаллов гематита, связанная с обогащением отдельных зон оловом, была отмечена лишь для минерала из россыпей Кэнэдиан Крик на Юконе (Barkov et al., 2008). По мнению авторов процитированной работы, она является следствием роста кристаллов гематита в открытой системе при диффузионном контроле. Столь ярко выраженное секториальное строение у кристаллов оловосодержащего гематита до наших исследований не отмечалось.

Олово в фумарольных системах Толбачика концентрируется не только в касситерите, но и в изоструктурных с ним минералах группы рутила (рутил – до 59.0, трипутиит – до 11.7 мас. % SnO₂), в гематите (до 9.2 мас. % SnO₂), в боратах (юаньфулиит и людвигит содержат до 3 мас. % SnO₂: Булах и др., 2021), в шпинелидах (купрошпинель – до 2.0 мас. % SnO₂) и в арсенатах [члены ряда юргенсонит-катиарсит: до 24 мас. % SnO₂ (Pekov et al., 2021); арсенатротитанит NaTi(AsO₄)O: 1.0 мас. % SnO₂ (Pekov et al., 2018а)]. Примесное олово замещает здесь как Ti⁴⁺ (рутил, Ti-арсенаты), так и Fe³⁺ (гематит, купрошпинель, MgFe³⁺-бораты).

Медь — еще один примесный элемент, характерный для толбачинского гематита, но совершенно нетипичный для этого минерала из других геологических формаций. Впервые она установлена в гематите из базальтов Фарерских островов (Атлантический океан), который характеризуется высоким содержанием не только Cu (до 5.5 мас. % CuO), но и других компонентов; Ti (до 13.6 мас. % TiO₂), Mn (до 1.3 мас. % MnO) и Fe²⁺ (вычисленное по балансу зарядов количество – до 8.4 мас. % FeO: Jensen, 1985). Не исключено, что этот гематит сформировался при участии вулканического газа. Нами в гематите из отложений толбачинских фумарол зафиксировано чуть меньшее содержание СиО – до 4.7 мас. % (= 0.10 a. ф. Cu; табл. 1, ан. 4). Медь как правило входит в толбачинский гематит по гетеровалентной схеме № 1 с участием (Sn, Ti)⁴⁺, и при этом схема Cu²⁺ + + Sn⁴⁺ \rightarrow 2Fe³⁺ является новой для гематита. Кроме того, медь замещает железо совместно с сурьмой по схеме (№ 3) Sb⁵⁺ + 2(Cu,Fe)²⁺ \rightarrow 3Fe³⁺, которая также ранее не была известна для гематита. Схема замешений с участием $M^{4+} = \mathrm{Sn}$. Ті является доминирующей. Изредка примеси Sn и Ti отсутствуют в медьсодержащем толбачинском гематите (табл. 2, ан. 3-5), и это дает основания полагать, что вхождение Cu²⁺ может осуществляться по-другому механизму, например, описанному для синтетического α- Fe_2O_3 , легированного Cu, куда медь входит по схеме $3Cu^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + [vac]$, причем катионы Cu²⁺ занимают не только позиции Fe³⁺, но и пустую октаэдрическую позицию в структуре гематита, формируя кластер из трех CuO₆-октаэдров (Zhang et al., 2019). Аналогичная схема вхождения Mg в структуру гематита, $3Mg^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + [vac]$, описана в работе (Berry et al., 2000).

Еще один примесный двухвалентный халькофильный компонент – цинк – зафиксирован в толбачинском гематите в небольшом количестве: 0.5 мас. % ZnO (0.01 a. ф. Zn: табл. 1, ан. 4). Цинк — в целом нехарактерный примесный элемент для гематита. По экспериментальным данным, количество Zn в структуре гематита не превышает 2.9 ат. %, тогда как, например, для Mg эта цифра достигает 6 ат. %. Вхождение цинка в структуру сопровождается образованием кислородных вакансий (Ayub et al., 2001).

Примесь сурьмы впервые зафиксирована для обсуждаемого минерала: в литературе не удалось найти сведений о Sb-содержащем гематите. В природной системе Fe-Sb-O известны два двойных оксида – трипугиит $Fe^{3+}Sb^{5+}O_4 = (Fe_{0.5}^{3+}Sb_{0.5}^{5+})O_2$ (Hussak, Prior, 1897; Berlepsh et al., 2003) и шафарцикит Fe²⁺Sb₂³⁺O₄ (Krenner, 1921). Трипугиит зафиксирован нами в фумароле Ядовитая в тесной ассоциации с гематитом (Сандалов и др., 2020). Мы полагаем, что в толбачинских фумаролах в высокоокислительной обстановке минералообразования (Pekov et al., 2018а) сурьма находится в минералах только в виде Sb^{5+} . Кроме того, кристаллохимически вероятно вхождение именно Sb^{5+} в октаэдрическую позицию в структуре гематита по причине сходства с Fe³⁺ по радиусам ионов: $Sb^{5+} = 0.60$, $Sb^{3+} = 0.76$, $Fe^{3+} = 0.645$ Å (Shannon, 1976). Сурьма, по нашему мнению, входит в гематит по гетеровалентной схеме № 3: $Sb^{5+} + 2(Cu,Fe)^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+}$. Содержание сурьмы в гематите из фумарол Толбачика заметно колеблется: до 0.7 мас. % Sb₂O₅ (0.01 а. ф. Sb) для гематита из Арсенатной (табл. 2, ан. 3) и до 2.6 мас. % Sb₂O₅ (0.03 а. ф. Sb) из Ядовитой (табл. 1, ан. 9). Примечательно, что сурьма в отложениях толбачинских фумарол в основном концентрируется в оксидах (Sb₂O₅, мас. %: до 52.5 – трипугиит, до 35.0 – рутил, до 9.3 – касситерит, до 2.6 – гематит, до 0.4 — магнезиоферрит: наши данные), а среди минералов других классов сколь-либо значительная примесь Sb зафиксирована лишь в юргенсоните (до 4.9 мас. % Sb₂O₅: Pekov et al., 2021) и людвигите (до 1.8 мас. % Sb₂O₅: Булах и др., 2021).

Таким образом, нами обнаружены две новые химические разновидности гематита, в которых одновременно присутствуют в ощутимых количествах (целые мас. %) примеси Sn и Cu или же Sn, Cu и Sb.

В толбачинском гематите также отмечены примеси хрома (до 3.8 мас. % $Cr_2O_3 = 0.08$ а. ф. Cr), алюминия (до 2.9 мас. % $Al_2O_3 = 0.09$ а. ф. Al) и ванадия (до 0.3 мас. % $V_2O_3 = 0.01$ а. ф. V). Примеси этих элементов нередки для гематита в целом, а соответствующие оксидные минералы (эсколаит, корунд и карелианит) кристаллизуются в структурном типе гематита. Известно, что эти четыре минерала образуют между собой серии твердых растворов, но пределы смесимости в этих сериях разные. При температуре 900 °C реализуется полный ряд между гематитом и эсколаитом, а вхождение корундового компонента в гематит ограничено лишь 16 мас. % (Минералы, 1965; Scullet-Dean et al., 2023). Пара алюмосодержащий гематит + железосодержащий корунд может быть использована в качестве геотермометра. Так, в исследованном В.В. Шарыгиным гематите из пирометаморфических пород Хатрурима (Израиль), сформировавшихся, как и толбачинский фумарольный минерал, при высоких температурах и низком давлении, установлено до 8.6 мас. % Al₂O₃, до 1.5 мас. % Cr₂O₃ и 1.0 мас. % V₂O₃ (Sharygin, 2019).

В существенных количествах в толбачинском гематите присутствуют примеси Ti, Mn и Mg. В гематите из палеофумарол Высоты 1004 установлено наиболее высокое содержание ильменитового компонента – до 10.1 мас. % TiO₂ (0.20 a. ф. Ti) и 6.9 мас. % FeO (0.15 a. ф. Fe²⁺). Примесь титана является довольно типичной для гематита из разных геологических формаций (т.н. титаногематит содержит до 11.3 мас. % TiO₂), а при температурах 700–900 °С между гематитом и ильменитом существует непрерывная серия твердых растворов (Минералы, 1965; Lindsley, 1991). Титансодержащий гематит был обнаружен в сублиматах из кварцевых трубок, помещенных в высокотемпературные окислительные фумаролы вулкана Колима (Мексика): он кристаллизовался из газа в температурном интервале 450–828 °С (Тагап et al., 2001). Марганец в толбачинском гематите предполагается по нашим расчетам разновалентным – в виде как Mn^{2+} , так и Mn^{3+} : до 1.1 мас. % MnO (0.02 a. ф. Mn^{2+}) и до 4.3 мас. % Mn_2O_3 (0.08 a. ф. Mn^{3+}). В гематите из других объектов, согласно литературным данным, отмечено до 17 мас. % Mn (Арденны, Бельгия: Минералы, 1965). Содержание MgO в толбачинском гематите достигает 4.3 мас. % (0.16 a. ф. Mg). Входят Ті, Mg и Mn^{2+} в толбачинский гематит в первую очередь в соответствии с обобщенной схемой замещений № 1: $M^{4+} + M^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$.

Учитывая обилие гематита в толбачинских фумаролах, можно заключить, что он является здесь ведущим минералом-концентратором Sb и Sn.

Образование гематита, в котором фиксируются значительные примеси халькофильных и других компонентов, определенно происходило эксгаляционным путем, в результате осаждения из фумарольного газа, однако скорее всего и при участии газово-метасоматических процессов изменения вмещающего фумарольные камеры базальта (Булах, 2023; Булах и др., 2023) при t = 500-850 °C. Источником халькофильных элементов (Cu, Zn, Sn, Sb) послужил вулканический газ, тогда как главным источником труднолетучих компонентов (Mg, Al, Cr, Ti) — базальт; источник Fe, Mn и V мог быть смешанным.

Существенные (целые мас. %) примеси халькофильных элементов — олова, сурьмы и меди — можно считать типоморфными для гематита из высокотемпературных фумарольных систем окислительного типа, минералообразование в которых характеризуется редким для природных объектов сочетанием трех факторов — температур свыше 500 °C, атмосферного давления и очень высокой фугитивности кислорода. Четвертым важным фактором представляется газовый транспорт вещества при наличии богатого источника халькофильных элементов — в данном случае, вероятно, собственно вулканического очага. Можно ожидать находок гематита подобного состава и в высокотемпературных возгонах природных или техногенных угольных или колчеданных пожаров, где источником Sn, Sb и Cu могут служить обогащенные этими элементами угли или же непосредственно сульфидные руды.

Мартит в отложениях толбачинских фумарол

Генетический интерес представляют находки мартита, впервые установленного нами для фумарол Толбачика — в отложениях палеофумарол ЮФП Высоты 1004 и в инкрустациях двух активных фумарол Второго конуса СП БТТИ, в т.ч. Главной Теноритовой. В других фумаролах Второго конуса – Ядовитой и Арсенатной – мартит не обнаружен. Интенсивные процессы изменения базальта в ходе газового метасоматоза (Булах, 2023), сложное строение минеральных инкрустаций, широкое развитие псевдоморфных замещений одних минералов другими в этих двух крупных фумаролах – все это указывает на многостадийный процесс эксгаляционного минералообразования в них. Это относится не только к магнетиту, но и к четким псевдоморфозам по нему, и может объяснить тот факт, что находки мартита сделаны лишь там, где фумарольное минералообразование характеризуется не таким интенсивным развитием. Толбачинский мартит представлен псевдоморфозами пластинчатого гематита по октаэдрическими кристаллам магнетита, реликтами которого установлены в них в результате термомагнитных исследований. Других модификаций Fe₂O₃, в т.ч. маггемита, типичной промежуточной фазы в ходе мартитизации, особенно низкотемпературной (Dunlop, Özdemir, 1997; Gehring et al., 2009), здесь установить не удалось. В гематите, образующим эти мартитовые псевдоморфозы, иногда фиксируются примеси Al и Sn, а также наблюдаются включения магнезиоферрита с примесями Ni, Cu, Zn и франклинита, содержащего примесные Си и Мп. Предположительно, эти включения и примеси характеризуют особенности состава магнетита – протоминерала псевдоморфоз. Находки мартита и реликтов магнетита в нем имеют важное значение для понимания процессов эволюции минералообразования в фумаролах Толбачика в части окислительно-восстановительного режима. Присутствие мартита четко говорит о том, что на ранних стадиях минералообразующая система была несколько более восстановительной (происходила кристаллизация магнетита) по сравнению с той высокоокислительной, продукты которой мы наблюдаем сейчас, и в которой магнетит заместился гематитом. Стоит отметить, что процесс мартитизации не является редким для поствулканических эксгаляционных систем: наиболее ярким примером могут служить хорошо известные благодаря высокому музейно-коллекционному качеству образцов псевдоморфозы гематита по крупным четким кристаллам магнетита из фумарольных отложений палеовулкана Паюн-Матру (Патагония, Аргентина).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Толбачинский эксгаляционный гематит содержит значительные примеси халькофильных элементов — Sn, Cu и Sb. Это типоморфный признак гематита, образовавшегося в вулканических фумаролах при сочетании высоких температуры и фугитивности кислорода с атмосферным давлением и газовым транспортом вещества; такие примеси нехарактерны для гематита из геологических объектов других генетических типов.

Для толбачинского гематита наиболее значима примесь олова: нами в нем зафиксировано до 9.2 мас. % SnO₂, что является рекордом для гематита вообще. Эмпирическая

формула самого богатого Sn образца такова: (Fe $_{1.800}^{3+}$ Sn $_{0.100}$ Fe $_{0.092}^{2+}$ Mn $_{0.008}^{2+}$) $_{\Sigma 2}$ O₃.

В составе толбачинского гематита выявлено до 4.7 мас. % CuO – образец состава $(Fe_{1.767}^{3+}Ti_{0.105}Cu_{0.095}Zn_{0.011}Sn_{0.010}Fe_{0.009}^{2+}Cr_{0.003})_{\Sigma^2}O_3$.

Впервые для гематита установлена существенная примесь сурьмы: до 2.6 мас. % Sb₂O₅ -

образец состава (Fe $_{1.799}^{3+}$ Fe $_{0.072}^{2+}$ Ti $_{0.042}$ Al $_{0.038}$ Sb $_{0.026}^{5+}$ Cu $_{0.022}$ Cr $_{0.001}$) $_{\Sigma 2}$ O₃.

Иногда халькофильные элементы входят в состав гематита вместе: так, нами найдены ранее неизвестные Sn-Cu- и Sn-Cu-Sb-содержащая разновидности этого минерала. В существенных количествах в толбачинском гематите присутствуют также примеси Ti, Mg, Mn, Al, Cr: до 10.1 мас. % TiO₂ (0.20 a. ф. Ti), до 4.3 мас. % MgO (0.16 a. ф. Mg), до 2.9 мас. % Al₂O₃ (0.09 a. ф. Al), до 3.8 мас. % Cr₂O₃ (0.08 a. ф. Cr³⁺), а Mn предполагается по результатам расчета формул разновалентным: до 1.1 мас. % MnO (0.02 a. ф. Mn²⁺) и до 4.3 мас. % Mn₂O₃ (0.08 a. ф. Mn³⁺). В некоторых кристаллах гематита наблюдаются ярко выраженная секториальность и ритмическая концентрическая (осцилляторная) зональность: отдельные зоны обогащены Sn (иногда вместе с Mg и/или Cu), а в других зонах фиксируются более низкие концентрации этих элементов, но повышенные содержания Ti, Cr и Al.

Анализ соотношений компонентов в толбачинском гематите показывает, что вхождение в него примесных халькофильных элементов (иногда вместе с Ti, Mg и, возможно, Fe^{2+}) регулируется несколькими гетеровалентными схемами замещений:

$$(\text{Sn, Ti})^{4+} + (\text{Cu, Mg, Fe})^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$$

 $3\text{Sn}^{4+} + [\text{vac}] \rightarrow 4\text{Fe}^{3+};$
 $\text{Sb}^{5+} + 2(\text{Cu, Fe})^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}.$

Последняя изоморфная схема и схема Sn^{4+} + Cu^{2+} $\rightarrow 2 Fe^{3+}$ являются новыми для гематита.

Для меди в качестве второстепенного возможен и такой механизм замещений: $3Cu^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + [vac]$, при котором, как предполагается, часть катионов Cu^{2+} входит в вакантные октаэдры в структуре гематита.

По нашим оценкам, именно гематит является ведущим минералом-концентратором Sn и Sb в толбачинских фумаролах.

На кристаллы гематита в фумаролах Толбачика эпитаксически нарастает целый ряд других оксидов — члены группы рутила (касситерит, рутил и трипугиит), шпинелиды (магнезиоферрит, ганит и купрошпинель) и корунд. Касситерит образует эмульсионную вкрапленность в кристаллах гематита (продукт распада Sn-содержащего гематита), частичные и полные псевдоморфозы по ним.

Кристаллизация богатого примесными компонентами фумарольного гематита происходила в температурном интервале 500-850 °С. Он формировался главным образом в результате прямого осаждения (десублимации) из фумарольного газа, но и при участии вещества, мобилизованного в ходе газово-метасоматических изменений вмещающего фумарольные камеры базальта. Последний послужил источником труднолетучих компонентов (Mg, Al, Cr, Ti), тогда как вулканический газ привнес в систему халькофильные элементы: Sn, Sb, Cu, Zn. Для Fe, Mn и V нами предполагается смешанный источник.

В толбачинских фумаролах найден мартит — псевдоморфозы гематита по октаэдрическим кристаллам магнетита с его реликтами, присутствие которых надежно установлено термомагнитными исследованиями. Обнаружение мартита свидетельствует о повышении окислительного потенциала фумарольной минералообразующей системы со временем.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050 (Ф.Д.С. и И.В.П.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, **1984**. 637 с.

Булах М.О. Апобазальтовые газовые метасоматиты и сопряженная с ними эксгаляционная минерализация в фумарольных системах окислительного типа (на примере вулкана Толбачик, Камчатка). Дис. к.г.-м.н. М.: МГУ, **2023.** 382 с.

Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Людвигит и юаньфулиит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 6. С. 67–87.

Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Назарова М.А. Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 1. Процессы и продукты преобразования оливина // ЗРМО. **2023**. Т. 152. № 3. С. 1–36.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016.** № 2. С. 3–17.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Дунин-Барковская В.В. Постэруптивная деятельность Первого конуса БТТИ и современное вулканогенное формирование бокситов // Вулканология и сейсмология. **2007.** № 2. С. 55–77.

Меняйлов И.А., Никитина А.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980.** 235 с.

Минералы. Справочник. Под. ред. Чухрова Ф.В. и Бонштедт-Куплетской Э.М. Т. II. Вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, **1965.** 342 с.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, **1983.** 165 с.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Реликты постэруптивной активности 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**. № 5–6. С. 826–843.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Жегунов П.С. Медные, цинковые и Sn-содержащие оксиды группы шпинели в отложениях палеофумарол Южного поля горы 1004 (вулканический комплекс Толбачик, Камчатка) // Сборник тезисов XI Российской молодежной научно-практической Школы "Новое в познании процессов рудообразования". М.: ИГЕМ РАН, **2022.** С. 230–233.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. **2019.** Т. 53. № 3. С. 60–70. Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Ксенофонтов Д.А., Жегунов П.С. Псевдобрукит из активных фумарол вулканического массива Толбачик (Камчатка). Состав и типохимизм минералов группы псевдобрукита // ЗРМО. 2023. Т. 152. № 2. С. 31–59.

Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Япаскурт В.О., Агаханов А.А., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н. Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высокотитанистые разновидности трипугиита и касситерита из возгонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // ЗРМО. **2020**. № 2. С. 22–41.

Сандалов Ф.Д., Щипалкина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Кристобалит и тридимит из отложений фумаролы Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. **2021.** № 2. С. 87–96.

Серафимова Е.К., Ананьев В.В. Оловосодержащий гематит горы 1004 (Толбачинский дол, Камчатка) // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Часть 1. Владивосток. **1992.** С. 115–121.

Серафимова Е.К., Пономарев В.В., Игнатович Ю.А., Перетолчина Н.Н. Минералогия возгонов Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения // Бюлл. вулканологических станций. **1979**. № 56. С. 162–179.

Hematite from Fumaroles of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia): Chemistry, Relationships with Associated Minerals, Morphological and Genetic Features

F. D. Sandalov^a, *, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, A. V. Latyshev^a, ^b, and P. S. Zhegunov^c

^a Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia ^b Schmidt Institute of the Physics of the Earth, RAS, Moscow, Russia ^c Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia *e-mail: fvodor.sandalov@vandex.ru

Hematite from fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) was studied in detail. There is characterized epitaxy of rutile-group minerals (cassiterite, rutile, and tripuhyite), oxide spinels (magnesioferrite, gahnite, and cuprospinel), and corundum on hematite. Fumarolic hematite contains significant admixtures of chalcophile elements: tin (up to 9.2 wt % SnO₂, the highest content known for natural hematite), copper (up to 4.7 wt % CuO), and antimony (up to 2.6 wt % Sb₂O₅) – which is a novel for this mineral. Other significant admixtures are represented by Ti, Mg, Mn, Al, and Cr. There were revealed previously unknown Sn-Cu- and Sn-Cu-Sb-bearing varieties of hematite and new for this mineral isomorphic schemes: Sn⁴⁺ + Cu²⁺ \rightarrow 2Fe³⁺ and Sb⁵⁺ + 2(Cu,Fe)²⁺ \rightarrow 3Fe³⁺. It is shown that in oxidizing-type fumaroles of Tolbachik hematite is the major concentrator of Sn and Sb. Hematite enriched in such admixtures was formed in the temperature range of 500–850 °C. Volcanic gas was the source of chalcophile elements (Sn, Sb, Cu, Zn), whereas a source of hardly volatile components (Mg, Al, Cr, Ti) was basalt surrounding fumarole chambers; a mixed source is suggested for Fe, Mn and V. The chalcophile specificity of admixed components is an indicative feature of fumarolic hematite. The finding of martite in Tolbachik fumaroles implies that the oxidizing potential increases in time during the fumarolic mineral formation.

Keywords: hematite, cassiterite, martite, tin, epitaxy, mineral indicator, isomorphism, fuma-role, Tolbachik volcano

REFERENCES

Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. Earth, Planets and Space. 2002. Vol. 54. P. 275–286.

Almqvist B.S., Björk A., Mattsson H.B., Hedlund D., Gunnarsson K., Malehmir A., Högdahl K., Bckström E., Marsden P. Magnetic characterization of magnetite and hematite from the Blötberget apatiteiron oxide deposits (Bergslagen), south-central Sweden. Canad. J. E. Sci. 2019. Vol. 56. N 9. P. 948–957.

Ayub I., Berry F.J., Bilsborrow R.L., Helgason Ö., Mercader R.C., Moore E.A., Stewart S.J., Wynn P.G. Influence of Zinc Doping on the Structural and Magnetic Properties of α-Fe₂O₃. J. Solid State Chem. **2001.** Vol. 156. Iss. 2. P. 408–414. Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology. 2016. P. 267–322.

Banerjee S.K. Magnetic properties of Fe-Ti oxides. In: Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. **1991.** P. 107–128.

Barkov A.Y., Martin R.F., Shi L., Le Barge W., Fedortchouk Y. Oscillatory zoning in stanniferous hematite and associated W-and Bi-rich minerals from Canadian creek, Yukon, Canada. Canad. Miner. 2008. Vol. 46. N 1. P. 59–72.

Berlepsch P., Armbuster T., Brugger J., Criddle A.J., Graeser S. Tripuhyite, FeSbO₄, revisited. Miner. Mag. **2003.** Vol. 67. P. 31–46.

Berry F.J., Greaves C., Helgason Ö., McManus J., Palmer H.M., Williams R.T. Structural and magnetic properties of Sn-, Ti-, and Mg-substituted α -Fe₂O₃: A study by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy. J. Solid State Chem. **2000.** Vol. 151. N 2. P. 157–162.

Berry F.J., Greaves C., McManus J.G., Mortimer M., Oates G. The structural characterization of tinand Titanium-doped α -Fe₂O₃ prepared by hydrothermal synthesis. J. Solid State Chem. **1997.** Vol. 130. N 2. P. 272–276.

Bindu K., Chowdhury P., Ajith K.M., Nagaraja H.S. Structural and magnetic studies of tin doped α -Fe₂O₃ (α -Sn_xFe_{2-x}O₃) nanoparticles prepared by microwave assisted synthesis. *AIP Conf. Proc.* **2016.** Vol. 1728. Iss. 1. Paper 020276.

Bulakh M.O. Apobasaltic gaseous metasomatites and associated exhalation mineralization in oxidizing fumarolic systems (on the example of Tolbachik volcano, Kamchatka). PhD thesis. Moscow: MSU, **2023.** 382 p. (*in Russian*).

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Ludwigite and yuanfuliite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2021.** Vol. 150. N 6. P. 67–87 (*in Russian*, English translation: Geol. Ore Dep. **2022.** Vol. 64. N 8. P. 607–621).

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Nazarova M.A. Basalt alteration in high-temperature oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). Part 1. Processes and products of olivine alteration. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2023. Vol. 52. N 3. P. 1–36 (in Russian).

De Faria D.L.A., Lopes F.N. Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrat. Spectros.* **2007.** Vol. 45. N 2. P. 117–121.

Dunlop D.J., Özdemir Ö. Rock magnetism: fundamentals and frontiers. Cambridge University Press. 1997. P. 45–82.

Fabrichny B.P., Lamykin E.V., Babeshkin A.M. Nesmeyanov A.N. Study of the Morin transition in hematite $(\alpha$ -Fe₂O₃) with tin impurities by the Mössbauer effect on ¹¹⁹Sn and ⁵⁷Fe. *Solid State Commun.* **1972.** Vol. 11. P. 343–348.

Frost B.R. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance.* Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. **1991.** P. 1–9.

Gehring A.U., Fischer H., Louvel M., Kunze K., Weidler P.G. High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study. Geophys. J. Int. 2009. Vol. 179. N 3. P. 1361–1371.

Haggerty S.E. Oxide Textures – A Mini-Atlas. In: Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. **1991.** P. 129–220.

Hiraga R., Gomes O.D.F.M., Neumann R. Maghemite in Brazilian iron ores: quantification of the magnetite-maghemite isomorphic series by X-ray diffraction and the Rietveld method, and confirmation by independent methods. *Minerals.* **2021.** Vol. 11. N 4. Paper 346.

Hussak E., Prior G.T. On tripuhyite, a new antimonate of iron, from Tripuhy, Brazil. Miner. Mag. 1897. Vol. 11. N 53. P. 302–303.

Jensen A. The distribution of Cu across three basaltic lava flows from the Faeroe Islands Bull. Geol. Soc. Denmark. **1982.** Vol. 31. P. 1–10.

Krenner J.A. Schafarzikit, ein neues mineral. Zeitschrift für Kristallographie. 1921. Vol. 56. P. 198–200.
Lindsley D.H. Experimental studies of oxide minerals. In: Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. 1991. P. 69–106.

Ling Y., Wang G., Wheeler D.A., Zhang J.Z., Li Y. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. Nano letters. 2011. Vol. 11. N 5. P. 2119–2125.

Lufkin J.L. Oxide minerals in miarolitic rhyolite, Black Range, New Mexico. *Amer. Miner.* **1976.** Vol. 61. N 5–6. P. 425–430.

Machala L., Tuček J., Zboril R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: a review. Chem. Mater. 2011. Vol. 23. N 14. P. 3255–3272.

Meniaylov I.A., Nikitina L.P., Shapar' V.N. Geochemical Features of Exhalations of the Great Tolbachik Fissure Eruption. Moscow: Nauka, **1980.** 235 p. (*in Russian*).

Minerals. Reference book Eds. Chukhrov F.V. and Bonshtedt-Kupletskaya E.M. Vol. II. Pt. 2. Simple Oxides. Moscow: Nauka, **1965.** 342 p. (*in Russian*).

Mücke A., Cabral A.R. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Geochemistry.* **2005.** Vol. 65. N 3. P. 271–278.

Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-Eruptive Metasomatism and Ore Genesis: Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975–1976 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983.** 165 p. (*in Russian*).

Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Relics of the post-eruptive activity at the old cones of Tolbachik Dol (TD), Kamchatka. J. Volcanolog. Seismol. **1992.** Vol. 5–6. P. 66–86 (*in Russian*).

Navrotsky A., Mazeina L. Majzlan J. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science*. **2008.** Vol. 319. P. 1635–1638.

Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., 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. Russ. Geol. Geophys. 2020. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

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. 2018a. Vol. 30. P. 305–322.

Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Polekhovsky Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite CuAl₂O₄, cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel–group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals.* **2018b.** Vol. 8. N 11. P. 498.

Raghavan V. Fe-O-Sn (Iron-Oxygen-Tin). J. Phase Equilib. Diffus. 2010. Vol. 31. P. 372.

Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Khanin D.A., Sidorov E.G. Cassiterite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka): chemical composition and morphogenetic features. New Data on Minerals. **2019.** Vol. 53. N 3. P. 60–70 (*in Russian*).

Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zhegunov P.S. Copper, zinc and Sn-bearing spinelgroup minerals in fumarolic deposits of the South fumarolic field of the mount 1004 (the Tolbachik volcanic massif, Kamchatka). In: Proceedings of XI Russian Youth Scientific and Practical School "New in the Knowledge of the Processes of Ore Formation". Moscow: IGEM RAS, **2022.** P. 230–233 (in Russian). Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Ksenofontov D.A., Zhegunov P.S. Pseudobrookite from

Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Ksenofontov D.A., Zhegunov P.S. Pseudobrookite from active fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka). Chemistry of pseudobrookite-group minerals and its indicator role. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2023. Vol. 152. N 2. P. 31–59 (in Russian).

Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Sidorov E.G., Britvin S.N. Rutile enriched in chalcophile elements (Sb, Sn, Te), and Ti-rich varieties of tripuhyute and cassiterite from sublimates of active fumaroles at the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2020. N 2. P. 22–41(*in Russian*, English translation: Geology of Ore Deposits. 2021. Vol. 63. N 7. P. 682–695).

Sandalov F.D., Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G. Cristobalite and tridymite from the Arsenatnaya fumarole deposits (Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia). *Mosc. Univers. Geol. Bull.* **2021.** Vol. 76. P. 325–335.

Scullett-Dean G., Hamilton J.L., Repina O., Brand H.E.A., Burton E.D., Saunders M., Santini T.C. Uptake and incorporation of Al, Cr, V, Zn and Mo in hematite: competition, synergies and influence on structural properties. J. Hazard. Mater. **2023.** Vol. 445. Paper 130630.

Serafimova E.K., Ananiev V.V. Tin-bearing hematite of mountain 1004 (Tolbachinsky Dol, Kamchatka). In: Posteruptive Mineral Formation on Active Volcanoes of Kamchatka. Part 1. Vladivostok, **1992**. P. 115–121 (in Russian).

Serafimova E.K., Ponomarev V.V., Ignatovich Yu.A., Peretolchina N.N. Mineralogy of sublimates of the Northern Breakthrough of the Great Fissure Tolbachik Eruption. Bulletin of Volcanological Stations. **1979**. Vol. 56. P. 162–179 (*in Russian*).

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystal. A32. **1976.** P. 751–767.

Sharygin V.V. A hibonite-spinel-corundum-hematite assemblage in plagioclase-linopyroxene pyrometamorphic rocks, Hatrurim Basin, Israel: mineral chemistry, genesis and formation temperatures. *Miner. Mag.* **2019.** Vol. 83. N 1. 123–135.

Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Zhitova L.M., Belousov A.B., Abersteiner A. Copper-containing magnesioferrite in vesicular trachyandesite in a lava tube from the 2012–2013 eruption of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals.* **2018.** V. 8. N 11. P. 514.

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.* **2020**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.

Sunagawa I., Flanders P.J. Structural and magnetic studies in hematite single crystals. *Philos. Mag.* **1965.** Vol. 11. N 112. P. 747–761.

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. Volc. Geoth. Res. **2001.** V. 108. P. 245–264.

The Great Tolbachik Fissure Eruption Eds. S.A. Fedotov, Y.K. Markhinin. Cambridge University Press, New York, **1983**. 341 p.

Thompson R., Morton D.J. Magnetic susceptibility and particle-size distribution in recent sediments of the Loch Lomond drainage basin, Scotland. *J. Sediment. Res.* **1979.** Vol. 49. N 3. P. 801–811.

Tuček J., Machala L., Ono S., Namai A., Yoshikiyo M., Imoto K., Tokoro H., Ohkoshi S., Zboril R. Zeta- $Fe_2O_3 - A$ new stable polymorph in iron (III) oxide family. Sci. Rep. **2015.** Vol. 5. N 1. Paper 15091.

Verdugo-Ihl M.R., Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K.J., Courtney-Davies L., Gilbert S. Textures and U-W-Sn-Mo signatures in hematite from the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, South Australia: Defining the archetype for IOCG deposits. *Ore Geology Reviews.* **2017.** Vol. 91. P. 173–195.

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

Vergasova L.P., Filatov S.K., Dunin-Barkovskaya V.V. Posteruptive activity on the First Cone of the Great Tolbachik Fissure Eruption and recent volcanogenic generation of bauxites. *J. Volcanolog. Seismol.* **2007.** Vol. 1. P. 119–139.

Wang R.C., Yu A.P., Chen J., Xie L., Lu J.J., Zhu J.C. Cassiterite exsolution with ilmenite lamellae in magnetite from the Huashan metaluminous tin granite in southern China. *Mineralogy and Petrology.* **2012.** Vol. 105. P. 71–84.

Widatallah H.M., Gismelseed A.M., Yousif A.A., Al-Rawas A.D., Al-Omari I.A., Al-Tai S., Elzain M.E., Johnson C. Structural and magnetic analysis of the transformation of Sn-doped magnetite to Sn-doped hematite by mechanical milling. J. App. Phys. 2005. Vol. 97. N 10. Paper 10J306.

Xu H., Lee S., Xu H. Luogufengite. A new nano-mineral of Fe_2O_3 polymorph with giant coercive field. Amer. Miner. **2017.** Vol. 102. P. 711–719.

Yazgan E. Cassiterite (tin) mineralization related with Erciyes volcanic activities and the mode of formation of the hematite-cassiterite-yazganite-tridymite paragenesis and its implication for bronze alloys. In: *Proceedings of the 1st Kültepe International Meeting*, Kültepe, **2015**. P. 19–23.

Zhang J., Lau V.W., Liao C.Z., Wong K.W., Lee G.H., Zou F., Chang C.K., Sheu H.S., Kang Y.M. Controlling the valence state of Cu dopant in α -Fe₂O₃ anodes: effects on crystal structure and the conversion reactions with alkali ions. *Chem. Mater.* **2019**. Vol. 31. N 4. P. 1268–1279.

Zhang S., Hajiyani H., Hufnagel A.G., Kampmann J., Breitbach B., Bein T., Fattakhova-Rohfling D., Pentcheva R., Scheu C. Sn-Doped hematite for photoelectrochemical water splitting: The effect of Sn concentration. Z. Physikal. Chem. **2020.** Vol. 234. N 4. P. 683–698.

Zhu Q., Yu C., Zhang X. Ti, Zn co-doped hematite photoanode for solar driven photoelectrochemical water oxidation. J. Energy Chem. 2019. Vol. 35. P. 30–36.