
**ИЗМЕНЕНИЕ БАЗАЛЬТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУМАРОЛАХ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА НА ВУЛКАНЕ ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА).
ЧАСТЬ 2. ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ**

© 2023 г. М. О. Булах¹, *, почетный член И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹, М. А. Назарова²

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

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

**e-mail: aregon27@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

В результате изучения фумарольных систем окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) впервые выделены и охарактеризованы пять типов апобазальтовых газовых метасоматитов существенно силикатного состава, формирующихся в диапазоне температур от 850–900 до 450–500 °С: (1) диопсид-эссенеитовые, (2) гаюин-диопсидовые, (3) анортотлазовые/Na-санидиновые, (4) санидиновые, (5) фторфлогопитовые/санидин-фторфлогопитовые. С каждым типом сопряжены эксгалационные инкрустации определенного минерального и химического состава. Метасоматиты первых четырех типов последовательно сменяют друг друга снизу вверх по разрезу фумарольной системы на фоне снижения температуры поднимающегося к дневной поверхности вулканического газа. Фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты не имеют четкого положения в вертикальном разрезе фумаролы и развиваются, предположительно, при поступлении в эксгалационную систему порций газа, существенно обогащенного С1 и F. При температурах ниже 450–500 °С силикатные метасоматические ассоциации сменяются высококремнистыми метасоматитами на основе фаз кремнезема.

Ключевые слова: газовый метасоматоз, эссенеит, гаюин, санидин, фторфлогопит, фумарола, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523050039, **EDN:** RVMDUU

Настоящая статья, как и наша предыдущая (Булах и др., 2023), посвящена процессам и продуктам изменения базальта в фумаролах окислительного типа, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке. В предыдущей статье акцент сделан на тех изменениях, которые происходят с магматическим оливином под воздействием фумарольного газа в окислительной системе. Кроме того, в ней приведены общие сведения о фумарольных полях вулкана Толбачик и об использованных нами методах исследования, а также кратко охарактеризованы минералогические и петрографические особенности базальтов, вмещающих разные фумарольные поля Толбачинского дола. Настоящая статья посвящена рассмотрению метасоматических преобразований, протекающих в базальте (базальтовом шлаке) под действием горячего вулканического газа, смешанного с атмосферным воздухом. Мы также постарались осветить связь со-

става газовых метасоматитов с составом эксгаляционной минерализации на стенках фумарольных камер.

Прежде всего, поясним термины, которые используются в настоящей статье. Как известно, в отечественной научной литературе *возгонами*, *сублиматами*, *эксгаляциями* обычно называют любые продукты фумарольного минералогенеза. В зарубежных работах терминология несколько иная: термин *sublimates* принято применять только к минералам, кристаллизовавшимся непосредственно из компонентов вулканического газа путем конденсации (десублимации), а для обозначения в целом продуктов фумарольной деятельности используют более широкое понятие *фумарольные инкрустации* (*incrustedations/encrustations*), которое включает в т.ч. минералы, образовавшиеся с вовлечением вещества вулканической породы, слагающей стенки фумарольных камер. Четкого разграничения между минеральными агрегатами, возникшими путем замещения породы, и теми, что сформировались в свободном пространстве, как правило, не делается. В нашей работе будем называть продукты кристаллизации в свободном пространстве фумарольных камер *инкрустациями*, а минеральные агрегаты, непосредственно заместившие объем исходной породы, — *газовыми метасоматитами*. Под *газовым метасоматозом* будем подразумевать процесс изменения химического и минерального состава горной породы, происходящий только в ее объеме в результате реакционных взаимодействий между компонентами исходной породы и фумарольным газом при атмосферном (или близком к нему) давлении. Именно в таком понимании эти термины — *газовые метасоматиты* и *газовый метасоматоз* — предложены в монографии С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983). Их использование представляется весьма удобным для выделения фумарольных метасоматических ассоциаций из ряда описанных в природе “классических” метасоматитов, формирующихся в большинстве своем при ощутимо более высоком, чем атмосферное, давлении (Метасоматизм..., 1998). Подчеркнем, что механизмы реакций при фумарольном метасоматозе практически не изучены, однако можно с большой долей уверенности предполагать, что эти процессы протекают без участия жидкости: в условиях высоких (вплоть до 900 °С) температур при, по сути, атмосферном давлении присутствие жидкой воды в минералообразующем “флюиде” исключено, а пористый базальтовый шлак в полостях прогреет настолько интенсивно (как отмечено при наших полевых исследованиях), что конденсация воды при проникновении вулканического газа в породу тоже крайне маловероятна. Конденсаты серной кислоты в фумаролах возникают при температурах ниже 337 °С (точка кипения концентрированной H₂SO₄) (Stoiber, Rose, 1974), а других кислот — в еще более низкотемпературных условиях. Таким образом, в системах с температурами по крайней мере выше 337 °С фумарольный метасоматоз вполне можно называть газовым. Особенно удобно этот термин применять в отношении процессов, происходящих в эксгаляционных системах окислительного типа: восстановительные фумаролы, в которых главным компонентом газовой смеси является водяной пар, все же принято рассматривать как пневматолито-гидротермальные системы (Einaudi et al., 2003; Ganino et al., 2019); в окислительных же на долю магматогенной парогазовой составляющей приходится лишь первые проценты объема газа (Меняйлов и др., 1980; Taran et al., 2001), так что эти системы близки к “сухим”.

Силикатные метасоматические ассоциации нескольких типов установлены нами на вулкане Толбачик в активных фумаролах Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (далее — БТТИ) и в палеофумаролах конуса Высота 1004. На материале из приповерхностных зон активных фумарольных площадок Первого и Второго конусов Северного прорыва БТТИ и конуса им. С.И. Набоко, расположенного на южном склоне вулкана Плоский Толбачик, рассмотрено изменение базальта в верхних частях фумарольных систем (Булах и др., 2023).

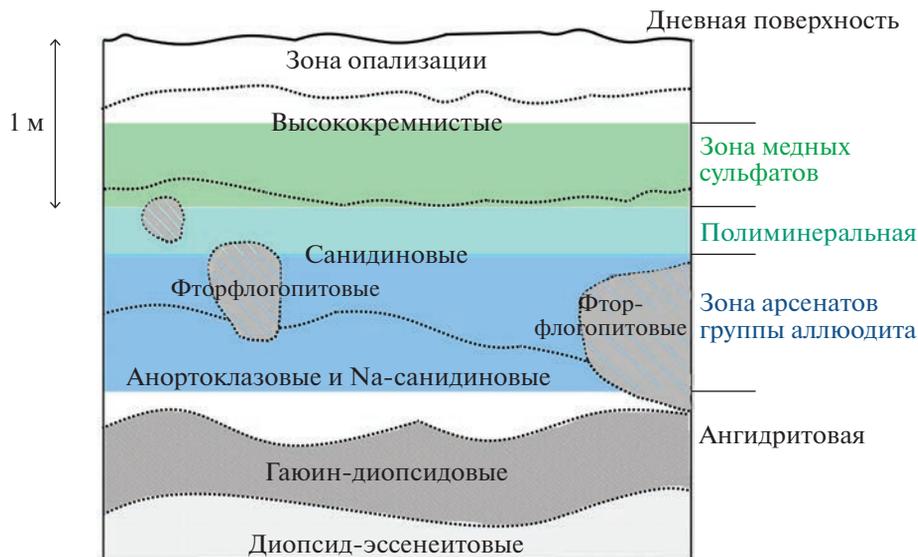


Рис. 1. Распределение газовых метасоматитов разных типов в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной и их приблизительные пространственные соотношения с зонами инкрустаций разного состава (подписаны справа), выделенными в работе (Pekov et al., 2018a). Границы зон газовых метасоматитов обозначены пунктирными линиями, зоны инкрустаций выделены цветом.

Fig. 1. The distribution of gas metasomatites of different types in the vertical section of the Arsenatnaya fumarole and their approximate spatial correlation with the zones of different incrustations (inscriptions at right side) described by Pekov et al. (2018a).

ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ И СОПРЯЖЕННЫЕ С НИМИ ИНКРУСТАЦИИ АКТИВНОЙ ФУМАРОЛЫ АРСЕНАТНОЙ (ВТОРОЙ КОНУС СЕВЕРНОГО ПРОРЫВА БТТИ)

Как показали наши данные, распределение разных типов газовых метасоматитов в вертикальном разрезе активных фумарольных систем Второго конуса Северного прорыва БТТИ имеет отчетливо зональный характер. Наиболее полно картина зональности проявлена в фумароле Арсенатной, которую мы и будем считать “эталонным” в этом отношении объектом. Сведения об этой фумароле даны в работах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020b; Булах и др., 2023). В инкрустациях фумаролы Арсенатной разные минеральные ассоциации последовательно сменяют друг друга в вертикальном разрезе, так что в соответствии с минеральным составом эксгальационных корок в этой фумароле было выделено несколько зон (Pekov et al., 2018a). Пространственные соотношения между этими зонами, характеризующимися инкрустациями различного состава, и участками развития газовых метасоматитов разных типов показаны на рис. 1, а общая характеристика минерального и химического состава газометасоматических агрегатов и сопряженных с ними инкрустаций приведена в табл. 1.

Внутри слагающих стенки фумарольных камер обломков базальтового шлака и вулканических бомб метасоматические изменения прослеживаются на различную глубину и, как правило, в разных участках развиты неравномерно – в зависимости от степени пористости исходной породы, направления газовых струй, мощности нарастающих эксгальационных корок (последние могут создавать экранирующий эффект). В большинстве изученных образцов зоны метасоматитов имеют мощность не больше 2 см, но в сколах вулканических бомб, сложенных сильно пористым базальтом, иногда до-

Таблица 1. Характеристика газовых метасоматитов и пространственно сопряженных с ними эсталяционных инкрустаций фумаролы Арсенатной. Второй шлаковый конус Северного прорыва БТГИ, Толбачинский дол, Камчатка
Table 1. Characteristics of gas metamatites and spatially related exhalative incrustations of the Arsenatnaya fumarole, the Second scoria cone of the North-east Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

Тип газовых метасоматитов	Предполагаемая температура формирования, °С	Минеральный состав метасоматического агрегата, развитого по основной массе базальта	Минеральный состав псевдоморфоз по вкрапленникам оливина	Главные петрогенные элементы метасоматитов	Минеральный состав инкрустаций (деление на зоны дано по: Pekov et al., 2018a)	Видообразующие компоненты инкрустаций
Высокремнистые	<450–500	Кристобалит и другие фазы кремнезема + фазы глинозема, ± флюорит, селлаит, ральстонит	Кристобалит ± гематит, фториды	Al, Si	Зона медных <i>сульфатов</i> Эвхлорин, вульфит, федотовит, долерфанит, дравертит, англезит, лангбейнит, метатенардит, ангидрит, тенорит, гематит, селлаит...	K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe ³⁺ , Al, S ⁶⁺ , F, Cl
			Кристобалит + гематит + тенорит			
Санидиновые	~450–550	Санидин ± кристобалит	Янжуминит + гематит Фтортефраферрит Флогопит Эгирин-авгит ± гематит	K, Al, Si	Полиминеральная зона Лангбейнит, кальциолангбейнит, минералы группы афталита, крашенинниковит, йохиллерит, брадачекит, ламмерит, ламмерит-β, поповит, урусовит, свабит, санидин, фторфлогопит, флюоборит, кристобалит, тридимит, гематит, тенорит, рутил, псевдобрुकит, сильвин	K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe ³⁺ , Al, Si, Sn, As ⁵⁺ , S ⁶⁺ , F, Cl, B

Таблица 1. Окончание

Тип газовых метасоматитов	Предполагаемая температура формирования, °C	Минеральный состав метасоматического агрегата, развитого по осевой массе базальта	Минеральный состав псевдоморфоз по вкрапленникам оливина	Главные петрогенные элементы метасоматитов	Минеральный состав инкрустаций (деление на зоны дано по: Rekov et al., 2018a)	Видообразующие компоненты инкрустаций
Фторфлогопитовые, санидин-фторфлогопитовые	>450	Фторфлогопит ± санидин		K, Mg, Al, Si	Зона <i>арсенов группы аллоодита</i> , <i>верхи</i> : никенинит, йохиллерит, бадаловит, тилазит, санидин, фторфлогопит, флюоборит, минералы группы афтиталита, гематит, касситерит, сильвин	K, Na, Ca, Mg, Cu, Fe ³⁺ , Al, Si, Sn, As ⁵⁺ , S ⁶⁺ , F, Cl
			Клиноэнстатит + гематит			
Анортоклазовые/Na-санидиновые	~550–650	Na-санидин, анортоклаз		Na, K, Al, Si	<i>Ангидритовая зона, верхи</i> : ангидрит, кальцийохиллерит, параберцеллит, свабит, тилазит, арсеновагнерит, гаюин, гематит	Na, Ca, Mg, Fe ³⁺ , Al, Si, As ⁵⁺ , S ⁶⁺ , F
Гаюин-диопсидовые	~650–750	Диопсид + гаюин ± олигоклаз	Диопсид + гематит + магнезиоферрит	Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si	<i>Ангидритовая зона, низы</i> : ангидрит, диопсид, форстерит, гаюин, минералы системы фторапатит-свабит-плинусит и серий берцеллит-шеферит-вагнерит-арсеновагнерит, тилазит-изоцит, удлиняйт-арсенинаит, минералы группы работборита, людовит, шеелит, повеллит, гематит, магнезиоферрит	Na, Ca, Mg, Fe ³⁺ , Al, Si, P, As ⁵⁺ , V ⁶⁺ , S ⁶⁺ , Mo, W, F, B
Диопсид-эссенитовые	~750–850	Пироксены ряда диопсид-эссенит ± анортит ± куспидин	Энстатит + гематит + магнезиоферрит ± фторэленит	Ca, Mg, Fe, Al, Si	Диопсид, форстерит, андрадит, волластонит, минералы системы фторапатит-свабит-плинусит, повеллит, гематит, магнезиоферрит	Ca, Mg, Fe ³⁺ , Al, Si, P, W, F

стигают 10–12 см (рис. 2). В срезах породы видно, что в пределах этих зон метасоматический процесс начинался с поверхностей пор и затем распространялся вглубь на десятые доли миллиметра, иногда на первые миллиметры, а в “перемычках” между порами в том или ином количестве обычно сохраняются реликты микролитовой и стекловатой матрицы базальта. Встречаются и почти нацело замещенные обломки шлака величиной 2–3 см.

1. Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

В нижних частях разреза фумаролы Арсенатной, на глубине более 2.5–3 м от дневной поверхности, изменение базальта визуальное выражено в развитии по нему желтовато-зеленого, песочно- или горчично-желтого существенно клинопироксенового агрегата (рис. 2, а), наследующего макроскопические текстурные особенности исходной породы.

Новообразованный клинопироксен отличается по химическому составу от минералов ряда диопсид–авгит из неизмененного базальта прежде всего повышенным содержанием эссенеитового $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ и кушироитового $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$ (“молекула Чермака”) компонентнов – до 47 и 26 мол. % соответственно (табл. 2, ан. 3–10; рис. 3, а). Часть полученных составов соответствует минеральному виду диопсиду, но обычен здесь и клинопироксен, в котором суммарное содержание указанных компонентов достигает 64 мол. % (т.е. превышает содержание диопсидового компонента $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) – он отвечает высокомагнезиальной разновидности эссенеита, имеющей упрощенную формулу $\text{Ca}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})\text{SiO}_6]$. Как показывает расчет формул, достаточно часто в этом метасоматическом клинопироксене наряду с трехвалентным железом присутствует и некоторое количество Fe^{2+} (рис. 3, в). На диаграммах (рис. 3) видно, что некоторые анализы по соотношению Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также по концентрации и распределению Al попадают в область состава пироксенов ряда диопсид–авгит из неизмененного базальта – они, по-видимому, соответствуют реликтам магматического пироксена.

В незамещенном базальте в зоне развития этих метасоматитов вся стекловатая матрица раскристаллизована в тонкое срастание мельчайших кристаллов диопсида и плагиоклаза состава An_{53-55} , т.е. более кислого по сравнению с микролитами. Развитие метасоматического агрегата начинается с “вытеснения” минералами ряда диопсид–эссенеит именно этого мелкого позднего плагиоклаза; тогда же пироксен начинает замещать края более крупных микролитов лабрадора состава An_{60-70} . Таким образом, на начальной стадии изменения порода представляет собой агрегат в небольшой степени корродированных кристаллов магматического лабрадора с идиоморфными и ксеноморфными выделениями клинопироксена в интерстициях (рис. 4, а), где идиоморфные зерна по составу соответствуют первичному магматическому, а ксеноморфные – новообразованному пироксену, иногда с реликтами магматического. Постепенно кристаллы лабрадора теряют правильные очертания, а внутри них возникают мельчайшие (размером в несколько микрон) каверны и вкрапления диопсида, площадь которых постепенно увеличивается. Кроме того, лабрадор частично замещается анортитом An_{90-98} (табл. 3, ан. 3–5). На заключительной стадии процесса апобазальтовый агрегат состоит уже главным образом из клинопироксена, почти без реликтов магматического плагиоклаза (рис. 4, б, в); доля новообразованного анортита здесь тоже мала (иногда его нет вовсе) – очевидно, его в конце концов также замещает клинопироксен.

Акцессорные оксиды железа в новообразованном агрегате отсутствуют либо представлены единичными зернами гематита или магнезиоферрита размером до 20 мкм,

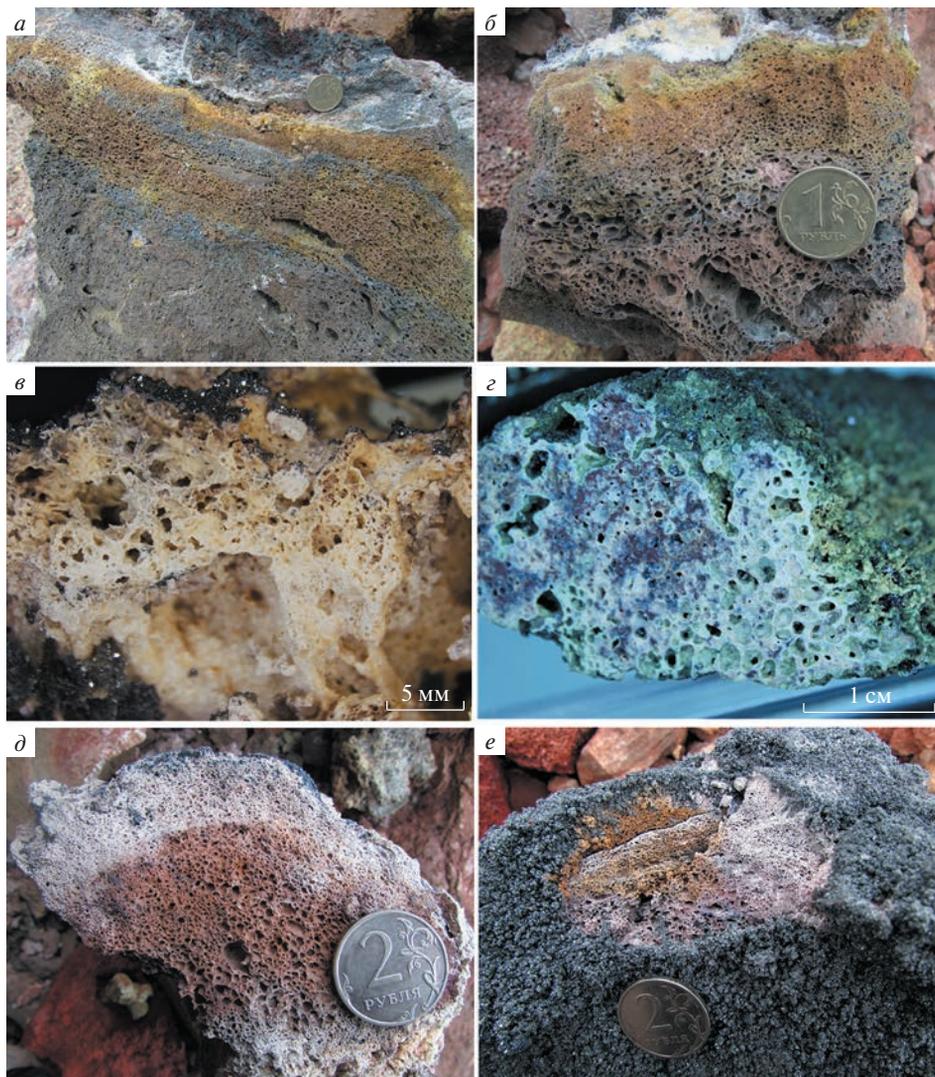


Рис. 2. Развитие газовых метасоматитов по базальтовому шлаку, фумарола Арсенатная (Второй конус Северного прорыва БТТИ): (а) диопсид-эссенеитовые под инкрустациями гематита, магнезиоферрита и красного форстерита, (б) гаюин-диопсидовые под инкрустациями белого ангидрита и желтого тилазита, (в) Насанидиновые под коркой гематита, (г) санидиновые под инкрустациями зеленого арсмирандита и тенорита, (д) санидиновые под инкрустациями синего йохиллерита, (е) фторфлогопитовые (рыжие) среди санидино-вых (белые) под инкрустациями гематита.

Fig. 2. Gas metasomatites replacing basalt scoria, the Arsenatnaya fumarole (the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE): (a) diopside-esseneite metasomatite under incrustations of hematite, magnesioferrite and red forsterite, (b) häüyne-diopside metasomatite under incrustations of white anhydrite and yellow tilasite, (c) Na-sanidine metasomatite under crust of hematite, (d) sanidine metasomatite under incrustations of green arsmirandite and tenorite, (e) sanidine metasomatite under inlays of blue johillerite, (e) fluorophlogopite (orange) metasomatite among sanidine (white) metasomatite under crusts of hematite.

Таблица 2. Химический состав исходных клинопироксенов ряда диопсид-авгит из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–2) и новообразованных клинопироксенов ряда диопсид-эссенейт из диопсид-эссенейтовых (3–10) и гаюин-диопсидовых (11–15) газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, Толбачинский дол, Камчатка

Table 2. Chemical composition of primary clinopyroxenes of the diopside-augite series from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–2) and newly formed clinopyroxenes of the diopside-esseneite series from diopside-esseneite (3–10) and hainue-diopside (11–15) gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
	мас. %																		
Na ₂ O	0.31	0.50	12.56	0.26	6.83	7.16	5.30	4.93	4.89	4.78	1.39	1.33	0.98	1.81	1.83				
MgO	12.48	5.85	10.48	10.48	23.79	24.27	23.22	23.38	23.81	23.70	12.92	11.37	9.22	10.08	9.06				
CaO	21.11	21.85	25.49	24.27	0.54	0.37	0.94	0.94	0.29	0.46	0.30	0.18	21.91	21.14	20.61				
MnO	0.40	2.35		0.50	3.85	1.65	4.77	3.59	2.52	2.25	0.01	1.03	2.41	0.65	0.64				
FeO	6.68	12.45		11.57	14.14	15.98	15.82	15.94	19.56	21.44	7.14	6.35	8.21	4.53	6.24				
Al ₂ O ₃	7.72	5.99	13.91																
Cr ₂ O ₃	0.15												0.18						
Fe ₂ O ₃	2.80	5.56	3.34	8.00	10.77	11.13	11.00	15.96	12.84	10.41	7.25	9.90	11.82	15.24	17.11				
SiO ₂	47.20	45.87	44.39	41.57	37.94	37.32	35.49	34.83	35.03	32.29	45.73	45.77	41.76	44.14	42.74				
TiO ₂	1.61	0.76	1.11	1.90	1.88	1.33	2.94	0.70	0.15	3.42	2.84	0.82	1.64	1.01	1.29				
SnO ₂												1.34	1.10						
Сумма	100.46	101.18	100.80	98.55	99.76	99.21	99.67	99.33	99.09	98.75	99.50	100.36	99.67	98.60	100.06				
Na	0.02	0.04		0.02			Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4									0.10	0.07	0.13	0.14
Ca	0.84	0.91	0.99	0.99	0.98	1.00	0.97	0.99	0.99	0.99	0.88	0.90	0.91	0.88	0.85				
Mg	0.69	0.34	0.68	0.59	0.39	0.41	0.31	0.29	0.28	0.28	0.72	0.64	0.53	0.58	0.51				
Mn	0.01	0.08			0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02				
Fe ²⁺	0.21	0.40		0.02	0.12	0.05	0.16	0.12	0.08	0.07	0.01	0.03	0.08	0.02	0.02				
Al	0.10	0.05	0.21	0.10	0.11	0.17	0.12	0.11	0.26	0.24	0.01								
Cr ³⁺	0.00												0.01						
Fe ³⁺	0.08	0.16	0.09	0.23	0.31	0.32	0.32	0.47	0.38	0.30	0.18	0.28	0.32	0.36	0.42				
Ti	0.05	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.09	0.02	0.00	0.10	0.08	0.02	0.05	0.03	0.04				
Sn												0.02	0.02						
ΣM	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00				
Si	1.76	1.78	1.61	1.58	1.47	1.44	1.39	1.37	1.36	1.26	1.71	1.72	1.61	1.71	1.65				
Al	0.24	0.22	0.39	0.42	0.53	0.56	0.61	0.63	0.64	0.74	0.29	0.28	0.37	0.21	0.28				
Fe ³⁺													0.02	0.08	0.07				
ΣT	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00				

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

ΣM = Na + Ca + Mg + Mn + Fe + \sum_{M} Al + Cr + Ti + Sn, ΣT = Si + \sum_{T} Al + Fe.

тогда как в реликтах микролитовой матрицы (и иногда вокруг кристаллов плагиоклаза) наблюдается равномерно рассеянная мельчайшая вкрапленность гематита.

Местами среди продуктов замещения базальтовой матрицы отмечается ксипидин, образующий мелкие (не более 20 мкм, чаще первые микроны) ксеноморфные выделения, достаточно редкие и неравномерно рассеянные (рис. 4, *a–в*). Его типичный химический состав таков (мас. %): 60.54 CaO, 0.32 MgO, 0.41 Fe₂O₃, 32.53 SiO₂, 10.40 F₂, –O=F₂ 4.38, сумма 99.81; эмпирическая формула, рассчитанная на сумму катионов, равную 6, имеет вид Ca_{3.95}Mg_{0.03}Fe_{0.02}³⁺Si_{2.00}O_{7.00}F_{2.02}.

По вкрапленникам оливина здесь развиваются псевдоморфозы энстатита с гематитом и магнезиоферритом, иногда в сопровождении фторэденита или почти безглиноземистого диопсида (см.: Булах и др., 2023; анализы диопсида из таких псевдоморфоз нанесены на диаграммы на рис. 3).

Инкрустации на стенках полостей в зоне газовых метасоматитов этого типа представлены несколькими минеральными ассоциациями.

Наиболее простые по минеральному составу инкрустации состоят преимущественно из гематита и пироксенов ряда диопсид–эссенеит. Последние образуют корочки хорошо оформленных призматических кристаллов величиной до 1 мм (рис. 5, *a*). В срезах увидеть границу между апобазальтовым агрегатом последней стадии замещения и такой коркой, кристаллизовавшейся в свободном пространстве, достаточно трудно, но по составу пироксены из инкрустаций отличаются от метасоматических в первую очередь тем, что все железо в них рассчитывается как Fe³⁺; это хорошо согласуется с данными работы (Shchipalkina et al., 2020b). В малом количестве в пироксеновых корках встречаются минералы системы фторапатит Ca₅(PO₄)₃F – плинусит Ca₅(VO₄)₃F – свабит Ca₅(AsO₄)₃F (см.: Pekov et al., 2022c).

Инкрустации другого типа представлены скоплениями весьма чистого по химическому составу волластонита с W-содержащим повеллитом Ca(Mo, W)O₄ и гранатами ряда андрадит–гроссуляр (как правило, с преобладанием андрадитового компонента) (рис. 6, *a*). Отмечаются здесь и другие минералы Ca – анортит и упомянутые выше члены группы апатита; распространен гематит.

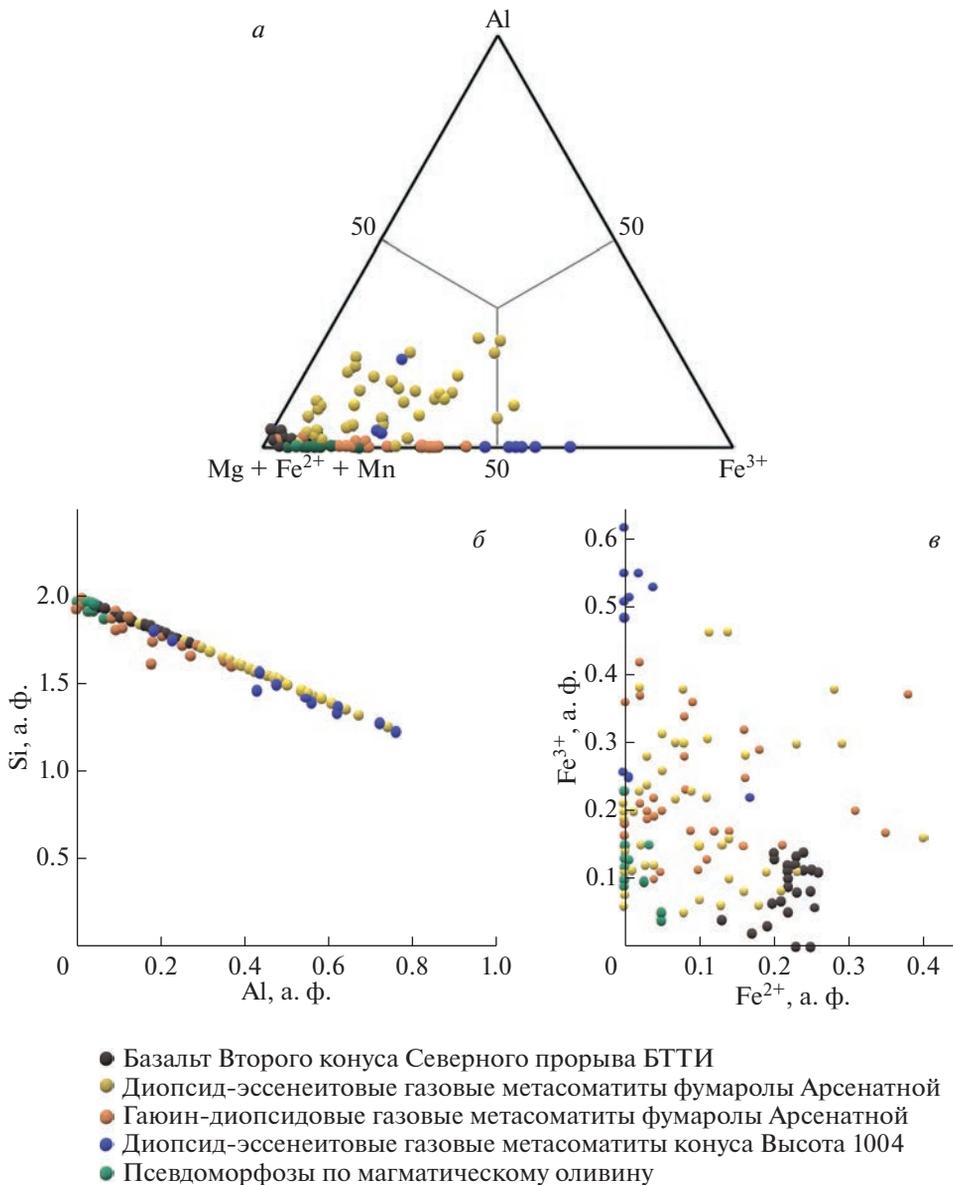
Еще один тип инкрустаций – корки мощностью до 1.5 см, состоящие из агрегатов гематита и магнезиоферрита MgFe₂O₄ с обильными скоплениями красного форстерита и шпинели, иногда с фторфлогопитом. Кальциевые минералы в таких инкрустациях играют второстепенную роль.

II. Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

На глубине 2–3 м от дневной поверхности наблюдается развитие по базальту светло-зеленых или горчично-желтых гаюин-диопсидовых метасоматических агрегатов (рис. 2, *б*), макроскопически трудно отличимых от описанных выше диопсид–эссенеитовых.

На РЭМ-изображениях полированных срезов породы в отраженных электронах видно, что апобазальтовый агрегат образован тесными срастаниями ксеноморфных зерен гаюина и диопсида, имеющих размеры от первых микронов до 50 мкм, среди которых обычно сохраняются реликты магматического лабрадора (рис. 4, *з, д*). Как и в зоне диопсид–эссенеитовых метасоматитов, замещению в первую очередь подвергается раскристаллизованная стекловатая матрица. Изменение лабрадора здесь тоже происходит последовательно – через замещение его олигоклазом или андезином с содержанием от 15 до 44 мол. % анортитового компонента CaAl₂Si₂O₈ (табл. 3, ан. 6–9). В гаюин-диопсидовых агрегатах, соответствующих конечным стадиям метасоматического изменения породы, такой плагиоклаз встречается преимущественно в виде небольших ксеноморфных включений в гаюине.

Новообразованный клинопироксен здесь относится по составу только к диопсиду (табл. 2, ан. 11–15; рис. 3). Он тоже весьма богат Fe³⁺ (до 0.49 атома на формулу, ниже



а. ф. Fe = 17.1 мас. % Fe₂O₃), но содержит существенно меньше Al (не более 0.37 а. ф. = 8.2 мас. % Al₂O₃), который в данном случае входит почти исключительно в тетраэдрическую позицию; кроме того, в ряде анализов фиксируется до 2 мас. % Na₂O, так что часть Fe³⁺ относится к эгириновому компоненту NaFe³⁺Si₂O₆, доля которого может достигать 14 мол. %.

Метасоматический гаюин нередко обогащен молибденом: до 4.1 мас. % MoO₃ = 0.32 а. ф. Mo (табл. 4), как и гаюин из инкrustаций (Shchipalkina et al., 2020c). Коли-

←
Рис. 3. Соотношения между: (а) $Mg + Fe^{2+} + Mn, Al$ и Fe^{3+} в позициях M ; (б) Si и Al в тетраэдрической позиции; (в) Fe^{2+} и Fe^{3+} (по данным расчета зарядово сбалансированных формул) в магматических клинопироксенах ряда диопсид-авгит из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ и новообразованных клинопироксенов системы диопсид-эссенеит-кушироит из диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов fumarole Арсенатной, из диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов палеофумарол конуса Высота 1004 и из псевдоморфоз по магматическому оливину из этих объектов.

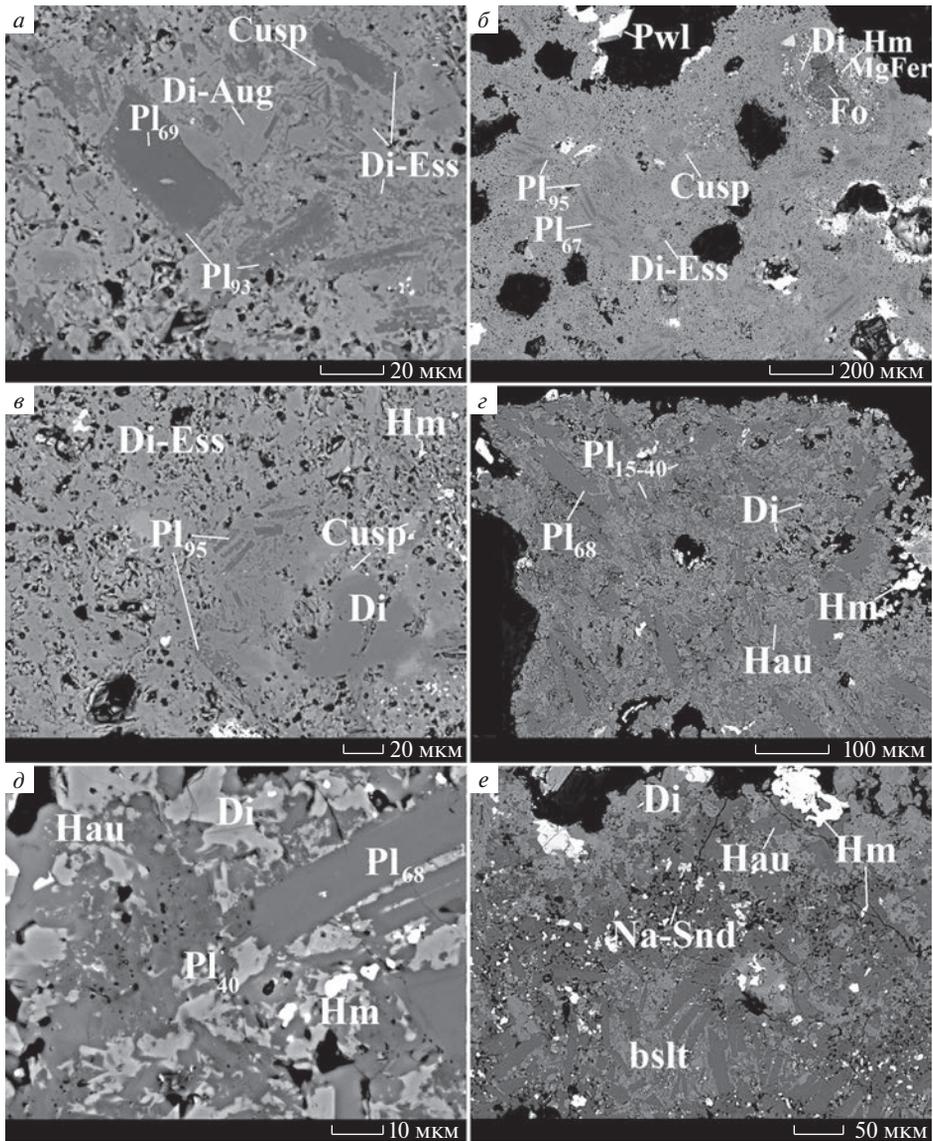
Fig. 3. Ratios of main constituents in clinopyroxenes: (a) $Mg + Fe^{2+} + Mn, Al$ and Fe^{3+} in M positions; (b) Si and Al in T position; (c) Fe^{2+} and Fe^{3+} (according to the calculation of charge-balanced formulae) for igneous clinopyroxenes of the diopside-augite series from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE and newly formed clinopyroxenes of the diopside-esseneite-kushiroite system from diopside-esseneite and h aüyne-diopside gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, from diopside-esseneite gas metasomatites of the Mountain 1004, and pseudomorphs after igneous olivine from these objects.

Таблица 3. Химический состав исходного плагиоклаза (лабрадора) из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–2) и новообразованных плагиоклазов из диопсид-эссенеитовых (3–5) и гаюин-диопсидовых (6–9) газовых метасоматитов fumarole Арсенатной, Толбачинский дол, Камчатка

Table 3. Chemical composition of primary plagioclase (labradorite) from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–2) and newly formed plagioclase diopside-esseneite (3–5) and h aüyne-diopside (6–9) gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	мас. %								
Na ₂ O	3.82	3.48	0.75	0.62	0.45	8.73	7.66	6.84	5.78
K ₂ O	0.15	0.18		0.06		1.20	0.69	0.36	0.76
CaO	13.05	13.21	18.43	18.54	19.27	3.04	6.82	8.56	9.08
CuO							0.19		
Al ₂ O ₃	29.95	31.14	34.89	35.36	36.06	21.91	24.75	26.83	27.26
Fe ₂ O ₃	1.17	1.28	0.82	1.25	0.80	1.10	0.54	0.45	1.79
SiO ₂	50.12	49.77	43.93	42.96	43.09	63.11	57.68	55.90	56.17
TiO ₂	0.16	0.09		0.05		0.13			
Сумма	98.42	99.15	98.82	98.87	99.67	99.22	98.33	98.94	100.84
	Формула в расчете на 8 атомов O								
Na	0.34	0.31	0.07	0.06	0.04	0.76	0.68	0.60	0.50
K	0.01	0.01		0.00		0.07	0.04	0.02	0.04
Ca	0.65	0.65	0.92	0.93	0.96	0.15	0.33	0.42	0.44
ΣA	1.00	0.97	0.99	0.99	1.00	0.98	1.05	1.04	0.98
Cu							0.01		
Al	1.64	1.69	1.92	1.96	1.98	1.15	1.33	1.44	1.44
Fe ³⁺	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.06
Si	2.32	2.29	2.06	2.02	2.01	2.82	2.64	2.54	2.52
Ti	0.01	0.00		0.00		0.00			
ΣT	4.01	4.00	4.01	4.02	4.02	4.02	3.99	4.00	4.02
An	66	68	93	94	96	15	32	40	44

Примечание. ΣA = Na + K + Ca; ΣT = Al + Si + Fe³⁺ + Ti + Cu; An – содержание минала анортита Ca[Al₂Si₂O₈], мол. %.



чество хлора в этом минерале здесь очень мало: обычно ниже предела обнаружения электронно—зондовым методом.

По кристаллам оливина в зоне этих газовых метасоматитов развиты магнезиоферрит-гематит-диопсидовые псевдоморфозы (Булах и др., 2023).

Поверхность метасоматически измененных таким образом обломков вулканического шлака и бомб, как и поры в них, инкрустированы ажурными силикатными корочками толщиной до 1 мм, состоящими из тесно срастающихся оливково-зеленых или желтых призматических кристаллов диопсида, бесцветных, бледно-серых, светло-бежевых ромбододекаэдрических или псевдопризматических (искаженных, сдвойникованных) кристаллов гаюина, а также разнообразных по морфологии кристаллов

Рис. 4. Диопсид-эссенеитовые (*a–e*) и гаюин-диопсидовые (*z–e*) газовые метасоматиты фумаролы Арсенатной: (*a*) кристаллы магматического лабрадора (Pl₆₉), в разной степени замещенные анортитом (Pl₉₃) и пироксенами ряда диопсид-эссенеит Di-Ess, среди новообразованного пироксенового агрегата с включениями куспидина Cusp и реликтами магматического пироксена ряда диопсид-авгит (Di-Aug); (*b*) порода, почти полностью состоящая из пироксенов ряда диопсид-эссенеит, с включениями куспидина, реликтового магматического и новообразованного основного плагиоклаза и частичной магнезиоферрит-гематит-диопсидовой (MgFer, Hm, Di) псевдоморфозой по вкрапленнику оливина (Fo) под корочками повеллита (Pwl); (*e*) увеличенный фрагмент рис. *b* с вкрапленником магматического диопсида, замещенным по краям куспидином; (*z*) апобазальтовый агрегат диопсида и гаюина (Hau) с реликтами магматического лабрадора, частично замещенного олигоклазом и андезином (Pl_{15–40}); (*d*) андезин, образующий каймы по краям кристаллов лабрадора и включения в гаюине; (*e*) гаюин-диопсидовый агрегат, сменяющийся Na-санидиновым вдоль фронта замещения основной массы базальта (bslt). Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Diopside-esseneite (*a–e*) and haüyne-diopside (*z–e*) gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (*a*) crystals of magmatic labradorite (Pl₆₉) partially replaced by anorthite (Pl₉₃) and pyroxenes of the diopside-esseneite (Di-Ess) series, among the newly formed pyroxene aggregate with cuspidine inclusions and relics of magmatic pyroxene of the diopside-augite series (Di-Aug); (*b*) rock consisting of pyroxenes of the diopside-esseneite series, with inclusions of cuspidine, magmatic and newly formed plagioclase, and partial magnesioferrite-hematite-diopside (MgFer, Hm, Di) pseudomorphs after olivine (Fo) under the powellite crusts (Pwl); (*e*) enlarged fragment of (*b*) with magmatic diopside crystal, replaced at the edges by cuspidine; (*z*) apobasaltic aggregate of diopside and haüyne (Hau) with relics of magmatic labradorite, partially replaced by oligoclase and andesine (Pl_{15–40}); (*d*) andesine forming borders at the edges of labradorite crystals and inclusions in haüyne; (*e*) haüyne-diopside aggregate changing to Na-sandine aggregate along the replacement front of basalt (bslt). Polished sections. SEM (BSE) images.

бесцветного либо красного форстерита (рис. 5, *b*). Вариации состава этих минералов представлены в работах (Shchipalkina et al., 2020b, 2020c). Иногда в таких корочках отмечаются энстатит, повеллит и представители серии фторapatит – свабит.

Эти существенно силикатные агрегаты, как правило, покрыты мономинеральными корками мелкозернистого гематита (иногда с магнезиоферритом) толщиной от десятых долей миллиметра до 0.5–1 см и/или белоснежными корками ангидрита мощностью до 3 см. Эти корки обрастают, в свою очередь, ажурными агрегатами разнообразных арсенатов, ванадатов и фосфатов Ca, Mg и Na (рис. 6, *b*), представленных минералами серий тилазит CaMg(AsO₄)F – изокит CaMg(PO₄)F, удианит NaMg₄(VO₄)₃ – арсенудинаит NaMg₄(AsO₄)₃, вагнерит Mg₂(PO₄)F – арсеновагнерит Mg₂(AsO₄)F, берцелиит (Ca₂Na)Mg₂(AsO₄)₃ – шеферит (Ca₂Na)Mg₂(VO₄)₃, членами групп апатита [системы фторapatит – свабит – плинусит] и аллюодита [кальцийохиллерит NaCaMg₃(AsO₄)₃, параберцелиит NaCa₂Mg₂(AsO₄)₃] (см.: Кошлякова и др., 2020, 2022; Pekov et al., 2021, 2022a, 2022b). Обильны в таких инкрустациях существенно магнезиальные оксобораты – людовигит Mg₂Fe³⁺(BO₃)₂ (Булах и др., 2021) и представители группы рабдоборита с общей формулой Mg₁₂M_{1/3}⁶⁺O₆[(BO₃)_{6–x}(PO₄)_xF_{2–x}], где M = V⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, а x < 1 (Pekov et al., 2020b). Кроме того, поверх ангидритовых корок нарастают агрегаты гематита, иногда – силикатов поздних зарождений: диопсида, энстатита, форстерита, содалита, гаюина, различных по составу плагиоклазов (см.: Shchipalkina et al., 2020b, 2020c).

III. Анортклавовые/Na-санидиновые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

В средних частях разреза фумаролы Арсенатной газовой-метасоматическое изменение породы выражено развитием по основной массе базальта полевых шпатов серии санидин¹–анортклав, включая их обогащенные As разновидности (Shchipalkina et al., 2020a). Как известно, к номенклатуре представителей этой серии существует несколько подходов. В данной работе мы пользуемся классификацией, предложенной в работе (Deer et al., 2001), согласно которой минералы состава Or₁₀₀Ab₀–Or₇₀Ab₃₀ (Or = K[AlSi₃O₈], Ab =

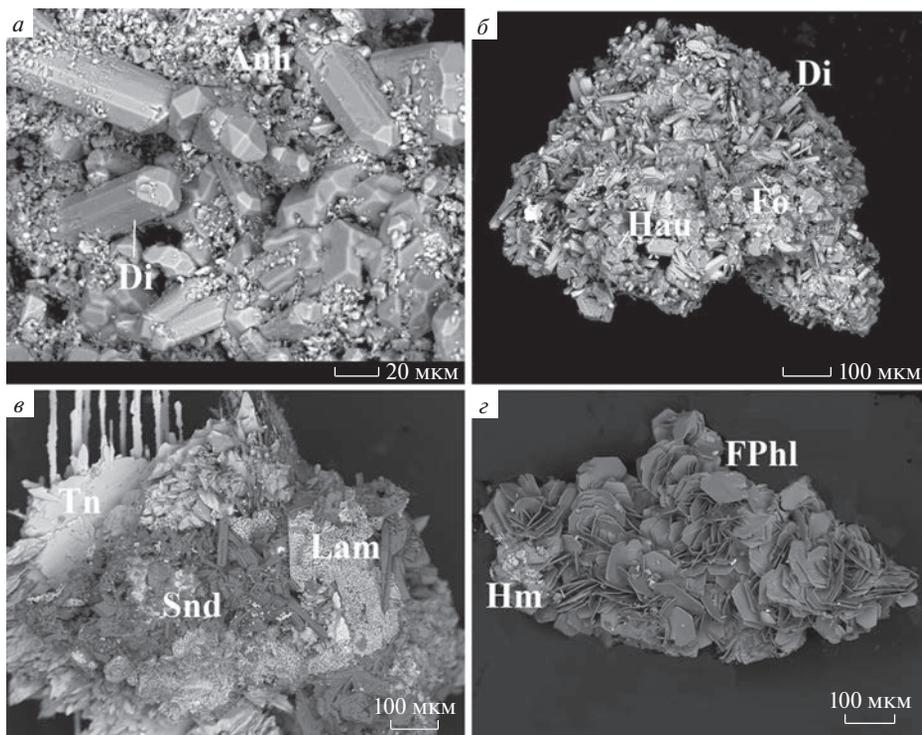
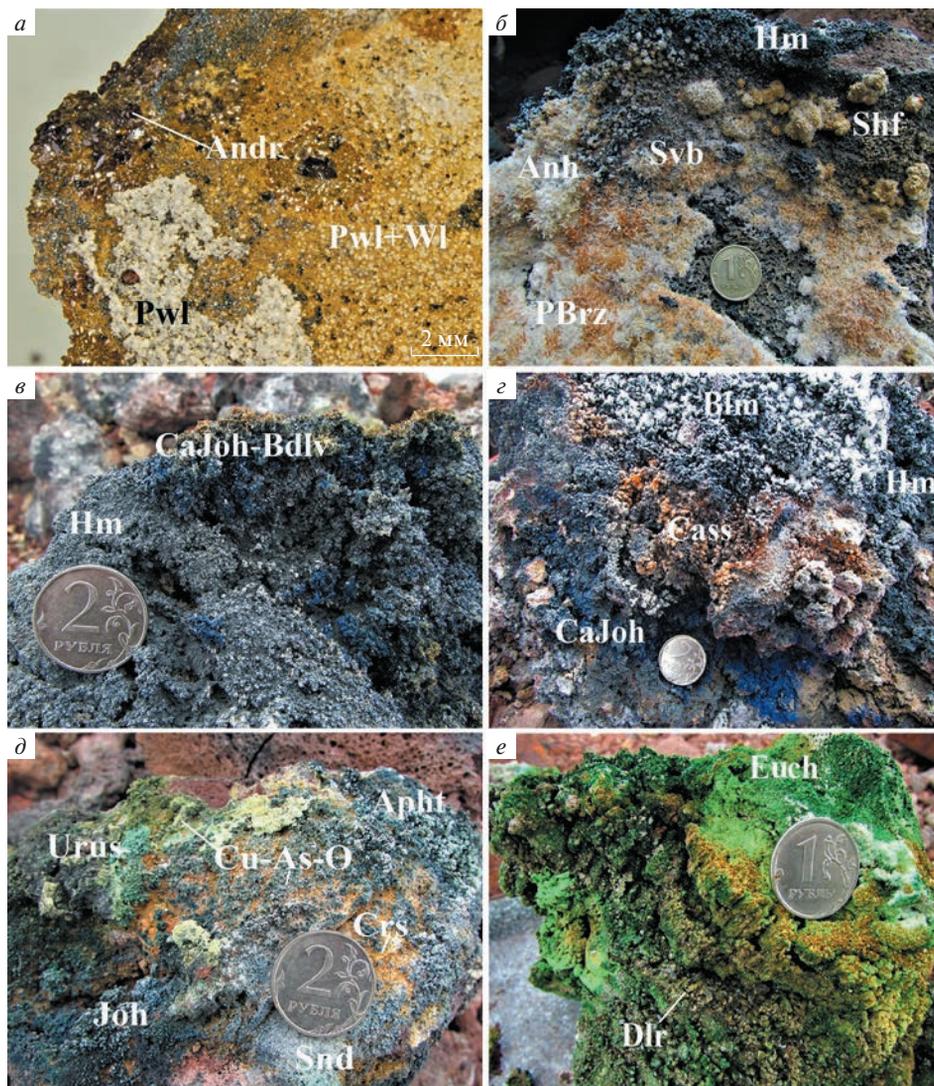


Рис. 5. Фрагменты существенно силикатных инкрустаций, покрывающих метасоматические агрегаты в полостях fumarолы Арсенатной: (а) кристаллы диопсида с корочкой ангидрита; (б) корка из тесно срастающихся кристаллов диопсида, гаюина и форстерита; (в) корка из кристаллов санидина и ламмерита, обрастающих теноритом; (г) агрегат кристаллов фторфлогопита с вростками гематита. РЭМ-фотографии, изображенные в отраженных электронах.

Fig. 5. Fragments of essentially silicate incrustations covering metasomatic aggregates from the cavities in the Arsenatnaya fumarole: (a) diopside crystals with anhydrite crust; (б) crust of diopside, haüyne and forsterite crystals; (в) crust of sanidine and lammerite crystals overgrown by tenorite; (г) aggregate of fluorophlogopite crystals with hematite in-growths. Polished sections. SEM (BSE) images.

Рис. 6. Эксгалиционные инкрустации fumarолы Арсенатной: (а) корочки бесцветного повеллита (Pwl) и желтого волластонита (Wl) с “гнездами” андрадита (Andr); (б) корки белого ангидрита (Anh) и черного гематита (Hm), обрастающие “почками” светло-желтого шеферита (Shf) и щетками призматических кристаллов темно-рыжего паразерцелиита (PBrz) и бесцветного свабита (Svb); (в) агрегаты синего кальцийохиллерита (CaJoh) и коричневатого-зеленого бадаловита (Bdlv) на корке гематита; (г) скопления гематита, синего кальцийохиллерита, оранжевого касситерита (Cass) и белого беломаринаита (Blm); (д) ажурные агрегаты светло-голубовато-зеленого урусовита (Urus), синего йохиллерита (Joh) и различных медных арсенатов (Cu-As-O) разных оттенков зеленого цвета, обрастающие белым афгиталитом (Apht), на метасоматическом агрегате санидина (Snd) с рыжей корочкой кристобалита (Crs); (е) коричневые кристаллы долерофанита (Dlr) среди зеленого эвхлорина (Euch).

Fig. 6. Exhalative incrustations from the Arsenatnaya fumarole: (a) crusts of colourless powellite (Pwl) and yellow wollastonite (Wl) with andradite (Andr) clusters; (б) crusts of white anhydrite (Anh) and black hematite (Hm), overgrown with “kidneys” of light yellow schäferite (Shf) and brushes of prismatic crystals of dark red paraberzeliite (PBrz) and colourless svabite (Svb); (в) aggregates of blue calciojohillerite (CaJoh) and brownish-green badalovite (Bdlv) on a hematite crust; (г) aggregates of hematite, blue calciojohillerite, orange cassiterite (Cass) and white belomarinaite (Blm); (д) openwork aggregates of light bluish-green urusovite (Urus), blue johillerite (Joh) and various copper arsenates (Cu-As-O) of different shades of green, overgrown with white aphtitalite (Apht), on a metasomatic sanidine aggregate (Snd) with a red crust of cristobalite (Crs); (е) brown crystals of dolerophanite (Dlr) among green euchlorine (Euch).



$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ относятся к санидину, $\text{Or}_{40}\text{Ab}_{60}$ – $\text{Or}_{10}\text{Ab}_{90}$ – к анортоклазу, а промежуточные ($\text{Or}_{40}\text{Ab}_{60}$ – $\text{Or}_{70}\text{Ab}_{30}$) – к т.н. Na-санидину. Нам представляется целесообразным выделить два подтипа полевошпатовых газовых метасоматитов – анортоклазовые/Na-санидиновые и санидиновые.

Анортоклазовые/Na-санидиновые метасоматиты сменяют вверх по разрезу фумаролы гаюин-диопсидовые, появляясь на глубине около 2–2.3 м от дневной поверхности. Они представляют собой хрупкие пористые полевошпатовые агрегаты кремво-бело-

¹ Детальные исследования полиморфизма и вариаций химического состава толбачикских эксгаляционных полевошпатов проводились Н.В. Шипалкиной с соавторами (Shchipalkina et al., 2020a); наше изучение метасоматического калиевого полевого шпата из фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ методом КР-спектроскопии показало, что он является санидином.

Таблица 4. Химический состав гаюина из газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка
Table 4. Chemical composition of haiyne from gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8
	мас. %							
Na ₂ O	16.29	16.18	16.17	14.55	13.16	14.30	14.03	12.78
K ₂ O	0.38	0.46	0.53	0.47	0.47	0.49	0.44	0.51
MgO				0.06	0.17		0.15	
CaO	9.05	8.35	8.36	10.03	10.86	10.93	10.42	11.15
Al ₂ O ₃	27.10	28.19	27.36	26.83	26.77	26.82	27.87	26.73
Fe ₂ O ₃	0.68	0.40	0.58	0.68	0.58	0.60	1.44	0.83
SiO ₂	33.23	32.56	32.43	32.31	32.58	31.75	30.84	31.95
As ₂ O ₅					0.28			
SO ₃	13.60	12.94	13.80	13.43	11.32	12.32	11.82	11.35
MoO ₃				0.41	2.94	3.32	3.41	4.13
Cl		0.16	0.09					0.12
–O=Cl ₂		–0.04	–0.02					–0.03
Сумма	100.33	99.20	99.30	98.77	99.12	100.52	100.42	99.52
	Формула в расчете на $\Sigma T = 12$							
Na	5.77	5.70	5.78	5.25	4.73	5.21	5.04	4.64
K	0.09	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.10	0.12
Mg				0.02	0.05		0.04	
Ca	1.77	1.62	1.65	2.00	2.16	2.20	2.07	2.24
ΣA	7.63	7.43	7.55	7.38	7.05	7.53	7.25	7.00
Al	5.84	6.03	5.94	5.90	5.85	5.95	6.09	5.90
Fe ³⁺	0.09	0.05	0.08	0.10	0.08	0.08	0.20	0.12
Si	6.07	5.91	5.98	6.02	6.04	5.97	5.71	5.98
As ⁵⁺					0.03			
ΣT	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
S ⁶⁺	1.87	1.76	1.91	1.88	1.58	1.74	1.64	1.60
Mo ⁶⁺				0.03	0.23	0.26	0.26	0.32
Cl [–]		0.05	0.03					0.04

Примечание. $\Sigma A = Na + K + Ca + Mg$; $\Sigma T = Al + Si + Fe^{3+} + As$.

го цвета (рис. 2, в), которые либо целиком слагают небольшие (до 5 см) куски породы, либо наблюдаются в виде кайм разной мощности под эксгальционными корками.

Состав Na-санидина и анортоклаза, слагающих эти метасоматиты, меняется от Or₇₀Ab₃₀ до Or₂₀Ab₈₀ (табл. 5), причем вверх по разрезу фумаролы содержание альбитового компонента в целом постепенно снижается. В срезах породы на площади менее 1 см² количество альбитового компонента в полевом шпате может варьировать в пределах 10–20%.

На микроскопическом уровне апобазальтовый анортоклазовый или Na-санидино-вый агрегат неоднородный, испещренный многочисленными порами и кавернами (рис. 7, а, б). Черты микроструктуры исходной микролитовой матрицы в нем не про-

слеживаются. Среди метасоматического агрегата иногда встречаются реликты лабрадора, но из-за низкого контраста в отраженных электронах их трудно выделить на фоне общей массы анортоклаза или Na-санидина. Переходы между замещенными участками породы и микролитовой матрицей базальта обычно неровные, “рваные”, и разрешение сканирующего электронного микроскопа не позволяет рассмотреть их в деталях. В относительно крупных микролитах лабрадора на границе с метасоматическим агрегатом видно, что изменение этого минерала происходит последовательно — через частичное замещение кристалла плагиоклазами состава An_{10-35} , которые затем сменяются Na-санидином или анортоклазом (рис. 7, в).

Стадийность изменения микролитов пироксенов ряда диопсид-авгит проследить не удастся: в реликтах основной массы базальта они выглядят неизменными, а среди полевошпатового агрегата уже не встречаются; однако в одном из образцов по краям достаточно крупного вкрапленника диопсида (субфенокристалла $\sim 0.3 \times 0.3$ мм в сечении), заключенного среди метасоматического Na-санидина, отмечена реакционная кайма толщиной 20–50 мкм, образованная почти безжелезистым энстатитом (либо клиноэнстатитом: полиморфная модификация не определялась) с включениями гематита (рис. 7, з).

Вкрапленники магматического оливина в зоне этих метасоматитов замещаются почти безглиноземистым диопсидом в сопровождении гематита и магнезиоферрита и/или клиноэнстатитом и гематитом.

В некоторых образцах с глубины около 2 м от дневной поверхности удастся наблюдать переход от гаюин-диопсидовых метасоматитов к анортоклазовым или Na-санидиновым. Метасоматит в таких случаях состоит из гаюин-диопсидового агрегата (в т.ч. с реликтами магматического лабрадора), среди которого рваной сетью неравномерно распределены участки, сложенные Na-K полевым шпатом. Объемное соотношение между разными типами агрегатов весьма изменчиво: преобладать может как тот, так и другой, а площадь участков разного минерального состава, по наблюдениям в срезах, варьирует от первых десятков до сотен квадратных микрон. Участки незамещенной микролитовой матрицы базальта обычно обрамлены каймами анортоклазового/Na-санидинового агрегата мощностью 30–100 мкм, тогда как вокруг пор развиты преимущественно диопсид и гаюин (рис. 4, е, 7, в); из них же состоят и корочки кристаллов, выполняющие поверхности пустот в измененном шлаке.

В тех участках фумарольных камер, где в стенках наблюдается пространственная смена гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов щелочнополевошпатовыми, развиты описанные выше ангидритовые корки с разнообразной фосфатно-арсенатно-ванадатной и боратной минерализацией. Вверх по разрезу появляются инкрустации иного типа, образованные скоплениями гематита и светло-сиреневыми, коричневыми, серовато-зелеными щеточками арсенатов группы аллюодита — кальцийохиллерита, параберцелиита, магнезиохатерита. В подчиненном количестве наблюдаются свабит, тилазит, арсеновагнерит, гаюин, содалит, иногда — не очень обильный фторфлогопит. Выделения арсенатов, алюмосиликатов и гематита местами покрыты сплошными тонкими (около 0.1–0.3 мм толщиной) корочками бесцветного ангидрита. В некоторых весьма обширных (площадью до нескольких десятков квадратных сантиметров) участках инкрустаций главными минералами являются гематит и касситерит (см.: Сандалов и др., 2019), тогда как арсенатная минерализация развита слабо.

IV. Санидиновые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

Как уже было сказано, концентрация Na в метасоматическом щелочном полевошпате постепенно уменьшается вверх по разрезу фумаролы, и на глубине около 1.5–1.7 м происходит смена Na-санидиновых газовых метасоматитов санидиновыми.

Таблица 5. Химический состав Na-санидина и анортоклаза из газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка
Table 5. Chemical composition of Na-sanidine and anorthoclase from gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	мас. %								
Na ₂ O	3.61	4.59	5.42	5.86	5.92	7.05	7.61	7.64	8.82
K ₂ O	10.50	9.79	8.32	8.15	7.28	6.50	5.11	5.12	2.89
CaO	0.70	0.58	0.84	0.30	0.54	0.33	1.01	0.72	0.54
BaO	1.39			0.19					
Al ₂ O ₃	19.07	19.82	20.23	19.67	20.11	19.96	20.45	19.62	19.22
Fe ₂ O ₃	0.48	0.72	0.59	0.62	0.61	0.51	0.65	1.34	0.38
SiO ₂	61.93	64.02	61.94	65.00	64.05	65.12	65.19	65.04	65.87
TiO ₂			0.15		0.14			0.17	
P ₂ O ₅			1.42		0.25				
As ₂ O ₅	0.54		1.26		0.41				0.89
Сумма	98.22	99.52	100.17	99.79	99.31	99.47	100.02	99.65	98.60
	Формула в расчете на 8 атомов O								
Na	0.33	0.41	0.48	0.51	0.52	0.62	0.66	0.67	0.77
K	0.63	0.57	0.48	0.47	0.42	0.37	0.29	0.29	0.17
Ca	0.04	0.03	0.04	0.01	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03
Ba	0.03			0.00					
ΣA	1.03	1.01	1.00	1.00	0.97	1.01	1.00	0.99	0.97
Al	1.06	1.07	1.08	1.05	1.07	1.06	1.08	1.04	1.02
Fe ³⁺	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.01
Si	2.91	2.92	2.81	2.94	2.90	2.94	2.91	2.92	2.96
Ti			0.01		0.00			0.01	
P			0.05		0.01				
As	0.01		0.03		0.01				0.02
ΣT	1.00	3.99	4.00	4.01	4.01	4.01	4.01	4.02	4.01
Ab	33	41	48	51	54	61	66	68	80
An	4	3	4	1	3	2	5	4	3

Примечание. ΣA = Na + K + Ca + Ba, ΣT = Al + Si + Fe + Ti + P + As. Ab – количество минала альбита NaAlSi₃O₈, An – количество минала анортита CaAl₂Si₂O₈, мол. %.

Макроскопически эти метасоматиты выглядят так же, как анортоклазовые/Na-санидиновые, и имеют кремово-белый, светло-желтый или палевый цвет (рис. 2, з, д). На микроскопическом уровне апобазальтовый агрегат тоже тонкопористый (рис. 8), но, в отличие от предыдущего типа, его микростроение во многом определяется текстурными и структурными особенностями замещающей матрицы базальта. Если в реликтах породы наблюдается интерсертальная или микролитовая структура с преобладанием плагиоклаза, то новообразованный агрегат состоит преимущественно из удлиненных в сечении хаотически ориентированных кристаллов санидина длиной от 5 до

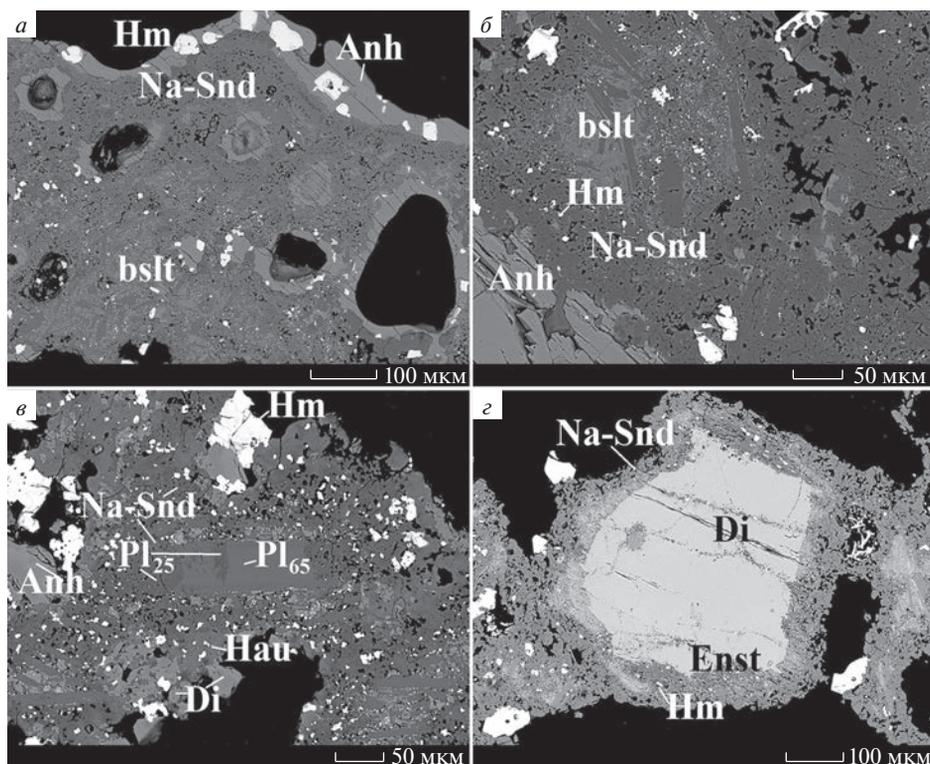


Рис. 7. Na-санидиновые газовые метасоматиты fumarолы Арсенатной: (а–б) апобазальтовый агрегат Na-санидина (Na-Snd) с реликтами микролитовой и стекловатой матрицы базальта (bslt) и редкими включениями гематита (Hm) под эксгалиационной корочкой ангидрита (Anh) и гематита; (е) кристалл магматического лабрадора (Pl₆₅), частично замещенный олигоклазом (Pl₂₅), среди Na-санидинового апобазальтового агрегата, сменяющего гаюин-диопсидовый (Hau, Di), под корочками ангидрита, гематита и эксгалиационного диопсида; (z) кайма энстатита (Enst) с включениями гематита, развитая на границе включения магматического диопсида с агрегатом Na-санидина. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 7. Na-sanidine gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (a–b) apobasaltic aggregate of Na-sanidine (Na-Snd) with relics of basalt matrix (bslt) and rare inclusions of hematite (Hm) under exhalative crust of anhydrite (Anh) and hematite; (e) magmatic labradorite crystal (Pl₆₅), partially replaced by oligoclase (Pl₂₅), among the Na-sanidine apobasaltic aggregate replacing haüyne-diopside (Hau, Di), under crusts of anhydrite, hematite and exhalative diopside; (z) enstatite rim (Enst) with hematite inclusions developed at the boundary of magmatic diopside crystal with Na-sanidine aggregate. Polished sections. SEM (BSE) images.

200 мкм, в ядрах которых иногда сохраняются реликты лабрадора (рис. 8, а, б). Эти кристаллы наследуют ориентировку, форму и размер микролитов плагиоклаза исходного базальта. В случае же значительного преобладания в исходной породе стекловатой массы отдельные индивиды санидина настолько мелкие, что на изображениях в отраженных электронах они трудноразличимы или вовсе не различимы (рис. 8, в, z). Надо отметить, что такая зависимость проявлена только в тех частях вертикального разреза fumarолы, где стекло в базальте остается “свежим” или слабо девитрифицированным, т.е. начиная приблизительно с верхней части зоны арсенатов группы аллюодита и выше по разрезу. В более глубоких зонах fumarолы, где стекловатая матрица

во всем объеме базальта полностью раскристаллизована в сростания диопсида и плагиоклаза, метасоматический агрегат почти всегда однородно-тонкопористый, без хорошо различимых индивидов.

Переходы от санидинового агрегата к неизменному базальту осуществляются в пределах узких зон, в которых пространство между микролитами плагиоклаза и редкими фрагментами вулканической стекловатой массы сложено преимущественно кристобалитом (по данным КР-спектроскопии) с обособлениями санидина, реликтами вулканического стекла и обильными вкраплениями гематита (рис. 8, *д*). Толщина таких переходных зон варьирует от 0.01 до 0.15 мм, однако часто они настолько узкие, что при используемых увеличениях их не удается разглядеть. Помимо SiO_2 в кристобалитовом агрегате фиксируется небольшое количество Al_2O_3 . Возможно, глинозем образует здесь собственную фазу, однако идентифицировать ее не удастся. Агрегаты кристобалита почти всегда содержат мельчайшие (<5 мкм) включения сульфатов групп афтиталита и/или лангбейнита. В нескольких образцах отмечены участки, аналогичные по фазовому составу этим переходным зонам, которые имеют размер до 0.5 мм в поперечном сечении и встречаются среди санидинового агрегата без “привязки” к крупным реликтам неизменной вулканической породы. Реликты магматических пироксенов в этих участках не встречаются — при метасоматическом изменении базальта минералы ряда диопсид—авгит оказываются одними из самых неустойчивых его составляющих; лишь в одном случае удалось наблюдать развитие фазы кремнезема (вероятно, тоже кристобалита) по сравнительно крупному зерну пироксена (рис. 8, *е*).

Исходя из сказанного, можно заключить, что по вулканическому стеклу и пироксенам ряда диопсид—авгит сначала развивается агрегат Al-содержащего кристобалита (или смеси кристобалита с некой фазой глинозема), а по нему, в свою очередь, санидин. Лабрадор оказывается более устойчивым по сравнению с клинопироксеном и стеклом. Он замещается непосредственно санидином; переходных зон, состоящих из кислого плагиоклаза, здесь нет, либо они настолько узкие, что разрешение сканирующего электронного микроскопа не позволяет их разглядеть.

В порах и на поверхности санидинового агрегата часто образуются рыхлые корочки кристобалита до 0.3 мм толщиной, которые служат подложкой для минералов-сублиматов (рис. 8, *а, б*). Мономинеральные прослои тонкозернистого кристобалита шириной 0.01–0.03 мм могут встречаться и непосредственно среди полевошпатового агрегата.

Вариации химического состава газовой метасоматической санидина показаны в табл. 6. Этот полевошпат бывает достаточно чистым химически, но чаще он содержит ощутимые примеси мышьяка (обычно его концентрация не превышает 10.5 мас. % $\text{As}_2\text{O}_5 = 0.27$ а. ф. As^{5+} , но в единичных случаях достигает 35 мас. % $\text{As}_2\text{O}_5 = 0.96$ а. ф. As^{5+}), фосфора (до 2 мас. % = 0.08 а. ф. P^{5+}), железа (до 1.5 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.05$ а. ф. Fe^{3+}), иногда меди (до 1.4 мас. % $\text{CuO} = 0.05$ а. ф. Cu), цинка (до 2.3 мас. % $\text{ZnO} = 0.08$ а. ф. Zn) и ванадия (до 0.5 мас. % $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.01$ а. ф. V^{5+}).

По оливину в зоне санидиновых метасоматитов образуются псевдоморфозы нескольких типов. В нижней части этой зоны апооливиновые агрегаты состоят из эгирин-авгита или клиноэнстатита с гематитом, нередко с фтормагнезиальными почти безглиноземистыми слюдами — янжуминитом $\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ и фтортетраферрифлогопитом $\text{KMg}_3[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$; выше становятся распространенными чисто гематит-янжуминитовые и фтортетраферрифлогопитовые псевдоморфозы, а на еще выше, на глубине около 1.2 м, они сменяются гематит-тенорит-кристобалитовыми (Булах и др., 2023).

Санидиновые газовые метасоматиты охватывают в разрезе фумаролы несколько зон инкрустаций — большую часть зоны арсенатов группы аллюодита, всю полиминеральную зону и нижнюю половину зоны медных сульфатов (рис. 1; табл. 1).

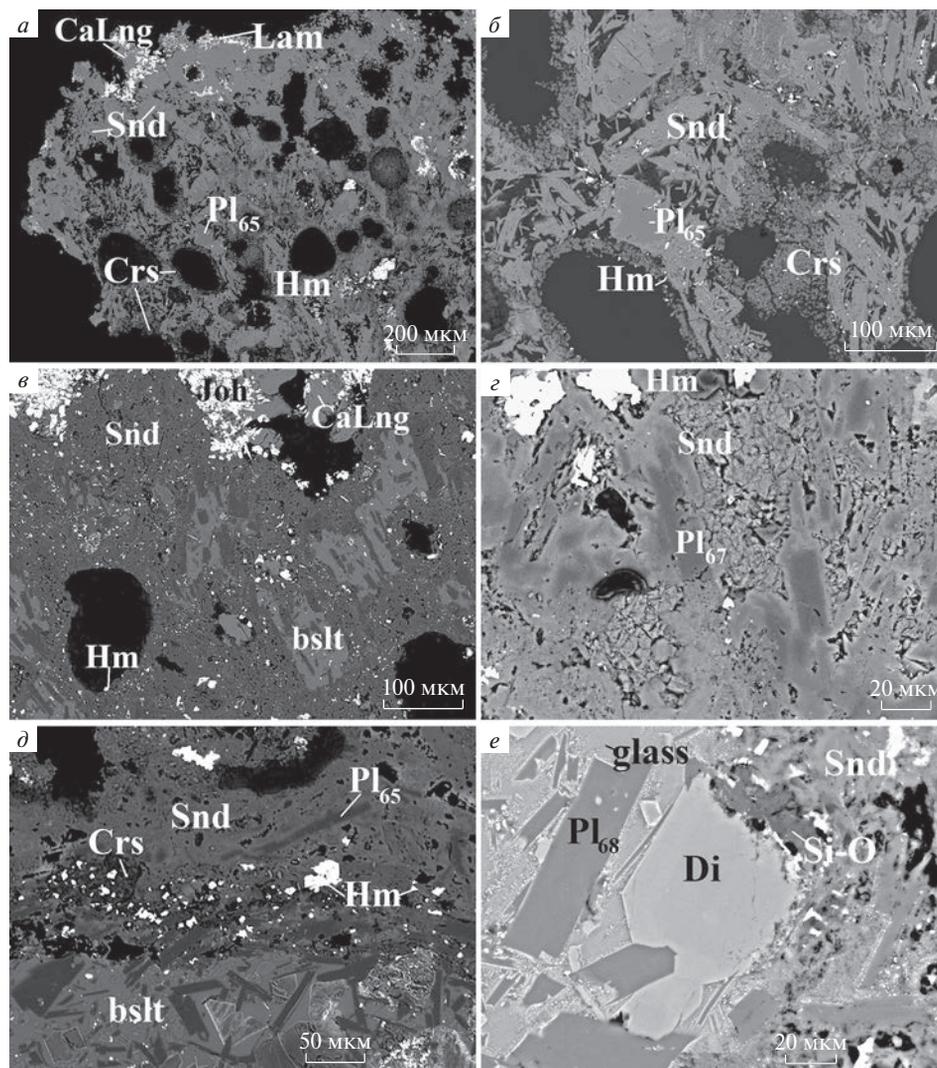


Рис. 8. Санидиновые газовые метасоматиты fumarолы Арсенатной: (а) апобазальтовый агрегат, состоящий из вытянутых в сечении кристаллов санидина (Snd) с реликтами лабрадора (Pl_{65}) и заполняющим поры кристаллитом (Crs) с мельчайшими включениями гематита (Hm), под корочкой ламмерита (Lam); (б) увеличенный фрагмент рис. а; (в) тонкопористый апобазальтовый агрегат санидина с вкраплениями гематита и реликтами базальта (bslt) под корочкой кальциолангбейнита (CaLng) и йохиллерита (Joh); (г) реликты магматического лабрадора среди санидинового агрегата; (д) переходная кристаллитовая зона с вкраплениями гематита на границе неизмененного базальта и апобазальтового санидинового агрегата; (е) кристалл магматического диопсида (Di), частично замещенный фазой кремнезема (Si-O), на границе базальта и апобазальтового агрегата санидина (glass – вулканическое стекло). Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 8. Sanidine gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (a) apobasaltic aggregate consisting of elongated sanidine crystals (Snd) with labradorite relicts (Pl_{65}) and pore-filling cristobalite (Crs) with minute inclusions of hematite (Hm), under a crust of lammerite (Lam); (b) an enlarged fragment of (a); (c) finely-porous apobasaltic sanidine aggregate with inclusions of hematite and basalt relicts (bslt) under the crust of calcic lanthanite (CaLng) and johillerite (Joh); (d) magmatic labradorite relicts among the sanidine aggregate; (e) intermediate cristobalite zone with inclusions of hematite at the border of unaltered basalt and apobasaltic sanidine aggregate; (f) crystal of magmatic diopside (Di) partially replaced by silica phase (Si-O) at the border of basalt and apobasaltic sanidine aggregate. Polished sections. SEM (BSE) images.

Границу, пусть и условную, между Na-санидиновыми и санидиновыми газовыми метасоматитами можно провести в самых низах зоны арсенатов группы аллюодита, где стенки fumarольных камер покрыты щетками темно-синих, коричневато-зеленых и коричневых кристаллов арсенатов группы аллюодита, которые здесь представлены преимущественно членами ряда кальцийохиллерит $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$ – бадаловит $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$ (рис. 6, в, з), агрегатами гематита, касситерита, фторфлогопита, рыжеватыми корочками фаз кремнезема – кристобалита и тридимита (Сандалов и др., 2021). В подчиненном количестве встречаются гаюин, содалит, F-содержащие арсенаты – тилазит, свабит, арсеновагнерит. Оксидные и арсенатные инкрустации местами обрастают обильным беломаринаитом KNaSO_4 (Shchipalkina et al., 2020d) либо Na-содержащим сильвином (“сильвинитом”); оба минерала в горячих fumarольных камерах прозрачны и бесцветны, а при охлаждении после извлечения на поверхность мутнеют, приобретая молочно-белый цвет – в них происходят явления распада (подробнее см.: Филатов, Вергасова, 2002; Shchipalkina et al., 2021).

Вверх по разрезу эти минеральные ассоциации в целом сохраняются, но среди арсенатов группы аллюодита преобладающими становятся обогащенные медью члены – никенихит $\text{Na}(\square, \text{Ca})(\square, \text{Cu})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_3$ и йохиллерит $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$. Получают распространение, наряду с беломаринаитом, другие K-Na сульфаты – афтиталит, натроафтиталит и метатенардит (Shchipalkina et al., 2020d), появляется кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Псевдоморфозы по оливину под такими корками существенно слюдавые, пироксенов в них уже нет.

Еще выше – в т.н. полиминеральной зоне – широкое распространение получают собственные минералы меди. В полостях наряду с гематитом в изобилии появляется тенорит CuO . Наряду с членами группы аллюодита йохиллеритом, брадачекитом $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$, а также менее распространенными хатертитом $\text{Na}_2(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Cu})_2(\text{AsO}_4)_3$, хреновитом $\text{Na}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_3$, никенихитом и бадаловитом, обширные скопления образуют чисто медные арсенаты – ламмерит, ламмерит-β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, поповит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$, эриклаксманит и козыревскит $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, – а также урусовит $\text{Cu}(\text{AlAsO}_5)$ и аларсит $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ (рис. 6, д). Встречаются в таких инкрустациях и другие арсенаты с разнообразными комбинациями катионов (Pekov et al., 2018a). Арсенатные скопления местами покрыты корками лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ и кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (см.: Булах и др., 2022), которые, в свою очередь, обрастают агрегатами щелочных сульфатов – арканита, метатенардита, афтиталита и натроафтиталита. Распространены здесь алюмосиликаты – обогащенный As санидин (рис. 5, в) и фторфлогопит (рис. 5, з). Из оксидов, помимо гематита и тенорита, отмечаются рутил, трипугиит $\text{Fe}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$, псевдобрукит $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (Сандалов и др., 2020, 2023), медные шпинелиды – купрошпинель CuFe_2O_4 и термаэрогенит CuAl_2O_4 , а также Cu-содержащий ганит $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Pekov et al., 2018b).

Псевдоморфозы по вкрапленникам магматического оливина под такими инкрустациями образованы кристобалитом, гематитом и теноритом.

Отдельными “пятнами” в полиминеральной зоне на агрегатах минералов группы аллюодита, медных арсенатов, сульфатов и тенорита встречаются тонкие густо-оливково-зеленые корочки арсмирандита $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$ и леманнита $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$ (Pekov et al., 2020a) в сопровождении обильного сильвина. Инкрустации с этими арсенатами примечательны тем, что под ними по оливину развиты комбинированные псевдоморфозы, в которых периферийные части состоят из кристобалита с гематитом и теноритом, а центральные – из янжуминита.

Таблица 6. Химический состав санидина из газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БГТИ, Толбачинский дол., Камчатка
Table 6. Chemical composition of sanidine from gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
	мас. %														
Na ₂ O		0.39	0.39	0.34	0.38	0.38			0.22	0.18	1.25	0.31		4.59	
K ₂ O	16.26	15.61	14.84	15.85	16.42	15.06	14.80	11.81	16.07	16.37	14.76	16.32	17.13	9.79	
CaO		0.61	1.16	0.13				0.10	0.12			0.28		0.58	
CuO			1.41	0.23			1.01								
ZnO								0.46							
Al ₂ O ₃	19.65	20.12	19.92	21.30	21.62	20.80	20.53	31.46	19.31	18.30	18.75	19.69	18.64	19.82	
Fe ₂ O ₃	0.40			0.19		3.13		0.53	0.50	0.51	0.98	0.91	0.44	0.72	
SiO ₂	61.35	62.06	59.85	56.65	52.75	49.60	52.27	19.73	60.80	63.18	63.23	62.49	62.36	64.02	
TiO ₂		0.15										0.44			
P ₂ O ₅	0.77	0.48	0.43	0.46	0.30	1.20		1.58	0.37	0.48	0.38	0.86	0.54		
V ₂ O ₅										0.40	0.26	0.08			
As ₂ O ₅	0.69	1.15	1.50	5.52	9.21	9.32	10.46	34.96	1.60	0.34	0.26				
Сумма	99.12	100.57	99.52	100.67	100.31	99.49	99.07	100.62	98.99	99.76	99.60	101.38	99.14	99.52	
								Формула в расчете на 8 атомов O							
Na		0.04	0.04	0.03		0.04			0.02	0.02	0.11	0.03		0.41	
K	0.97	0.92	0.89	0.95	1.00	0.93	0.92	0.79	0.97	0.97	0.87	0.95	1.03	0.57	
Ca		0.03	0.06	0.01				0.01	0.01	0.01		0.01		0.03	
ΣА	0.97	0.99	0.99	0.99	1.00	0.97	0.92	0.80	1.00	0.99	0.98	0.99	1.03	1.01	
Cu			0.05	0.01			0.04								
Zn															
Al	1.08	1.09	1.11	1.18	1.22	1.19	1.18	0.02	1.07	1.00	1.02	1.06	1.03	1.07	
Fe ³⁺	0.01			0.01		0.11		0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	
Si	2.87	2.86	2.82	2.66	2.53	2.41	2.54	1.03	2.87	2.94	2.93	2.87	2.93	2.92	
Ti		0.01										0.02			
P	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05		0.07	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02		
V ⁵⁺										0.01	0.01	0.00			
As ⁵⁺	0.02	0.03	0.04	0.14	0.23	0.24	0.27	0.96	0.04	0.01	0.01	0.00			
ΣТ	4.01	4.01	3.99	4.02	3.99	4.00	4.03	4.04	4.01	4.00	4.01	3.98	4.00	3.99	

Примечание. ΣА = К + Na + Ca, ΣТ = Si + Al + Cu + Zn + Fe + Ti + P + V + As.

Ближе к дневной поверхности существенно арсенатные эксгальсионные корки сменяются сульфатными, образованными преимущественно лангбейнитом, метатенардитом, ангидритом, эвхлорином $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (рис. 6, e), вульфитом $\text{K}_3\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, хлоротионитом $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$, фелотовитом $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$, халькокианитом CuSO_4 , долерофанитом $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, дравертитом $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$, англезитом PbSO_4 , пальмиеритом $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, ассоциирующими с гематитом и теноритом, иногда с флюоритом, селлаитом, галитом и котуннитом PbCl_2 (см.: Pekov et al., 2014, 2017). В малых количествах здесь присутствуют Cu-содержащие арсенаты, санидин, фторфлогопит, псевдобрукит. Мощностъ санидинового агрегата, замещающего основную массу базальта, под такими инкрустациями существенно меньше, чем в нижележащих частях разреза – всего лишь десятые доли миллиметра.

V. Фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

Санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты проявлены на том же гипсометрическом уровне, что и санидиновые, главным образом в зоне арсенатов группы аллюодита (рис. 1), причем преимущественно в южной части фумаролы. Небольшими участками они встречаются в зоне медных сульфатов, а местами уходят вглубь, в верхнюю часть ангидритовой зоны. Эти метасоматиты образуют гнезда неправильной формы и жилы мощностью в несколько сантиметров среди чисто полевошпатовых метасоматитов (рис. 2, e) и состоят либо из тесно срастающихся санидина и фторфлогопита, либо только из тончешуйчатого фторфлогопита (рис. 9, a). Санидин-фторфлогопитовые агрегаты макроскопически отличаются от чисто санидиновых насыщенным песочно-желтым или бежевым цветом и характерным блеском, связанным с присутствием большого количества мельчайших чешуек слюды. Существенно фторфлогопитовые участки обычно золотисто-желтые или рыжие.

В переходах от реликтов базальта к метасоматическому агрегату на изображениях в отраженных электронах иногда видно, что пластинки слюды граничат со стекловатой массой, а санидин замещает микролиты лабрадора (рис. 9, б, в); встречаются также участки измененной породы, где вся стекловатая матрица замещена слюдой, а среди нее сохраняются микролиты плагиоклаза (рис. 9, г). Таким образом, в процессе изменения базальта по стеклу и, вероятно, по пироксенам ряда диопсид-авгит развивается фторфлогопит, а по лабрадору – санидин. Впоследствии калиевый полевой шпат тоже замещается слюдой. Возможно, слюдяные метасоматиты могут развиваться по уже сформировавшимся чисто санидиновым.

Химический состав фторфлогопита из газовых метасоматитов приведен в табл. 7. Отметим, что поры в апобазальтовом агрегате тоже обильно инкрустированы слюдяными чешуйками, и не всегда можно однозначно различить метасоматический и кристаллизовавшийся непосредственно из газовой фазы фторфлогопит. Для большинства проанализированных образцов характерно низкое содержание железа – не более 2 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.11$ а. ф. Fe^{3+} , но в одной из полостей в порах отмечены зональные кристаллы, обогащенные железом (до 7.4 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.41 \text{Fe}^{3+}$) и титаном (до 6.9 мас. % $\text{TiO}_2 = 0.38$ а. ф. Ti) (табл. 7, ан. 9–10). Такая слюда существенно обеднена фтором и относится к минеральному виду оксифлогопиту.

Наиболее глубоко расположенные полости (гипсометрически относящиеся к “ангидритовой” зоне) с санидин-фторфлогопитовыми газовыми метасоматитами, вскрытые в южной части фумаролы Арсенатной, инкрустированы агрегатами гематита, магнезиоферрита, красного форстерита и фторфлогопита с небольшим количеством фторпатита. Псевдоморфозы по магматическому оливину здесь состоят из диопсида и/или клиноэнстатита с включениями гематита и магнезиоферрита. Интересной на-

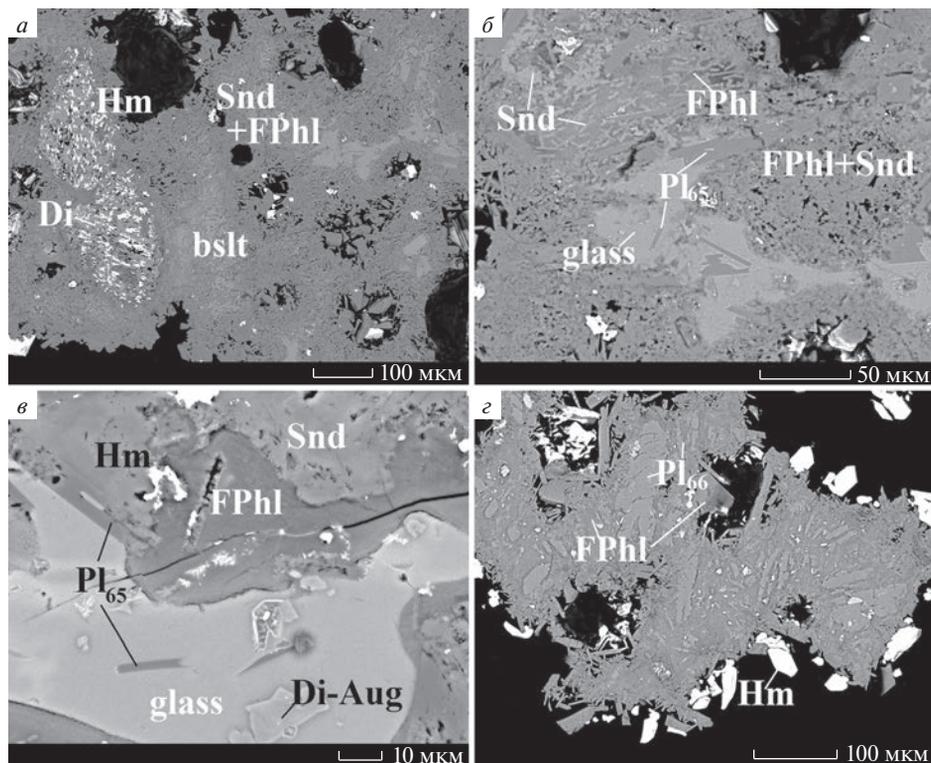


Рис. 9. Санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты fumarолы Арсенатной: (а) апобазальтовый агрегат, состоящий из тонких сростаний санидина (Snd) и фторфлогопита (FPhl), с реликтами основной массы базальта (bslt) и полной гематит-диопсидовой (Hm, Di) псевдоморфозой по вкрапленнику оливина; (б) развитие санидина по микролитам лабрадора (Pl_{65}) и фторфлогопита — по стеклу (glass); (в) развитие фторфлогопита по стеклу базальта; (з) реликты магматического лабрадора среди фторфлогопитового агрегата под инкрустациями гематита. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображение в отраженных электронах.

Fig. 9. Sanidine-fluorophlogopite and fluorophlogopite gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (a) apobasaltic aggregate consisting of thin accretions of sanidine (Snd) and fluorophlogopite (FPhl), with relics of basalt (bslt) and complete hematite-diopside (Hm, Di) pseudomorphs after olivine; (б) magmatic labradorite (Pl_{65}) replacing by sanidine and volcanic glass replacing by fluorophlogopite; (в) basalt glass replacing by fluorophlogopite; (з) relics of magmatic labradorite among fluorophlogopite aggregate under hematite inclusions. Polished sections. SEM (BSE) images.

ходкой в одной из таких полостей стал небольшой ксенолит ($3 \times 2 \times 2$ см), состоящий из серого тонкозернистого кварца (рис. 10, а). В изображениях его среза, полученных в отраженных электронах (рис. 10, б), просматриваются мелкие поры и трещинки, которые частично оказались заполнены силвином. На контакте с санидин-фторфлогопитовым агрегатом в этом кварцевом ксенолите наблюдается узкая (50–200 мкм) зона, состоящая из достаточно химически чистого диопсида и сменяющего его санидина (тоже почти без примесей). Поверхность ксенолита покрыта ажурными сростками хорошо ограненных столбчатых кристаллов оливково-зеленого диопсида.

Выше по разрезу фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты находятся, по сути, под теми же инкрустациями, что и санидиновые. Стоит отметить, что слюдяным метасоматическим агрегатам обычно сопутствуют скопления

“сильвинита”, F-содержащих арсенатов (тилазит, арсеновагнерит, свабит), иногда флюоборита $Mg_3(BO_3)F_3$.

Близ дневной поверхности, в пределах большей части зоны безводных медных сульфатов и выше, где инкрустации богаты гидроксил- и водосодержащими минералами, по базальту развиты высококремнистые газовые метасоматиты.

ПРОДУКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ БАЗАЛЬТА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ЧАСТЯХ АКТИВНЫХ ФУМАРОЛЬНЫХ ПОЛЕЙ

В приповерхностных частях (на глубине до 0.5–1 м) активных фумарольных полей Первого и Второго конусов Северного прорыва БТТИ и конуса им. С.И. Набоко по базальту развиты мелкопористые, плохо поддающиеся полировке агрегаты, состоящие преимущественно из фаз кремнезема (кристобалита, тридимита, аморфного SiO_2 – по данным рамановской спектроскопии), нередко с тонкораспыленным гематитом (рис. 11, а), придающим измененной породе кирпично-красный цвет. Химический состав этих метасоматитов весьма изменчив (табл. 8, ан. 1–8). Обычно они содержат некоторое количество Al_2O_3 (в отдельных случаях его концентрация достигает 40 мас. %); форма его нахождения не ясна – вероятно, глинозем образует здесь собственную фазу.

В процессе изменения базальта в данном случае наименее устойчивым оказывается лабрадор: псевдоморфозы фаз кремнезема по его кристаллам встречаются среди девитрифицированной стекловатой матрицы, заключающей неизменные микролиты клинопироксена (рис. 11, б). Далее замещению подвергаются вулканическое стекло и оливин (по нему тоже развивается агрегат фаз кремнезема), а уже в последнюю очередь – пироксены ряда диопсид-авгит. В фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ подобные высококремнистые агрегаты развиваются не только по базальту, но и по ранее образовавшимся санидиновым метасоматитам (рис. 11, в).

На Северном фумарольном поле Первого конуса, а также в фумаролах Пятно и Главная Теноритовая на Втором конусе Северного прорыва БТТИ среди высококремнистых метасоматитов встречаются участки, где апобазальтовый агрегат образован тонкими минеральными смесями на основе фторидов с подчиненным количеством фаз кремнезема (табл. 8, ан. 9–10; рис. 11, г). Основная часть фторидов здесь – это, по видимому, флюорит, селлаит и ральстонит, которые впервые были определены в подобной измененной породе рентгенографически С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983), а нами идентифицированы по химическому составу.

У поверхности (до глубины около 20–30 см) в местах выхода газов на фумарольных полях базальтовый шлак частично превращен в пористые пестро окрашенные корки, состоящие из СТ-опала (Сандалов, 2020) с тем или иным количеством реликтов минералов базальта и вулканического стекла (рис. 12, а). Разные цвета породы соответствуют различным стадиям ее изменения. Так, коричнево-серые участки сложены неизменным базальтом, а в вишнево-красных и охристо-желтых наблюдаются девитрификация стекла, развитие гематита по магнетиту и замещение части кристаллов плагиоклаза опалом. Серо-зеленый цвет соответствует средней стадии опализации: гематита и реликтов плагиоклаза здесь уже почти нет, клинопироксен и стекло тоже отчасти замещены (рис. 11, д). На последней стадии процесса (рис. 11, е) шлак приобретает кремново-белый или желтый цвет. В отличие от описанных выше высококремнистых агрегатов, опал существенно более чист по химическому составу (табл. 8, ан. 11–12): в нем отмечаются только относительно небольшие примеси TiO_2 (до 2.8 мас. %), Fe_2O_3 (до 1.6 мас. %), MgO , Al_2O_3 и P_2O_5 (не более 0.5 мас. % каждого компонента).

Таблица 7. Химический состав фторфлогопита из газовых метасоматитов (1–8) и оксифлогопита (9–10) из пор в метасоматическом агрегате, fumarола Арсенатная, Второй конус Северного про-рыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка

Table 7. Chemical composition of fluorophlogopite from gas metasomatites (1–8) and oxyphlogopite (9–10) from pores in metasomatic aggregate, the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	мас. %									
Na ₂ O	0.45	0.21	0.42	0.53	0.49	0.33	1.81	0.72	0.35	0.34
K ₂ O	11.09	11.15	11.37	11.00	10.54	11.17	9.82	10.59	10.42	10.77
CaO	0.07	0.08		0.21			0.07			
MgO	27.46	27.21	27.46	26.81	26.21	27.11	22.86	26.04	19.02	19.47
MnO								0.11		
CuO							3.53			
ZnO							0.52			
Al ₂ O ₃	10.15	12.69	12.65	11.75	14.58	12.29	9.96	12.26	16.02	14.68
Fe ₂ O ₃	0.89	1.50	0.93	0.88	1.83	1.59	2.13	1.55	7.17	7.37
SiO ₂	44.54	40.03	41.86	41.58	37.25	41.44	44.34	42.34	37.97	38.38
TiO ₂	0.31	0.34	0.81	0.95	1.66	1.90	1.40	1.19	6.94	6.71
P ₂ O ₅			0.17							
V ₂ O ₅			0.12	0.10						
As ₂ O ₅		1.24			2.61					
F	8.81	7.92	8.02	7.72	7.14	7.76	7.93	7.87	4.22	4.22
Cl		0.09					0.10	0.07		
O=(F,Cl) ₂	-3.71	-3.34	-3.38	-3.25	-3.38	-3.27	-3.36	-3.33	-1.77	-1.78
Сумма	100.06	99.13	100.43	98.28	98.94	100.32	101.12	99.41	100.33	100.16
	Формула в расчете на $\Sigma(O, F, Cl) = 12$									
K	0.99	1.02	1.02	1.01	0.97	1.01	0.89	0.96	0.97	1.01
Na	0.06	0.03	0.06	0.07	0.07	0.04	0.25	0.10	0.05	0.05
Ca	0.01	0.01		0.02			0.01			
ΣI	1.06	1.06	1.08	1.10	1.04	1.05	1.15	1.06	1.02	1.06
Mg	2.87	2.92	2.89	2.88	2.81	2.86	2.42	2.76	2.06	2.12
Mn								0.01		
Cu							0.19			
Zn							0.03			
Al		0.01	0.02		0.01			0.04	0.13	0.08
Fe ³⁺	0.02	0.08	0.05	0.05	0.10	0.05	0.11	0.08	0.39	0.41
Ti	0.02	0.02	0.04	0.05	0.09	0.10	0.07	0.06	0.38	0.37
ΣM	2.91	3.03	3.00	2.98	3.01	3.01	2.82	2.95	2.96	2.98
Si	3.13	2.88	2.95	3.00	2.68	2.94	3.16	3.01	2.76	2.81
Al	0.84	1.07	1.03	1.00	1.22	1.03	0.84	0.99	1.24	1.19
Fe ³⁺	0.03					0.03				
P ⁵⁺			0.01							
V ⁵⁺			0.01							
As ⁵⁺		0.05			0.10					
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
F	1.96	1.80	1.79	1.76	1.79	1.74	1.78	1.77	0.97	0.98
Cl		0.01					0.01	0.01		

Примечание. $\Sigma I = K + Na + Ca$, $\Sigma M = Mg + Mn + Cu + Zn + {}^M Al + Fe + Ti$; $\Sigma T = Si + {}^T Al + Fe + P + V + As$.

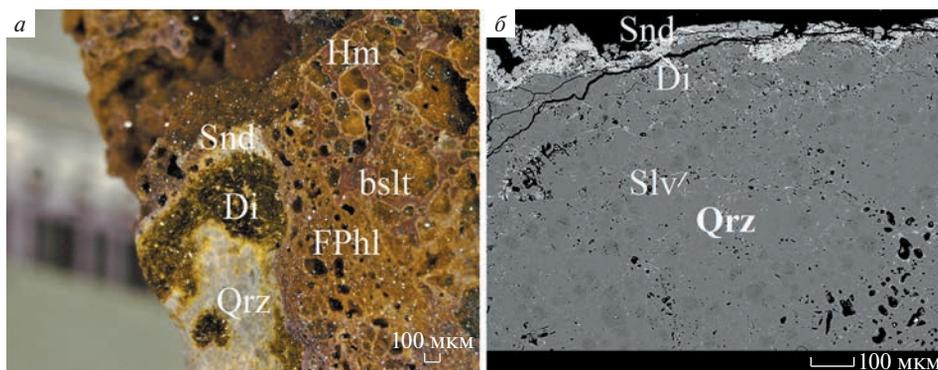


Рис. 10. Кварцитовый ксенолит, заключенный в апобазальтовом санидин-фторфлогопитовом агрегате из фумаролы Арсенатной: (а) корочка зеленых кристаллов диопсида (Di) на открытой поверхности ксенолита (Qrz – кварц, FPhl – фторфлогопит, Snd – санидин, bslt – базальт, Hm – гематит); (б) санидин-диопсидовый агрегат, частично замещающий кварц с тонкими прожилками вторичного сильвина (Slv). б – полированный срез, РЭМ-фотография, изображение в отраженных электронах.

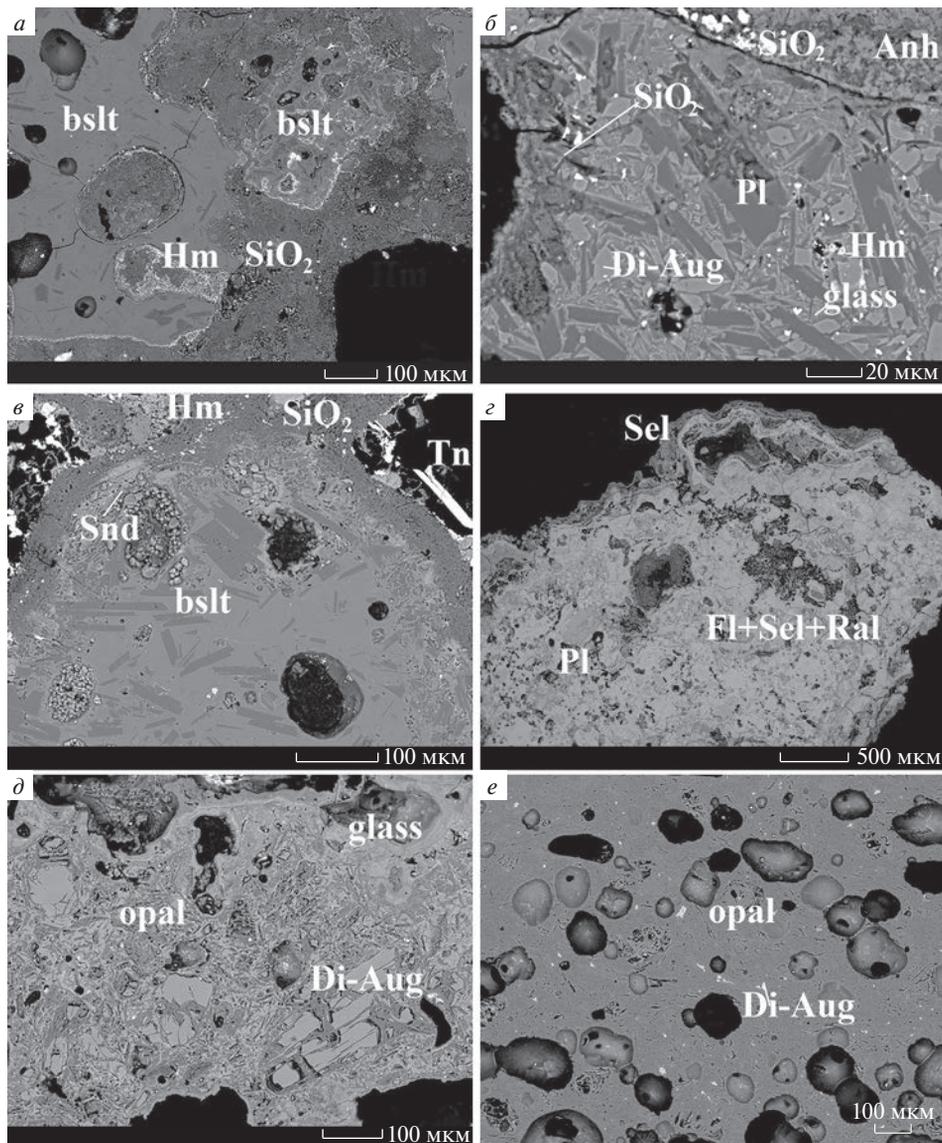
Fig. 10. Quartzite xenolith embedded in apobasaltic sanidine-fluorophlogopite aggregate from the Arsenatnaya fumarole: (a) crust of green diopside (Di) crystals on the open surface of xenolith (Qrz – quartz, FPhl – fluorophlogopite, Snd – sanidine, bslt – basalt, Hm – hematite); (b) sanidine-diopside aggregate partially replacing quartz with thin veins of secondary sylvite (Slv). б – polished section, SEM (BSE) image.

ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ ПАЛЕОФУМАРОЛ КОНУСА ВЫСОТА 1004

В пределах палеофумарольных площадок древнего шлакового конуса Высота 1004 выявлено несколько типов существенно силикатных апобазальтовых газовых метасоматитов, весьма близких к тем, что наблюдаются в активной фумароле Арсенатной на Втором конусе Северного прорыва БТТИ. В результате осыпания склонов древней вулканической постройки и разрушения фумарольных полостей такой метасоматически измененный шлак здесь образовал скопления непосредственно на поверхности конуса.

Рис. 11. Приповерхностные метасоматиты активных фумарольных полей Первого и Второго конусов северного прорыва БТТИ: (а) агрегат, состоящий преимущественно из фаз кремнезема (SiO₂), с реликтами базальта (bslt), окруженными каймами тонкозернистого гематита (Hm); (б) частичные псевдоморфозы фаз кремнезема по кристаллам магматического плагиоклаза (Pl) в базальте под корочкой ангидрита с включениями фазы кремнезема (Di-Aug – пироксен ряда диопсид-авгит, glass – стекло); (в) агрегат фаз кремнезема, развитый по санидиновому апобазальтовому агрегату (Snd), вокруг неизменной основной массы базальта; (г) агрегат, образованный тесно срастающимися флюоритом (Fl), селлаитом (Sel) и ральстонитом (Ral), с реликтами магматического плагиоклаза и корочкой ральстонита; (д) реликты вулканического стекла и магматического пироксена ряда диопсид-авгит (Di-Aug) среди опала (opal); (е) полностью опализированная порода с редкими реликтами магматического пироксена. а, б, в, г, е – Первый конус Северного прорыва БТТИ, в, д – фумарола Ядовитая, Второй конус Северного прорыва БТТИ. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 11. Near-surface metasomatites of active fumarole fields of the First and Second cones of the Northern Breakthrough of the GTFE: (a) aggregate consisting mainly of silica phases (SiO₂), with basalt relicts (bslt) surrounded by edges of fine-grained hematite (Hm); (b) partial pseudomorphs of silica phases by magmatic plagioclase (Pl) crystals in basalt under anhydrite crust with inclusions of the silica phase (Di-Aug – diopside-augite); (в) aggregate of silica phases developed by a sanidine apobasaltic aggregate (Snd) around unaltered basalt; (г) aggregate formed by fluorite (Fl), sellaite (Sel) and ralstonite (Ral) intergrowths, with relics of igneous plagioclase, and crust of ralstonite; (д) relics of volcanic glass and pyroxene of the diopside-augite (Di-Aug) series among opal; (e) completely opalized rock with rare relics of magmatic pyroxene. Polished sections. SEM (BSE) images.



Диопсид-эссенеитовые метасоматические агрегаты встречены на Южном палеофумарольном поле. Они имеют горчично-желтый или желто-коричневый цвет и прослеживаются в объеме кусков шлака на глубину 0.5–7 см от поверхности образцов (рис. 12, б). Микростроение таких метасоматитов и последовательность преобразования исходной породы в целом соответствуют описанному для диопсид-эссенеитовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, однако новообразованный клинопироксен в данном случае почти не содержит кушироитового компонента $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$ (значительная его доля – 21 мол. % – зафиксирована лишь в одном образце), количество же эссенеитового компонента $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ достигает 62 мол. % (табл. 9; рис. 3). Кроме того, иногда

Таблица 8. Химический состав приповерхностных высококремнистых (1–8) и существенно фторидных (9–10) газовых метасоматитов, а также опала (11–12) с активных фумарольных полей Толбачинского дола, Камчатка

Table 8. Chemical composition of near-surface highly siliceous (1–8) and substantially fluoride (9–10) gas metasomatites, as well as opal (11–12) from active fumarole fields of Tolbachik volcano, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	мас. %											
Na ₂ O	0.55	0.70	0.86	1.22	1.79	1.65	2.53	5.69	1.79	2.93		
K ₂ O	0.20	0.51	2.89	3.99	2.57	4.58	3.85	1.34	1.87			
CaO	0.53	0.55			0.27	3.41	0.19	2.19	9.32	10.15		
MgO	0.57	0.69				1.97	1.22	1.13	10.95	11.23	0.47	0.26
MnO		0.12					0.24					
CuO	5.82	4.22	1.13	1.05	1.14	0.94						
ZnO				0.36						0.92		
Al ₂ O ₃	6.16	18.02	0.51	18.98	40.18	10.67	16.22	15.50	39.45	30.68	0.08	0.25
Fe ₂ O ₃	1.28	2.03	0.37	1.17	5.60	8.66	13.92	6.45	2.62	14.58	0.24	1.59
SiO ₂	80.21	69.30	90.90	67.05	37.04	63.51	57.43	62.07	13.34	10.88	85.94	80.83
TiO ₂	1.07	1.02		0.22	2.17	2.16	2.64	1.42				2.78
P ₂ O ₅				0.45	1.29	0.63	1.09	0.36				0.23
SO ₃			4.21	5.81	7.24	0.27		0.64				
F	1.94	0.90				1.54			32.04	28.77		
Cl	1.00	0.69				0.30		0.11	2.61	1.84		
O=(F,Cl) ₂	-1.05	-0.54				-0.72		-0.03	-14.09	-12.53		
Сумма	98.28	98.20	100.87	100.30	99.26	99.57	99.33	97.95	99.90	99.43	86.73	85.94

Примечание. 1–2, 12 – фумарола Арсенатная, 3–5 – фумарола Ядовитая, 6, 9–11 – Первый конус Северного прорыва БТТИ, 9–10 – конус им. С.И. Набоко.

среди апобазальтового агрегата встречаются единичные ксеноморфные выделения андрадита величиной 10–15 мкм (рис. 13, а). Его химический состав таков (мас. %): 33.05 CaO, 0.58 MgO, 7.86 Al₂O₃, 21.66 Fe₂O₃, 35.37 SiO₂, 0.87 TiO₂, сумма 99.39; рассчитанная на

12 атомов кислорода формула: (Ca_{2,90}Mg_{0,07})_{Σ2,97}(Fe³⁺_{1,33}Al_{0,65}Ti_{0,05})_{Σ2,03}[(Si_{2,89}Al_{0,11})_{Σ3,00}O₁₂].

Из эксгальационных инкрустаций, связанных с этим типом метасоматитов и образовавшихся непосредственно в период активности фумарол конуса Высота 1004, до наших дней сохранились главным образом корочки, сложенные кристаллами гематита, диопсида, энстатита, анортита и фторапатита (рис. 13, б), иногда с фторфлогопитом и норбергитом Mg₃[SiO₄]F₂. В западной части Южного палеофумарольного поля обломки этих газовых метасоматитов часто покрыты яркими желто-зелеными корочками и мелкими почками водного ванадата меди – фольборгита Cu₃(V₂O₇)(OH)₂·2H₂O. Этот гипергенный минерал определенно образовался за счет эксгальационных минералов Cu и V.

Щелочнополевошпатовые – санидиновые и Na-санидиновые – газовые метасоматиты, представленные кремово-белыми и светло-желтыми агрегатами, выявлены в пределах всех трех палеофумарольных полей Высоты 1004 – Южного, Западного и Юго-Западного. Содержание альбитового компонента в метасоматическом полевошпате меняется от 0 до 53 мол. % (табл. 10); причем “обычный” санидин встречается в тех же образцах измененного шлака, что и обогащенный Na. Примеси мышьяка и фосфора, типичные для санидина из фумаролы Арсенатной, здесь отмечены в небольших концентрациях: в сумме они составляют не более 1 мас. % As₂O₅ и P₂O₅. Примечательно, что в образцах из палеофумарол среди полевошпатового агрегата нередко сохраняются реликты магматических пироксенов ряда диопсид-авгит, т.е. в данном случае пироксен оказался весьма устойчив в метасоматическом процессе.

На Южном палеофумарольном поле с щелочнополевошпатовыми метасоматитами связаны эксгальационные инкрустации нескольких типов. Во-первых, это корочки ди-

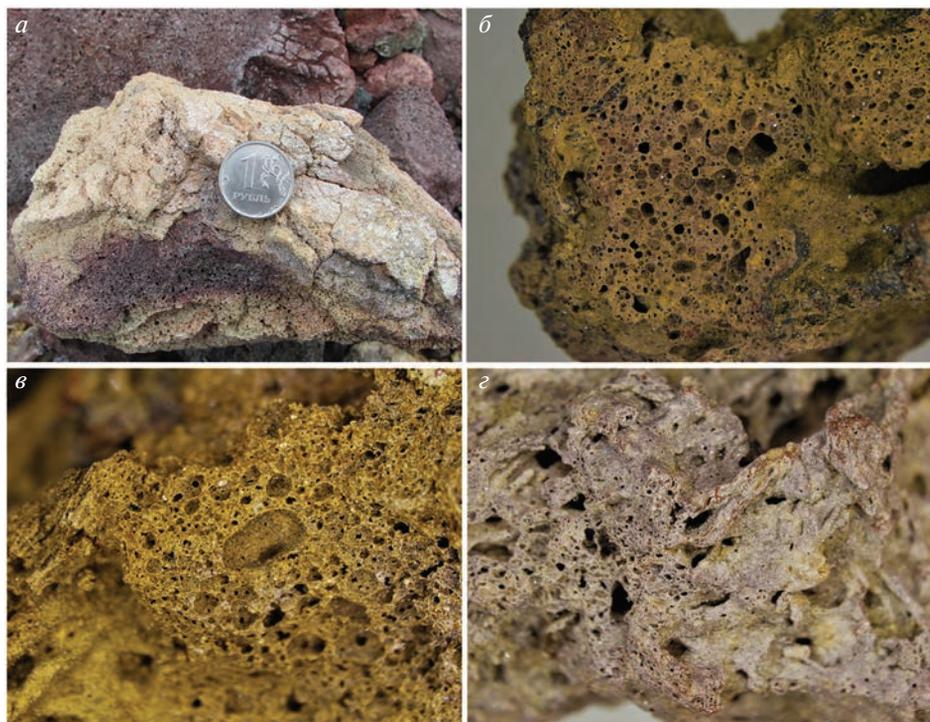


Рис. 12. Опализированная вулканическая бомба с Главного фумарольного поля Второго конуса Северного прорыва БТТИ (*а*) и развитые по базальтовому шлаку силикатные газовые метасоматиты с палеофумарольных полей конуса Высота 1004: (*б*) диопсид-эссенеитовые с корочкой гематита (Южное фумарольное поле), (*в*) фторфлогопитовые (Южное фумарольное поле), (*з*) санидин-фторфлогопитовые (Западное фумарольное поле).

Fig. 12. Opalized volcanic bomb from the Main fumarole field of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (*a*) and apobasaltic gas metasomatites from the paleofumarole fields of the Mountain 1004: (*b*) diopside-esseneite gas metasomatites with a hematite crust (Southern fumarole field), (*v*) fluorophlogopite gas metasomatites (Southern fumarole field), (*z*) sanidine-fluorophlogopite gas metasomatites (Western fumarole field).

опсида, анортита, гематита и фторапатита. Метасоматический полевой шпат (с разным содержанием Na) в таких образцах развит незначительно, а отдельные участки базальта здесь же замещены диопсид-эссенеитовым агрегатом. Инкрустации второго типа представлены скоплениями бесцветных кристаллов почти безжелезистого форстерита, иногда обросшие теноритом. Третий тип – гематит-теноритовые агрегаты, иногда со шпинелью, покрытые корочками гипергенных атакамита, хризоколлы и герарксутита (рис. 13, *в*). На Западном и Юго-Западном палеофумарольных полях полевошпатовые метасоматические агрегаты обрастают гематитом и фторфлогопитом.

Фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты тоже встречаются на всех палеофумарольных полях Высоты 1004 (рис. 12, *в*, *з*). На Южном поле как метасоматические, так и инкрустирующие пустоты слюдяные агрегаты имеют густо-медово-желтый цвет, а на Западном и Юго-Западном полях они серебристо-белые или бледно-желтые. Щелочной полевой шпат, находящийся в сростаниях с фторфлогопитом, представлен здесь не только санидином, но и Na-санидином, содержащим 30–32 мол. % альбитового компонента (рис. 13, *з*). В эксгальционных корочках на такой метасоматической породе среди слюдяных пластинок встречаются кристаллы форстерита и гематита.

Таблица 9. Химический состав исходных пироксенов ряда диопсид-авгит из базальта (1–3) и метасоматических пироксенов ряда диопсид-эссенеит с Южного палеофумарольного поля конуса Высота 1004 (4–9), Толбачинский дол, Камчатка

Table 9. Chemical composition of the primary pyroxenes of the diopside-augite series from basalt (1–3) and metasomatic pyroxenes of the diopside-esseneite series from the Southern paleofumarole field of the Mountain 1004 (4–9), Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	мас. %								
Na ₂ O	0.11	0.20	0.37	0.59	0.38	0.24		0.47	0.26
MgO	17.55	16.88	15.08	6.91	7.75	7.19	7.01	5.23	4.35
CaO	19.90	19.25	19.72	23.78	21.67	22.68	23.61	22.29	22.28
MnO	0.22	0.22	0.23	0.22	0.27	0.41	0.29	2.44	2.40
FeO	6.22	7.97	6.53		5.35	1.17	0.60		
Al ₂ O ₃	2.24	3.05	4.51	9.31	14.38	10.93	11.63	13.05	16.01
Cr ₂ O ₃	0.88		0.14						
Fe ₂ O ₃			1.00	19.62	7.64	18.82	20.10	20.13	20.60
SiO ₂	52.10	51.41	49.95	36.96	40.38	36.86	36.09	32.67	30.75
TiO ₂	0.53	0.76	1.12	1.50	0.70	0.59	0.51	1.95	2.00
Сумма	99.75	99.70	98.65	98.89	98.53	98.89	99.78	98.23	98.64
	Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4								
Na	0.01	0.01	0.03	0.05	0.03	0.02		0.04	0.02
Ca	0.78	0.76	0.79	1.01	0.89	0.96	0.99	0.96	0.96
Mg	0.96	0.93	0.84	0.41	0.45	0.42	0.41	0.31	0.26
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	0.08
Fe ²⁺	0.19	0.24	0.20		0.17	0.04	0.02		
Al	0.01	0.03	0.07		0.21				
Cr	0.03								
Fe ³⁺			0.03	0.48	0.22	0.53	0.55	0.55	0.62
Ti	0.01	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06
ΣM	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Si	1.91	1.90	1.87	1.46	1.56	1.46	1.42	1.31	1.24
Al	0.09	0.10	0.13	0.43	0.44	0.51	0.54	0.62	0.76
Fe ³⁺				0.11		0.03	0.04	0.07	
ΣT	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. ΣM = Na + Ca + Mg + Mn + Fe + Al + Cr + Ti, ΣT = Si + Al.

Псевдоморфозы по магматическому оливину в палеофумарольных диопсид-эссенеитовых метасоматитах образованы энстатитом с включениями гематита и магнезиоферрита, а в щелочнополевошпатовых и фторфлогопитовых – диопсидом, клиноэнстатитом или, реже, хондритом в сопровождении гематита (Булах и др., 2023).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температуры образования газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной

В нашем “эталонном” объекте – фумароле Арсенатной – пространственная смена типов газовых метасоматитов происходит в вертикальном разрезе снизу вверх в таком порядке: диопсид-эссенеитовые → гаюин-диопсидовые → анортоклазовые → Na-санидиновые → санидиновые → высококремнистые. Некую отдельную (в аспекте зональности) ветвь представляют собой санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты.

Вулканогенно-экспаляционные минералообразующие системы в целом принято считать очень нестационарными. В инкрустациях фумаролы Арсенатной (как и дру-

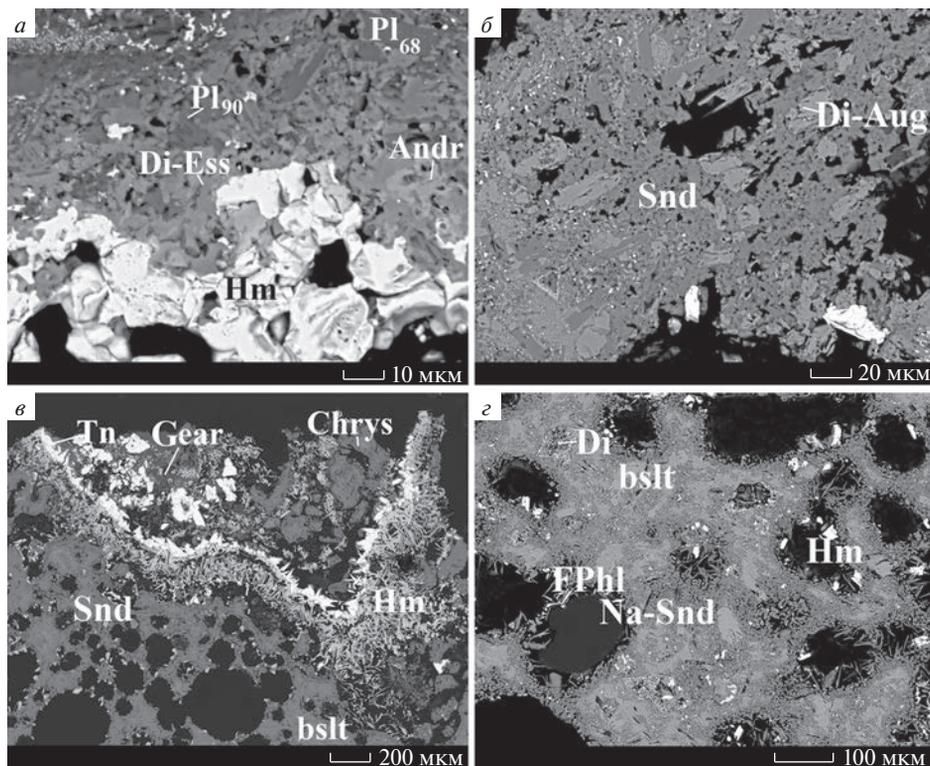


Рис. 13. Газовые метасоматиты из палеофумарол конуса Высота 1004: (а) апобазальтовый агрегат, образованный пироксенами ряда диопсид–эссенеит (Di-Ess) с включениями новообразованных анортита (Pl₉₀) и андрадита (Andr), а также реликтами лабрадора (Pl₆₈), под коркой гематита (Hm); (б) реликты магматического пироксена ряда диопсид–аугит (Di-Aug) в апобазальтовом агрегате санидина (Snd); (в) санидиновый агрегат с реликтами базальта (bslt), покрытый коркой из гематита, тенорита (Tn), хризоколлы (Chrys) и гeарксутита (Gear); (г) Na-санидин-фторфлогопитовый (Na-Snd, FPhl) апобазальтовый агрегат, заключающий полную псевдоморфозу диопсида (Di) по оливину. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображенные в отраженных электронах.

Fig. 13. Gas metasomatites from paleofumarole fields of the Mountain 1004: (a) apobasalt aggregate consisting of pyroxenes of the diopside–esseneite (Di-Ess) series with inclusions of newly formed anorthite (Pl₉₀) and andradite (Andr), as well as labradorite relicts (Pl₆₈), under the hematite crust (Hm); (б) relics of magmatic pyroxene of the diopside–augite (Di-Aug) series in the apobasaltic sanidine aggregate (Snd); (в) sanidine aggregate with basalt relicts (bslt) under crust of hematite, tenorite (Tn), chrysocholla (Chrys) and gearksutite (Gear); (г) Na-sanidine–fluorophlogopite (Na-Snd, FPhl) apobasaltic aggregate enclosing a complete pseudomorphs of diopside (Di) after olivine. Polished sections. SEM (BSE) images.

гих активных фумаролах вулкана Толбачик) об этом свидетельствуют в первую очередь изменчивость химического состава и инверсия возрастных взаимоотношений минералов в одной и той же ассоциации. Тем не менее, на более высоком уровне — уровне минеральных ассоциаций газовых метасоматитов и сопутствующих эксгальционных корок — проявлена весьма отчетливая зональность, которая могла сформироваться, по нашему мнению, только в условиях относительно устойчивого температурного градиента.

В настоящее время максимальная температура, зафиксированная нашей исследовательской группой в фумарольных камерах Второго конуса Северного прорыва БТТИ (в т.ч. в фумароле Арсенатной), составляет 490–500 °С (данные измерений с помощью

Таблица 10. Химический состав санидина и Na-санидина из газовых метасоматитов Южного (1–8), Западного (9) и Юго-Западного (10–11) палеофумарольных полей конуса Высота 1004, Толбачинский дол, Камчатка

Table 10. Chemical composition of sanidine and Na-sanidine from gas metasomatites of the Southern (1–8), Western (9) and Southwestern (10–11) paleofumarole fields of the Mountain 1004, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	мас. %										
Na ₂ O		0.68	1.38	2.20	3.04	3.10	3.72	5.79	5.70	3.10	3.42
K ₂ O	15.07	15.92	13.99	13.79	12.17	9.86	8.98	9.24	5.72	11.87	10.76
CaO	0.29	0.07	1.30	0.60	0.59	1.41	2.18		2.16	0.35	0.63
CuO				0.35							
Al ₂ O ₃	18.70	17.73	18.26	18.65	19.09	17.85	19.21	22.64	20.01	19.02	18.73
Fe ₂ O ₃	2.66	1.53	2.36	0.77	0.72	1.07	1.15	0.74	1.58	0.95	0.96
SiO ₂	62.31	63.71	62.10	62.77	65.01	64.67	63.54	60.43	63.15	65.03	63.66
TiO ₂	0.50		0.16		0.16	0.24	0.17			0.09	
P ₂ O ₅						0.19	0.43	0.24			
As ₂ O ₅						0.18	0.41				
Сумма	99.53	99.64	99.55	99.13	100.78	98.57	99.79	99.08	98.32	100.41	98.16
	Формула в расчете на 8 атомов O										
Na		0.06	0.13	0.20	0.27	0.28	0.33	0.52	0.51	0.27	0.31
K	0.90	0.95	0.83	0.82	0.70	0.58	0.52	0.54	0.33	0.69	0.64
Ca	0.01	0.00	0.07	0.03	0.03	0.07	0.11		0.11	0.02	0.03
ΣA	0.91	1.01	1.03	1.05	1.00	0.93	0.96	1.06	0.95	0.98	0.98
Cu				0.01							
Al	1.03	0.98	1.01	1.03	1.02	0.97	1.03	1.23	1.08	1.02	1.02
Fe ³⁺	0.09	0.05	0.08	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03
Si	2.91	2.97	2.90	2.93	2.95	2.97	2.89	2.78	2.89	2.96	2.95
Ti	0.02		0.01		0.01	0.01	0.01			0.00	
P						0.01	0.02	0.01			
As						0.00	0.01				
ΣT	4.05	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.05	4.02	4.01	4.00
An	2	0	6	3	3	7	11	0	11	2	3
Ab	0	6	12	19	27	30	34	49	53	30	32

Примечание. ΣA = Na + K + Ca, ΣT = Al + Si + Fe + Cu + Ti + P + As.

хромель-алюмелевой термопары, регулярно проводившихся в период с 2012 по 2022 г.), но интенсивный газовый метасоматоз и кристаллизация большинства минералов в инкрустациях, скорее всего, происходили при более высоких температурах в первые годы после завершения БТТИ. Так, в 1976–1977 гг. газ некоторых фумарол Второго конуса даже у дневной поверхности был нагрет до 700 °С (Меняйлов и др., 1980). Микрограбен, где расположена фумарола Арсенатная, сформировался в его нынешнем виде только к 1980 году, и измерявшаяся там в устьях фумарол температура газа в то время достигала 400–500 °С (Вергасова, Филатов, 2016). В закрытых камерах на глубине свыше 1 м температурный режим тогда не измерялся, но наши оценки, в т.ч. основанные на изучении продуктов окислительного распада оливина (Булах и др., 2023), показывают, что закрытые полости, расположенные ниже 0.5–1 м от дневной поверхности, определенно прогрелись до температур не менее 600 °С, и далее вглубь температура еще повышалась. Наибольшие же температуры в глубинных полостях Арсенатной, скорее всего, достигали 850–900 °С: хотя на застывающих лавовых потоках температура фумарол может превышать 1000 °С (Zelenski et al., 2014), в нашем случае смешение вулканического газа с воздухом и некоторые потери тепла при подъеме газовой смеси к вершине шлакового конуса должны способствовать снижению температуры. Так или иначе, верхняя температурная граница газовой-метасоматического процесса однозначно лежит ниже температуры солидуса базальта.

Сейчас для фумаролы Арсенатной характерен значительный температурный градиент — около 200 °С на 1–1.5 м глубины, поэтому логичным будет предположить, что смена одних типов газовых метасоматитов другими в вертикальном разрезе происходила главным образом в результате постепенного охлаждения газовых струй по мере их движения к поверхности фумарольного поля. С ростом глубины температурный градиент, по-видимому, уменьшается, иначе поднимающийся из глубин конуса газовый поток не сохранял бы столь высокую температуру.

Попытаемся оценить температуры формирования тех или иных газовой-метасоматических парагенезисов косвенным путем. Отметим, что дать точные оценки в нашем случае достаточно трудно, поскольку большинство геотермометров разработаны для магматических или метаморфических систем, которые отличаются от рассматриваемой эксгальационной системы по целому ряду физико-химических параметров, и в первую очередь по давлению.

Санидиновые метасоматиты образуются, определенно, при температурах не менее 450–500 °С — при более низких значениях калиевый полевой шпат (за исключением морских осадочных систем, где иначе действуют кинетические факторы) должен относиться к другой структурной модификации (Brown, Parsons, 1989; Сендеров, 1990; Боруцкий, 2010). На это же указывают наблюдения первых лет после завершения эруптивного процесса Северного прорыва БТГИ (Набоко, Главатских, 1983), согласно которым в результате переработки базальта фумарольным газом температурой до 500 °С возникали существенно фторидные, а не силикатные метасоматические агрегаты. Кристаллизация основного объема сопутствующих санидиновым метасоматитам инкрустаций происходит, по-видимому, приблизительно в той же температурной обстановке, о чем свидетельствуют широкая распространенность в эксгальационных корках санидина и “сильвинита” — твердого раствора (K, Na)Cl, для образования которого требуется температура >450 °С (Филатов, Вергасова, 2002).

Добавим, что наблюдаемые в зоне санидиновых метасоматитов проявления окислительного распада магматического оливина с образованием гематита (нижняя температурная граница данного процесса около 600 °С) (Булах и др., 2023) не противоречат этим оценкам: окислительный распад, по-видимому, происходил весьма быстро на ранних этапах активности фумарол, когда вулканическая порода была прогрета до наибольших температур; развитие же газовых метасоматитов требовало более длительного временного интервала и могло протекать по завершении “окисления” оливина.

Из изобарической диаграммы системы щелочных полевых шпатов $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ (Brown, Parsons, 1989; Сендеров, 1990; Боруцкий, 2010) следует, что для появления Na-санидина с содержанием более 30% альбитового компонента требуются температуры не ниже 550 °С, а для анортоклаза состава $Or_{40}Ab_{60}$ — уже около 650 °С; эти данные позволяют приблизительно оценить диапазон формирования Na-санидиновых и анортоклазовых метасоматитов. Добавим, что в тех участках, где вкрапленники магматического оливина замещены клиноэнстатитом, газово-метасоматический процесс, по-видимому, протекал при температурах ниже 600 °С — выше образуется ромбическая модификация $Mg_2[Si_2O_6]$ — энстатит (Smyth, 1974).

Поскольку гаюин-диопсидовые метасоматиты проявлены глубже по разрезу, чем обсуждавшиеся выше полевошпатовые, их формирование, скорее всего, происходило при температурах не менее 600–650 °С. Метасоматическая ассоциация диопсида и фельдшпатоидов с дополнительными анионами характерна для месторождений лазурита Прибайкальской и Бадахшанской лазуритоносных провинций. Агрегаты, состоящие из диопсида, лазурита, содалита/гаюина, иногда со скаполитом, нефелином и апатитом, там наблюдаются в эндоконтактах будин альбитизированных алюмосиликатных (кварц-полевошпатовых) пород с кальцифирами (Коржинский, 1957; Юргенсон, Сухарев, 1984; Faryad, 1999; Янсон, Пономарева, 2001). Температура формирования данной ассоциации в таких объектах оценивается в 550–750 °С (Faryad, 1999; Янсон, Пономарева, 2001), что вполне согласуется с нашими предположениями о диапазоне, в котором протекало развитие гаюин-диопсидовых метасоматитов, хотя обстановку минералообразования в нашей эксгальационной системе, конечно, нельзя

считать идентичной той, что существует при контактово-метасоматическом процессе (в первую очередь, в силу различий в давлении).

Плаггиоклаз-пироксеновые агрегаты, похожие на те, что развиты в глубинных зонах фумаролы Арсенатной, описаны в некоторых малоглубинных (что сближает их в части низкого давления с нашими объектами) скарновых проявлениях в западной части Румынских Карпат (Pascal et al., 2005). Диопсид и битовнит (Ap_{80}), находящиеся в тесном сростании друг с другом, там развиваются по кристаллам плаггиоклаза состава Ap_{40-60} в зоне эндоконтакта диоритов с кальцитовыми мраморами; в сторону карбонатных пород эти сростки сменяются агрегатом обогащенного Al диопсида, содержащего по 17–18% эссенейтового и кушироитового компонентов, т.е. весьма похожего по составу на наш метасоматический пироксен. В тех же объектах в виде включений в волластонит-гроссуляровых скарнах обнаружен высокоглиноземистый клинопироксен, содержащий в сумме до 72% указанных миналов. Вообще же кальциевый пироксен метасоматического происхождения, содержащий 25–50 а. ф. Al в тетраэдрической координации и, соответственно, такое же количество компенсационных высокозарядных катионов в позициях *M* – фассаит, – сравнительно часто встречается в малоглубинных скарнах (Гинзбург, 1972). Его кристаллизацию относят к самому раннему этапу скарнообразования при температурах 750–800 °С (Александров, 1990; Pascal et al., 2005). В условиях низкого, по сути, атмосферного (как и в фумаролах Толбачика) давления богатый кушироитовым компонентом клинопироксен образуется при пирометаморфизме в т.н. парабазальтах – продуктах плавления (>900 °С) карбонатсодержащих песчаников, алевролитов, глинистых сланцев (Сокол и др., 2005). Искусственным путем при атмосферном давлении он получен путем медленной кристаллизации из расплава смеси оксидов Al, Si, Mg и Ca (при 1100 °С); при этом вместе с пироксеном, содержащим более 40 мол. % $CaAl[AlSiO_6]$, среди продуктов синтеза отмечен и анортит (Цветков, 1951). Таким образом, достаточно большая доля кушироитового компонента в метасоматическом пироксене диопсид-эссенейтовых газовых метасоматитов указывает на весьма высокотемпературную обстановку их формирования. Парагенетическая ассоциация волластонита и гранатов ряда андрадит-гроссуляр, которая наблюдается в инкрустациях, связанных с этим типом газовых метасоматитов, типична для известковых скарнов, но там она формируется при $T < 600$ °С, поскольку при больших температурах и значительной активности CO_2 в обстановке повышенного давления кальциевые силикаты неустойчивы и легко разлагаются с образованием кальцита (Александров, 1990). При атмосферном давлении в условиях высоких температур карбонаты не образуются (CO_2 не фиксируется в твердой фазе), поэтому кальциевые гранаты и волластонит в этом случае вполне могут кристаллизоваться в более высокотемпературном диапазоне. Так, в фумарольных эксгаляциях вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильский архипелаг) эти силикаты отмечены в зонах с температурой 700–900 °С (Ganino et al., 2019).

Если обобщить сказанное, то приблизительные диапазоны температур формирования газовых метасоматитов таковы: выше 600–650 и до ~850–900 °С – гаюин-диопсидовые и диопсид-эссенейтовые, 550–650 °С – Na-санидиновые и анортклозые, 450–550 °С – санидиновые.

Температуры образования фторфлогопитовых газовых метасоматитов оценить сложно. Фумарольный фторфлогопит Ti-содержащий, однако применять геотермометр из работы (Nengy et al., 2005), основанный на изменении соотношений между количеством Ti и величиной магнезиальности Mg : $(Mg + Fe^{2+})$ в зависимости от температуры, представляется не очень корректным: во-первых, он разработан для метапелитов, сформировавшихся в условиях 4–6 кбар, а в рассматриваемой нами системе давление, по сути, атмосферное; во-вторых, если все железо в составе слюды считать трехвалентным (благодаря высокоокислительной обстановке в эксгаляционной системе), то магнезиальность эксгаляционного фторфлогопита формально всегда будет равна 100%. Достоверно можно только сказать, что, поскольку с фторфлогопитовыми газовыми метасоматитами в фумароле Арсенатной связаны скопления “сильвинита”, температура образования этих метасоматитов не ниже 450 °С.

Отметим также, что в настоящее время в зонах диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов температура составляет около 500 °С, однако развития санидиновых агрегатов там не наблюдается (как не отмечается и смена минеральных ассоциаций в инкрустациях). Скорее всего, при том незначительном количестве глубинной парогазовой составляющей, какое сейчас фиксируется в фумарольном газе Второго конуса (<1 об. % кислотных компонентов, остальное – нагретый воздух: Zelenski et al., 2011), метасоматический процесс практически затухает, поэтому мы и не можем наблюдать его развитие.

ХИМИЗМ ГАЗОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФУМАРОЛЕ АРСЕНАТНОЙ

Зона диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов

Развитие наиболее высокотемпературных диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов сопровождается обеднением породы кремнеземом, существенным обогащением ее кальцием и практически полным выносом Na (табл. 11, 12).

Главным источником Al для образующегося высокоглиноземистого пироксена-II, очевидно, является плагиоклаз. При замещении пироксеном-II мелких индивидов лабрадора на начальной стадии процесса высвобождается некоторое количество глинозема, за счет которого более крупные кристаллы лабрадора частично замещаются анортитом. Анортит выступает “промежуточным” концентратором алюминия; затем этот плагиоклаз тоже вытесняется пироксеном-II. В целом, содержание Al в породе в ходе данного метасоматического процесса практически не меняется; то же справедливо и для Fe: оно не выносятся, а только окисляется, переходит в трехвалентную форму.

Поверх этих газовых метасоматитов в разных участках кристаллизуются инкрустации, обогащенные либо кальцием (ассоциация волластонит + андрадит + повеллит), либо магнием (магнезиоферрит + форстерит + шпинель), либо и тем и другим (корки диопсида). Если в составе газово-метасоматического агрегата доля Ca может увеличиваться в том числе за счет выноса Na и Si, то для формирования инкрустаций кальциевых минералов определенно требуется привнос Ca фумарольным газом. Концентрация Mg в метасоматите сколь-нибудь значимо понижается относительно исходной породы только в том случае, если последняя представлена магнезиальными базальтами умеренной щелочности (I тип). Поскольку данный тип базальта является преобладающим в глубине Второго конуса (Большое..., 1984), то он, вероятно, и служит основным источником Mg для высокомагнезиальных инкрустаций обсуждаемой зоны. Мобилизация магния из базальта других типов может происходить за счет процессов замещения вкрапленников оливина энстатитом или диопсидом.

Зона гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов

Здесь продолжается привнос вулканическим газом Ca: концентрация этого элемента в метасоматите повышена относительно исходного базальта (табл. 11, 12), а в свободном пространстве кристаллизуются мощные и обширные корки ангидрита. Как в метасоматические фазы, так и в минералы инкрустаций начинает входить Na, и начальное изменение магматического лабрадора протекает иначе, чем ниже по разрезу – с развитием плагиоклаза более кислого по сравнению с исходным.

Железо из породы частично выносятся, хотя существенное его количество все еще входит в метасоматический пироксен. Содержание SiO₂ в этих метасоматитах выше, чем в диопсид-эссенеитовых, но несколько пониженное по отношению к базальтам. Концентрации Mg и Al, как и в предыдущем случае, остаются на одних и тех же уровнях.

Зона анортитовых/Na-санидиновых газовых метасоматитов

В метасоматическом агрегате здесь концентрируются одновременно калий и натрий, причем доля калия постепенно возрастает вверх по разрезу фумаролы. Кальций, магний и железо полностью выносятся (табл. 11, 12). Мобилизованные из базальта

элементы фиксируются в инкрустациях этой же зоны. Стоит отметить, что распределение щелочноземельной минерализации на стенках полостей весьма неравномерное: так, в касситерит-гематитовых корках (достаточно обширных: до сотен см²) зачастую полностью отсутствуют собственные фазы Mg, а Ca входит только в ангидрит или не очень обильный гаюин.

Концентрации Al и Si в полевошпатовых метасоматитах выше, чем в исходном базальте (табл. 11); вероятно, обогащение этими элементами (особенно Al) происходит преимущественно за счет выноса щелочноземельных металлов и железа.

Зона санидиновых газовых метасоматитов

Здесь натрий почти не входит в метасоматический полевой шпат, уступая место калию, и при изменении породы активно выносятся из нее вместе с Ca, Mg и Fe (табл. 11, 12).

Метасоматическое преобразование базальта начинается с развития по магматическому пироксену-I, в данном случае наименее устойчивому, фазы кремнезема (предположительно кристобалита). При последующем замещении лабрадора санидином в условиях привноса газом калия появляется избыток алюминия, за счет реакции которого с высвобожденным из пироксена SiO₂ тоже образуется санидин. Кроме того, базальт в этой зоне фумаролы Арсенатной обычно содержит много нераскristализованного стекла, и оно тоже участвует в газово-метасоматическом процессе. В стекле из наших образцов атомное соотношение Si : Al в среднем приблизительно равно 3 : 1 (химические анализы стекла см.: Булах и др., 2023), что близко к таковому в калиевом полевошпате, так что для развития санидина за счет стекловатой матрицы не требуются дополнительные источники Si и Al. Таким образом, в зависимости от количества в исходной породе стекла и пироксена санидиновый агрегат приобретает разные текстурные особенности: в случае гиалопилитовой и гиалиновой структуры основной массы базальта калиевый полевой шпат развивается главным образом по измененному стеклу, и метасоматит выглядит однородно-микропористым, а в образцах базальта с микролитовой или интерсертальной структурой — путем замещения и обрастания микролитов лабрадора, так что газово-метасоматическая порода получается состоящей из хорошо различимых кристаллов санидина, как было показано выше.

Фторфлогопитовые газовые метасоматиты

Эти газовые метасоматиты не имеют собственной выраженной зоны в вертикальном разрезе фумаролы и, предположительно, могут развиваться как по базальту, так и по санидиновым газовым метасоматитам. По сравнению с базальтами фторфлогопитовая метасоматическая порода значительно обогащена не только калием, но и магнием: содержание MgO (26.2 мас. %) в ней почти в три раза выше, чем в магнезиальном базальте (табл. 11). Поры и поверхность обломков шлака здесь тоже инкрустированы обильным фторфлогопитом, так что минералообразование в этих участках фумарольных камер, по-видимому, происходит за счет привноса Mg. Валовые концентрации SiO₂ и Al₂O₃ понижаются по сравнению с исходной породой, но эти компоненты, скорее всего, перераспределяются на месте, участвуя в образовании слюдяных инкрустаций.

Высококремнистые газовые метасоматиты

Высококремнистые метасоматиты сменяют санидиновые и могут развиваться в т.ч. за счет них. В результате метасоматического процесса исходная порода теряет большинство компонентов, за исключением SiO₂, Al₂O₃ и TiO₂ (глинозем с понижением температуры тоже выносятся — в опаловых корках его нет). Вынесенные Na, Mg и Ca фиксируются в минералах инкрустаций или рассеиваются.

Таблица 11. Средние химические составы базальтов БТТИ (Большое..., 1984), а также диопсид-эссенеитовых, гаюин-диопсидовых, Na-санидиновых, санидиновых и фторфлогопитовых газовых метасоматитов fumarole Арсенатной (без учета оливина и продуктов его изменения), Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка

Table 11. Average chemical compositions of basalts of the GTFE (Bolshoe..., 1984), as well as diopside-esseneite, haüyne-diopside, Na-sanidine, sanidine and fluorophlogopite gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole (excluding olivine and its products of change), the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	Базальты БТТИ (Большое..., 1984)				Газовые метасоматиты fumarole Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БТТИ				
	I	II	III	IV	диопсид-эссенеит.	гаюин-диопсид.	анортоткл.-Na-санидин.	санидин.	фтор-флог.
	мас. %								
Na ₂ O	2.6	3.0	3.4	3.1	0.1	7.4	7.7	0.3	0.4
<i>SD</i>	(0.30)	(0.34)	(0.23)	(0.30)	(0.13)	(0.32)	(1.57)	(0.16)	(0.15)
K ₂ O	1.2	1.5	1.9	1.8		0.4	5.1	14.5	11.0
<i>SD</i>	(1.22)	(1.49)	(1.88)	(1.77)		(0.36)	(1.84)	(0.33)	(1.35)
CaO	10.1	9.6	8.7	8.9	24.2	14.2	0.9	0.4	0.1
<i>SD</i>	(0.81)	(0.47)	(0.57)	(0.59)	(0.71)	(0.73)	(0.15)	(0.14)	(0.09)
MgO	9.4	7.7	4.9	6.0	7.4	6.6			26.2
<i>SD</i>	(0.69)	(0.37)	(0.46)	(0.86)	(1.60)	(0.36)			(1.92)
MnO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3			
<i>SD</i>	(0.03)	(0.02)	(0.05)	(0.14)	(0.12)	(0.15)			
Al ₂ O ₃	14.4	15.1	17.3	15.9	16.2	16.2	20.7	21.2	12.0
<i>SD</i>	(0.66)	(0.55)	(0.90)	(0.93)	(1.02)	(0.85)	(0.53)	(0.51)	(1.22)
Fe ₂ O ₃ *	10.2	10.6	10.2	10.7	12.5	3.0	0.8	0.4	0.8
<i>SD</i>	(0.70)	(0.83)	(0.79)	(0.63)	(0.87)	(0.74)	(0.31)	(0.33)	(1.36)
SiO ₂	50.0	50.3	50.8	50.5	37.8	46.2	64.0	58.8	41.0
<i>SD</i>	(0.56)	(0.83)	(0.57)	(0.54)	(0.82)	(0.45)	(0.86)	(0.60)	(1.37)
TiO ₂	1.2	1.4	1.5	1.5	1.5	0.5	0.1	0.1	1.0
<i>SD</i>	(1.22)	(1.41)	(1.54)	(1.51)	(1.03)	(0.78)	(0.04)	(0.05)	(1.25)
P ₂ O ₅	0.3	0.4	0.4	0.4		0.1	0.3	0.7	0.2
<i>SD</i>	(0.11)	(0.10)	(0.11)	(0.11)		(0.06)	(0.08)	(0.15)	(0.15)
As ₂ O ₅							0.3	3.6	0.1
<i>SD</i>							(0.33)	(8.22)	(0.25)
SO ₃						5.0			
<i>SD</i>						(0.69)			
F									7.6
<i>SD</i>									(0.99)
-O=F ₂									-3.3
Сумма	99.6	99.8	99.3	99.0	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0

Примечание. Базальты: I – магнезиальной умеренной щелочности, II – магнезиальный промежуточный, III – субщелочной глиноземистый, IV – глиноземистый промежуточный. *SD* – среднеквадратичное (стандартное) отклонение (standard deviation). * Для анализов из литературы содержание железа дано в виде FeO + Fe₂O₃. Пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения. Для газовых метасоматитов составы получены с помощью расфокусированного электронного пучка (площадка 25 × 25 мкм) и усреднены по 4–7 анализам, выполненным в разных образцах.

Добавим, что разные газово-метасоматические парагенезисы, сменяющие друг друга в вертикальном разрезе fumarole, можно условно рассматривать как фации единой “фумарольной” метасоматической формации.

Метасоматический процесс в фумарольной обстановке осуществляется путем диффузии компонентов из вулканического газа в породу и в обратном направлении. Здесь не образуются явные метасоматические колонки с резкими границами между зонами, какие характерны для большинства эндогенных метасоматитов, тем не менее на микроуровне внутри каждой из “фаций” можно заметить развитие своеобразной зональ-

Таблица 12. Изменение состава породы при формировании разных типов апобазальтовых газовых метасоматитов
Table 12. Composition changes in basalt when gas metasomatites of different types form

Главные минералы исходного базальта	Типы газовых метасоматитов	Привносимые компоненты	Главные минералы метасоматитов	Выносимые компоненты
пироксен-I $Ca_{0,8}Mg_{0,8}Fe_{0,25}^{3+}Fe_{0,15}^{3+}[Si_{1,85}Al_{0,15}O_6] +$ + лабрадор $Ca_{0,65}Na_{0,35}[Al_{1,65}Si_{2,35}O_8]$	Диопсид-эссенеитовые	Ca	Пироксен-II $Ca_{1,0}Mg_{0,4}Fe_{0,4}^{3+}[Si_{1,4}Al_{0,6}O_6] \pm$ \pm анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$	Na, Si
	Гаюин-диопсидовые	Na, Ca, SO ₃	Пироксен-II $Ca_{1,0}Mg_{0,7}Fe_{0,3}^{3+}[Si_{1,7}Al_{0,3}O_6] +$ гаюин $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_2 \pm$ олигоклаз $Ca_{0,2}Na_{0,8}[Al_{1,2}Si_{2,8}O_8]$	Si, Fe
	Анортитовые/На-санидиновые	K, Na	Na-санидин $K_{0,5}Na_{0,5}[AlSi_3O_8] \pm$ олигоклаз $Ca_{0,2}Na_{0,8}[Al_{1,2}Si_{2,8}O_8]$	Ca, Mg, Fe
	Санидиновые	K	Санидин $K[AlSi_3O_8] \pm$ кристобалит SiO_2	Na, Ca, Mg, Fe
	Фторфлогопитовые	K, Mg, F	Фторфлогопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2 \pm$ санидин $K[AlSi_3O_8]$	Na, Ca, Fe, Si

ности, пусть и не очень отчетливой. Она проявлена в последовательном изменении химического и минерального состава породы в зависимости от степени ее переработки вулканическим газом; это выражается прежде всего в появлении и последующем исчезновении плагиоклазов различного состава в существенно пироксеновых типах газовых метасоматитов, энстатитоподобной фазы (замещающей пироксены ряда диопсид-авгит) – в Na-санидиновых, кристобалита – в санидиновых. Подобное постепенное уменьшение числа фаз по мере роста интенсивности преобразования породы, т.е. от фронта замещения к тыловым зонам, с формированием в конечном счете мономинерального агрегата, согласно теории Д.С. Коржинского, является характерной особенностью метасоматических процессов в целом и связано с последовательным переходом компонентов из инертного состояния во вполне подвижное (Коржинский, 1969).

ПОВЕДЕНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГАЗОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ (НА ПРИМЕРЕ ФУМАРОЛЫ АРСЕНАТНОЙ)

Прежде чем рассматривать поведение различных элементов в нашей системе, приведем краткие общие сведения об особенностях переноса вещества в вулканическом газе. Для того, чтобы условно охарактеризовать подвижность химических элементов в высокотемпературном газе, принято использовать понятие *летучесть* (*volatility*) – способность элемента в той или иной форме находиться в газовой фазе (Bernard, Le Guern, 1986; Symonds et al., 1987; Symonds, Reed, 1993; Korzhinsky et al., 1996; Чураков и др., 2000; Zelenski et al., 2013, 2014; Chaplygin et al., 2016; Renggli, Klemme, 2020). Для оценки летучести и форм переноса элементов используют *фактор обогащения* газа данным компонентом, или *фактор концентрации* (EF – *enrichment factor*), который определяется по формуле: $EF_x = (C_x/C_T)_{\text{газ}} : (C_x/C_T)_{\text{порода}}$, где C_x – концентрация конкретного элемента, C_T – концентрация эталонного элемента с низкой летучестью (Zoller et al., 1974). Наибольшие величины фактора обогащения в температурном диапазоне 500–1100 °С характерны для галогенов, халькофильных и некоторых сидерофильных элементов, наименьшие – для Mg, Ca, Al, Ti, REE. Конкретные значения EF одного и того же элемента различаются в разных эксгаляционных системах и зависят от температуры, состава газа и типа вулканической породы. Для вулканического газа Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. с температурой около 1060 °С расчетные величины $\lg(EF)$ для петрогенных элементов таковы (в порядке увеличения): Mg – 0.00 (в данной работе он был выбран эталонным элементом для расчета EF), Ti – 0.02, P – 0.34, Ca – 0.38, Al – 0.42, Fe – 0.61, Mn – 0.83, Si – 0.93, Na – 2.37, K – 2.55; для сравнения: $\lg(EF)$ для S в том же газе составляет 7.13, для Cl – 5.98, F – 5.49, As – 5.01, Cu – 3.31, Zn – 3.04, Sn – 3.14 (Zelenski et al., 2014).

На примере фумаролы Арсенатной выделим основные черты поведения элементов, непосредственно участвующих в газовой-метасоматическом процессе.

Кремний в процессе формирования газовых метасоматитов выносятся из самых высокотемпературных зон и начинает накапливаться в новообразованной породе вверх по разрезу по мере остывания минералообразующего “флюида”, так что наиболее высококремнистые метасоматиты развиваются в верхних частях фумарольной системы. Для разнообразных силикатов, кристаллизующихся в полостях, источником Si могут быть как глубинные горизонты фумаролы, так и первичный вулканический газ, который несет сравнительно много этого элемента в форме SiO_2 , SiF_4 и $SiCl_4$ (Чураков и др., 2000).

Накопление в метасоматитах *натрия* – щелочного металла, обладающего значительной летучестью, – происходит в зонах гаюин-диопсидовых и анортитовых/Na-санидиновых метасоматитов, т.е. в температурном диапазоне ~550–750 °С; в других обстановках он является подвижным компонентом и активно выносятся из породы. Начиная с зоны гаюин-диопсидовых метасоматитов собственные минералы Na образуют значительные скопления в инкрустациях.

Калий (обычно характеризующийся еще более высоким EF по сравнению с Na) начинает входить в метасоматические фазы (а именно – в анортит) при температурах

около 650 °С и затем по мере охлаждения газа становится одним из главных видообразующих катионов в минералах метасоматитов и сопутствующих эксгалационных инкrustаций.

Обогащение газовых метасоматитов кальцием — щелочноземельным металлом с весьма низкой летучестью — происходит только в наиболее высокотемпературной обстановке (>650 °С). Приблизительно в тех же условиях (возможно, с чуть более низкой границей по температуре) за счет привноса Са возникает богатая этим элементом эксгалационная минерализация. При снижении температуры начинается вынос этого компонента из породы, а в инкrustациях число и объемное содержание Са-содержащих минералов заметно снижается, и образуются они уже, очевидно, в основном за счет мобилизованного из базальта, а не привнесенного газом кальция. Последний вывод хорошо подтверждается данными, полученными на других вулканах: в естественных фумарольных камерах обильная кальциевая минерализация возникает в самых разных по температуре условиях (Stoiber, Rose, 1974; Africano et al., 2003; Jakobsson et al., 2008; Чаплыгин, 2009; Balić-Žunić et al., 2016), тогда как при проведении экспериментов по кристаллизации возгонов из вулканического газа *in situ* собственные фазы Са (чаще всего это ангидрит, флюорит, волластонит) появляются только в наиболее высокотемпературных частях (выше 550–600 °С) трубок-газоприемников (Symonds, 1993; Taran et al., 2001), причем далеко не всегда (см., например: Bernard, Le Guern, 1986; Africano et al., 2002). Кальций, предположительно, переносится в вулканическом газе главным образом в виде летучих хлоридных комплексов и сульфатного аэрозоля (Symonds et al., 1987; Чураков и др., 2000; Zelenski et al., 2013); активное участие последнего в эксгалационном минералообразовании в нашем случае косвенно подтверждается формированием мощных ангидритовых корок в глубинных фумарольных полостях.

Магний принято считать практически нелетучим элементом с близким к нулю коэффициентом обогащения вулканического газа (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2013, 2014). В экспериментах с трубками образование его собственных фаз до сих пор не отмечалось, и, хотя в анализах газовых конденсатов обычно все же присутствует некоторое количество этого элемента (Меняйлов и др., 1980; Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2013; Chaplygin et al., 2016), предполагается, что он переносится только в составе мельчайших частиц вулканической породы (Zelenski et al., 2013). По другим данным, полученным на основании результатов термодинамического моделирования (Чураков и др., 2000), газовый транспорт магния при температуре ниже 900 °С возможен в форме $MgCl_2$. В наших диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых метасоматитах концентрация Mg по сравнению с исходной породой фактически не меняется, тем не менее, в некоторых участках фумаролы Арсенатной эти метасоматиты покрыты высокомагнезиальными минеральными корками, состоящими из форстерита, диопсида, магнезиоферрита, а на отложения ангидрита в этой же высокотемпературной зоне нарастают арсенаты, ванадаты и бораты с видообразующим Mg. Возможно, одним из значимых источников магния для кристаллизации этих сублиматов являются богатые оливином магнезиальные базальты умеренной щелочности (см. табл. 11), слагающие стенки газоподводящих каналов в шлаковом конусе. При формировании полевошпатовых метасоматитов в средних зонах фумаролы Арсенатной магний, как и кальций, полностью выносятся из породы и концентрируется в арсенатах, сульфатах, оксидах и фторфлогопите. Здесь также стоит отметить неравномерное распределение эксгалационной магнезиальной минерализации: например, в достаточно обширных (до сотен см²) участках, покрытых корками гематита и касситерита, собственных минералов Mg практически нет, тогда как из породы под этими инкrustациями данный компонент оказывается вынесен. И, конечно, особое внимание привлекают самые высокомагнезиальные газовые метасоматиты — фторфлогопитовые. К условиям их формирования вернемся ниже, а пока отметим, что приведенные наблюдения свидетельствуют в пользу того, что осязательный газовый транспорт магния все же имеет место при фумарольном процессе.

Алюминий, тоже характеризующийся низкой летучестью, в газово-метасоматическом процессе малоподвижен. На это указывают в том числе крайне низкие концентрации алюминия в минералах, замещающих оливин базальта — даже слюды в апооливино-

вых псевдоморфозах почти безглиноземистые. В то же время, собственные минералы Al (полевые шпаты, фторфлогопит, Al-шпинелиды) довольно широко распространены в инкрустациях как сублиматы, так что его перенос фумарольным газом в нашей системе очевиден. При температурах ниже 800 °C газовый транспорт Al возможен в форме $KAlF_4$ или $NaAlF_4$ (Чураков и др., 2000).

Железо в значимых количествах входит в состав метасоматических силикатов, как и магний, в наиболее высокотемпературных нижних зонах фумаролы, а также в участках развития слюдяных апобазальтовых агрегатов и псевдоморфоз по оливину. Главной особенностью поведения этого элемента в высокоокислительной фумарольной среде является тенденция к окислению — от Fe^{2+} до Fe^{3+} , что, в частности, способствует вытеснению железистых магматических пироксенов членами ряда диопсид-эссенеит. Преобладающая форма нахождения железа в инкрустациях во всех зонах фумарол — оксидная (гематит, местами Fe^{3+} -шпинелиды), но при замещении микролитовой и стекловатой матрицы базальта возникающая эмульсионная вкрапленность гематита не сохраняется: происходит перераспределение и затем собирательная перекристаллизация этого минерала, приводящая к образованию скоплений (корочек, щеток кристаллов) этого минерала в пустотах и осветлению метасоматического силикатного агрегата. Значительная часть железа для формирования инкрустаций, очевидно, привносится фумарольным газом (вероятно, в форме хлорида: Чураков и др., 2000). Коэффициент обогащения фумарольного газа для этого элемента обычно сравнительно мал [$lg(EF) < 1$], но в вулканических возгонах (в т.ч. в используемых в экспериментах *in situ* трубках) те или иные минералы железа всегда присутствуют в большом количестве (Symonds et al., 1987, 1992; Africano et al., 2002; Zelenski et al., 2013, 2014).

Еще два петрогенных элемента с малыми коэффициентами обогащения вулканического газа — *титан* и *фосфор* — играют подчиненную роль при газово-метасоматическом процессе. Мобилизация из породы фосфора происходит при развитии наиболее высокотемпературных существенно пироксеновых газовых метасоматитов (табл. 11); в этих же зонах P интенсивно концентрируется в инкрустациях, образуя собственные минералы (прежде всего, фторапатит) или замещая As^{5+} и V^{5+} в арсенатах и ванадатах. Выше по разрезу он накапливается в щелочнополевошпатовых метасоматических агрегатах, но перестает быть видообразующим элементом в эксгальционных корках. Поведение титана иное: интенсивность его выноса из породы, напротив, возрастает по мере снижения температуры. Обратим внимание, что при развитии фторфлогопитовых метасоматитов Ti снова начинает концентрироваться в апобазальтовом агрегате.

В целом, если исключить из рассмотрения фторфлогопитовые метасоматиты, то можно видеть, что от наиболее высокотемпературных нижних горизонтов фумаролы Арсенатной к менее “горячим” верхним зонам набор главных катионов породообразующих силикатов и алюмосиликатов (без учета элементов в тетраэдрической координации) газовых метасоматитов меняется в такой последовательности: $Ca + Mg + Fe + Al \rightarrow Na + Ca + Mg + Fe \rightarrow Na + K \rightarrow K$. Этот ряд вполне согласуется с различиями в степени летучести элементов в вулканическом газе: в наиболее высокотемпературных обстановках в метасоматитах концентрируются элементы с самыми низкими величинами EF, а по мере падения температуры при подъеме газа к дневной поверхности в кристаллические фазы начинают входить более летучие щелочные металлы. К мобилизации Ca и Mg из базальта в “среднетемпературных” зонах полевошпатовых метасоматитов приводит, вероятно, значительное снижение концентрации этих элементов в остывающем фумарольном газе по мере падения температуры, в результате чего начинается диффузия катионов из области большей концентрации в область меньшей, т.е. из породы в газ.

Изменение химических потенциалов разных элементов возможно объяснить также вариациями кислотности/основности минералообразующей среды: повышение кислотности способствует выносу из породы оснований — CaO, MgO, FeO, — и обогащению ее кислотными и амфотерными компонентами, такими как SiO_2 и Al_2O_3 , тогда как в условиях низкой кислотности происходит обратный процесс (Коржинский, 1960; Метасоматизм..., 1998). Надо отметить, что данный параметр минералообразова-

ния характеризует водные системы, и в нашем случае его рассмотрение требует осторожности, поскольку содержание воды и вообще водородсодержащих соединений в фумарольном газе Второго конуса Северного прорыва БТТИ составляет лишь первые объемные проценты (Меняйлов и др., 1980). Тем не менее, очевидно, что магматогенная парогазовая составляющая при фумарольном метасоматическом процессе играет далеко не последнюю роль, следовательно, кислотно-основное взаимодействие здесь тоже имеет место. С такой позиции обстановка формирования минеральных парагенезисов пироксен-содержащих газовых метасоматитов соответствует среде с повышенной основностью, свидетельством чего являются существенное обеднение породы кремнеземом и “вытеснение” кремния алюминием из тетраэдрических позиций в пироксене. Процесс развития гаюин-диопсидовых метасоматитов имеет еще и отчетливо выраженный щелочной характер. Появление щелочнополевошпатовых метасоматитов сопровождается некоторым повышением кислотности среды, в результате чего начинается активный вынос из породы Ca, Mg и Fe, а при формировании фторфлогопитовых метасоматитов кислотность снова снижается, на что указывает обогащение метасоматитов магнием и замещение кварца (в кварцитовом ксенолите – см. выше) диопсидом и санидином; общий тренд процесса при этом остается щелочным. В образовании более низкотемпературных высококремнистых газовых метасоматитов, переходящих на поверхности фумарольного поля в корки опала, участвует “флюид” с повышенной кислотностью, так что выносу подвергаются все компоненты, кроме SiO_2 , TiO_2 и, частично, Al_2O_3 .

Фторфлогопитовые газовые метасоматиты, как уже говорилось, не удастся рассматривать в рамках складывающейся модели последовательной смены разных типов метасоматического изменения породы под влиянием температурного градиента. Главные особенности этих метасоматитов – отсутствие четкого положения в вертикальном разрезе фумаролы, неравномерное распределение их тел в пространстве фумарольной системы и высокие концентрации элементов, сильно различающихся по степени летучести (Mg и K). Нами отмечена пространственная связь между этими существенно слюдными газовыми метасоматитами и инкрустациями “сильвинита”. По-видимому, она не случайна. Из данных изучения процессов минералообразования в фумаролах известно, что количественные соотношения между сульфатами и хлоридами щелочных металлов в эксгалационных отложениях определяются пропорцией $\text{SO}_2 : \text{HCl}$ и фугитивностью кислорода в вулканическом газе (Oskarsson, 1981; Symonds et al., 1993; Taran et al., 2001). Если в фумаролах восстановительного типа галит и сильвин кристаллизуются совместно с сульфатами даже при большом количестве в системе SO_2 , то в высокоокислительной обстановке, при фугитивности кислорода выше куприт-теноритового буфера, их появление требует существенного преобладания в газе HCl над SO_2 ; так, например, в фумаролах окислительного типа на вулкане Колима (Мексика) K-Na хлориды не образуются (Taran et al., 2001). Следовательно, в толбачинских фумаролах возникновение значительных по масштабу отложений “сильвинита” (притом обычно пространственно обособленных от корок K-Na сульфатов группы афтиталита) могло быть вызвано поступлением порций газа с повышенной концентрацией HCl . Стоит отметить, что в вулканическом газе БТТИ 1975–76 гг. объемное содержание HCl , хотя и варьировало в широких пределах, всегда на порядок превышало количество SO_2 (Меняйлов и др., 1980); вероятно, при достижении некоей пороговой величины отношения $\text{SO}_2 : \text{HCl}$ в фумароле и происходит смена K-Na сульфатов хлоридами. Соотношения кислотных компонентов в газовой смеси, определено, влияют и на перенос металлов в эксгалационной системе. Выше отмечено, что, согласно данным работы (Чураков и др., 2000), газовый транспорт Mg при температурах ниже 900 °C может осуществляться в хлоридной форме, так что богатый хлором высокотемпературный газ, по-видимому, способен “поднять” довольно существенное количество Mg. Если при этом в газовой смеси много фтора, то будет происходить и перенос Al (в форме KAlF_4 или NaAlF_4 ; см. ту же работу). За счет указанных соединений и SiF_4 как раз и может образоваться фторфлогопит. Агрегаты этой слюды иногда встречаются в инкрустациях фумаролы Арсенатной вместе с сульфатами, так что для

ее кристаллизации из газа определяющим фактором является, скорее всего, не соотношение $\text{HCl} : \text{SO}_2$ как таковое, а присутствие достаточного количества летучих галогенсодержащих соединений Mg, Al и Si.

Развитие же фторфлогопита непосредственно метасоматическим путем по базальту регулируется, вероятно, совокупностью нескольких факторов, приводящих к смене доминирующих реакций при газово-метасоматическом процессе. Первый возможный фактор — это значительное повышение концентраций фтора и хлора в газовой смеси. Вторым фактором — рост щелочности минералообразующей среды. Третьим фактором могут быть колебания температуры поступающего с глубины газа. Однако пока условия, в т.ч. температурные, формирования фторфлогопитовых газовых метасоматитов не удается оценить сколь-нибудь достоверно.

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ КОНУСА ВЫСОТА 1004

Апобазальтовые силикатные агрегаты, выявленные в образцах с палеофумарольных полей конуса Высота 1004, как по минеральному составу, так и по характеру изменения магматических минералов очень близки к газовым метасоматитам, развитым в активной фумароле Арсенатной, хотя и имеют некоторые индивидуальные особенности. Отметим главные из них.

Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты палеофумарол Высоты 1004 отличаются от своих аналогов из фумаролы Арсенатной присутствием небольшого количества андрадита, а также более высоким содержанием эссенеитового компонента $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ и очень малым — кушироитового $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$ — в составе клинопироксена (рис. 3).

В полевошпат-слюдяных метасоматических агрегатах из палеофумарол Высоты 1004 в сростаниях с фторфлогопитом нередко находится Na-санидин. Кроме того, в инкрустациях здесь тоже зачастую вместе встречаются те минералы, которые в фумароле Арсенатной обычно наблюдаются в разных температурных зонах: например, форстерит, фторapatит и санидин; форстерит и тенорит. Еще одной особенностью можно считать появление хондродита в псевдоморфозах по оливину.

Такие различия между газовыми метасоматитами активных и потухших фумарол, вероятно, связаны с несколько отличающимися параметрами среды минералообразования в древних и современных фумарольных системах Толбачинского дола — прежде всего с меняющимися пропорциями компонентов вулканического газа и степенью его разбавления атмосферным воздухом. Кроме того, специфичные минеральные ассоциации в инкрустациях могли возникнуть в результате наложения менее высокотемпературных парагенезисов на сформировавшиеся ранее более высокотемпературные в процессе медленного остывания фумарольной системы.

ГАЗОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ СИЛИКАТНЫЕ АССОЦИИ В ФУМАРОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДРУГИХ ВУЛКАНОВ (ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ)

В работе (Getahun et al., 1996) упомянуто, что в одной из высокотемпературных (640 °C) фумарол вулкана Сент-Августин (Аляска, США) в измененной породе выявлены силикатные фазы, по качественному составу относящиеся к системам Fe—Al—Si, Ca—Mg—Si, Al—Si, Fe—Mg—Al—Si—Cl, K—Na—Al—Si—Cl и др.; к сожалению, они не были точно идентифицированы, не приведены и описания их агрегатов. Более полно описаны силикатные (в т.ч. метасоматические) агрегаты из высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый (Africano et al., 2003; Чаплыгин, 2009; Ganino et al., 2019). Вулканисты там представлены андезибазальтами, состоящими главным образом из авгита, основного плагиоклаза (от лабрадора до битовнита), гиперстена и оливина (Fo_{78}). В образцах, отобранных из фумарол с температурой около 900 °C, вокруг пор в породе развит вторичный агрегат, состоящий из ксеноморфных выделений содалита, давина, нефелина и альбита, местами из санидина. Вкрапленники первичных пироксенов замещены пироксенами ряда диопсид-геденбергит и рассеяны прожилками содалита и санидина. Местами наблюдаются агрегаты, образованные гранатами ряда

андрадит-гроссуляр, волластонитом, геденбергитом, анортитом (Ganino et al., 2019). Эта ассоциация схожа с той, что отмечена в нижних горизонтах фумаролы Арсенатной, но имеет важное отличие: клинопироксен и волластонит здесь железистые; например, волластонит, по данным (Ganino et al., 2019), содержит до 12.8 мас. % FeO (можно предположить, что это не волластонит, а ферробустамит). Судя по тому, что содалит и санидин образуют прожилки во вторичном клинопироксене, по отношению к нему эти минералы поздние. Интересно отметить, что похожей минеральной ассоциацией *анортит + геденбергит + диопсид* с прожилками железистого волластонита и андрадита сложены перекристаллизованные ксенолиты платобазальтов основания Ключевской группы вулканов (Давыдова и др., 2023). Процесс преобразования первичных базальтов тоже, очевидно, носил метасоматический характер: из породы был вынесен почти весь Na. В работе (Kamenetsky et al., 2019) сообщается о развитии вторичных силикатных агрегатов по андезибазальту в лавовых трубах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. В этих агрегатах установлены эссенейт (содержащий около 20 мол. % $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$), волластонит, алюмоакерманит, монтицеллит, гроссуляр и титанит; не совсем ясно, впрочем, какие из этих минералов замещали магматические фазы, а какие кристаллизовались в свободном пространстве.

Таким образом, взаимодействие высокотемпературного вулканического газа с эффузивными породами основного и среднего состава как в восстановительной, так и в окислительной среде приводит к формированию метасоматических силикатных и алюмосиликатных минеральных ассоциаций, главные минералы которых представлены пироксенами, полевыми шпатами и фельдшпатоидами. Из приведенных данных видно, что описанные в разных объектах картины высокотемпературного газовой-метасоматического преобразования эффузивных пород сопоставимы с теми, что мы наблюдаем в активных фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТГИ и палеофумаролах конуса Высота 1004, но не аналогичны им. Для того, чтобы достоверно выделить общие закономерности развития газовой-метасоматического процесса в фумарольных системах разных типов, требуется проведение более полных исследований изменения породы в других окислительных системах. Отличительной же чертой метасоматического процесса в окислительных системах, однозначно, можно считать важнейшую в геохимико-генетическом отношении тенденцию к окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} , чем непосредственно определяется устойчивость первичных и состав новообразованных железосодержащих минералов.

МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ЧАСТЯХ ФУМАРОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Повторим, что газовые метасоматиты силикатного состава – образования высокотемпературные, формирующиеся в достаточно глубоких зонах фумарольных систем при температурах не ниже 450–500 °С. В приповерхностных же частях (до полуметра от поверхности) этих систем на активных фумарольных полях Толбачинского дола вместо силикатов главными составляющими метасоматических агрегатов оказываются фазы кремнезема, местами – фториды. Наши наблюдения хорошо согласуются с результатами исследований С.И. Набоко и С.Ф. Главатских, проведенных в первые годы после завершения БТГИ на шлаковых конусах Северного и Южного прорывов. Этими исследователями были выявлены три типа метасоматического преобразования базальта фумарольным газом: (а) фторметасоматоз, протекающий при температурах 400–500 °С с образованием агрегатов, состоящих из флюорита, селлаита и ральстониита; (б) хлорметасоматоз (300–400 °С), приводящий к развитию по базальту высококремнистого (существенно опалового) агрегата с корками хлоридов и фторидов; (в) сульфатный метасоматоз (<300 °С) с развитием опала и корок гипса/ангидрита (Набоко, Главатских, 1983). Очевидно, апобазальтовые высококремнистые, опаловые и фторидные агрегаты, выявленные в наших образцах из приповерхностных зон активных фумарол, соответствуют этим типам изменений.

Отметим, что подобные метасоматические агрегаты, состоящие из фаз кремнезема с подчиненным количеством галогенидов и сульфатов, описаны и в активных высоко-

температурных (до 700 °С) фумаролах восстановительного типа на вулканах Усу в Японии (Africano, Bernard, 2000) и Сент-Августин на Аляске в США (Kodoski, Keskeinen, 1990; Getahun et al., 1996), а также в палеофумаролах вулкана Новарупта тоже на Аляске (Parike et al., 1991); первичные эффузивные породы в этих объектах представлены дацитами и андезитами.

Процесс развития таких метасоматитов можно рассматривать, пусть и с определенной условностью, как формирование своеобразных вторичных кварцитов, подобных хорошо известным высококремнистым породам сольфатарного происхождения. Последние широко развиты в областях современной андезито-базальтовой вулканической деятельности и образуются при воздействии на эффузивные породы сульфатных и сульфатно-хлоридных гидротерм с температурой до 100 °С. Главными минералами этих пород являются фазы кремнезема (кварц, кристобалит, тридимит, опал), в подчиненном количестве присутствуют сульфаты (гипс, ярозит, алунит), каолинит, гидроксиды Al и Fe, иногда самородная сера (Русинов, 1989; *Метасоматизм...*, 1998; Zimbelman et al., 2005; Ладыгин и др., 2014). На сложенных высокопроницаемым вулканическим шлаком конусах Толбачинского дола нет гидротерм как таковых, мала доля водяного пара и в фумарольном газе, однако атмосферные осадки, взаимодействующие с горячим газом, в приповерхностных условиях вполне могут участвовать в преобразовании породы.

ВЫВОДЫ

В фумарольных системах окислительного типа на вулкане Толбачик в температурном интервале от 800–850 до 450–500 °С происходит развитие по базальту специфических, не имеющих в других геологических формациях аналогов существенно силикатных газовых метасоматитов разного состава, среди которых нами выделены пять типов: (1) диопсид-эссенеитовые (>700–750 °С), (2) гаюин-диопсидовые (750–650 °С), (3) анортклезовые/Na-санидиновые (650–550 °С), (4) санидиновые (550–450 °С), (5) санидин-фторфлогопитовые/фторфлогопитовые (>450 °С). Последовательная смена газовых метасоматитов первых четырех типов определяется температурным градиентом в вертикальном разрезе фумаролы. Набор главных катионов металлов в метасоматических породообразующих силикатах меняется на фоне снижения температуры в таком порядке: Ca + Mg + Fe + Al → Na + Ca + Mg + Fe → Na + K → K. Это в целом отражает различия в степени летучести элементов в фумарольном газе: в наиболее высокотемпературных условиях (>650 °С) в породе концентрируются элементы с самыми низкими коэффициентами обогащения газовой фазы, а по мере охлаждения газа при его подъеме к дневной поверхности в кристаллические фазы начинают входить более летучие щелочные металлы – сначала Na, затем K. Появление фторфлогопитовых и санидин-фторфлогопитовых газовых метасоматитов выходит за рамки этой последовательности; их развитие связано, предположительно, с действием нескольких факторов, главный из которых – повышение концентраций фтора и хлора в вулканическом газе.

При температурах ниже 450–500 °С по базальту развиваются высококремнистые метасоматиты на основе фаз кремнезема (иногда с существенным количеством фторидов – флюорита, селлаита и ральстонита), на поверхности фумарольных полей сменяющиеся опаловыми корками.

С газово-метасоматическим процессом непосредственно связано формирование эсквационных инкрустаций в фумарольных камерах. Каждому типу газовых метасоматитов сопутствуют определенные минералогические типы инкрустаций, химический состав которых закономерно связан с составом сопряженных газовых метасоматитов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050 (минералогическое и петрологическое изучение материала, интерпретация химических данных, генетический анализ: М.О.Б. и И.В.П.). Данные по химическому составу минералов и РЭМ-изображения в отраженных электронах получены в Лаборатории

локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М.* Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990**. 344 с. Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 / под ред. Федотова С.А. М.: Наука, **1984**. 637 с.
- Боруцкий Б.Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 5. Минеральные виды и метастабильное минералообразование // Новые данные о минералах. **2010**. Вып. 45. С. 153–166.
- Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г.* Людвигит и юаньфуилит из фумарольных эксгалаций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 6. С. 67–87.
- Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Назарова М.А.* Минералы группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгалаций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. **2022**. Т. 151. № 3. С. 96–122.
- 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.
- Верегазова Л.П., Филатов С.К.* Опыт изучения вулканогенно-эксгалационной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 2. С. 3–17.
- Гинзбург И.В.* Об алумосиликатном пироксене – фассаите метасоматических и магматических горных пород // Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. **1972**. Вып. 21. С. 17–27.
- Давыдова В.О., Шербаков В.Д., Некрылов Н.А., Плечов П.Ю., Янаскурт В.О.* Сульфидная минерализация в пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитах вулкана Безымянный, Камчатка // Петрология. **2023**. Т. 31. № 3. С. 321–346.
- Коржинский Д.С.* Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья / Труды Института геологических наук. **1947**. Вып. 29. 170 с.
- Коржинский Д.С.* Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов / Магматизм и связь с ним полезных ископаемых: труды 2-го Всесоюзного петрографического совещания. **1960**. С. 21–30.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, **1969**. 114 с.
- Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Зубкова Н.В., Агаханов А.А., Турчкова А.Г., Карташов П.М., Сидоров Е.Г., Пуцаровский Д.Ю.* Новый твердый раствор со структурой граната: изоморфный ряд берцелиит-шеферит из фумарольных эксгалаций вулкана Толбачик, Камчатка // ЗРМО. **2020**. Т. 49. № 6. С. 69–84.
- Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Вигасина М.Ф., Агаханов А.А., Назарова М.А.* Новый изоморфный ряд вагнерит-арсеновагнерит // Доклады РАН. Науки о Земле. **2022**. Т. 507. №1. С. 56–60.
- Ладыгин В.М., Фролова Ю.В., Рычагов С.Н.* Преобразование эффузивных пород под действием кислотного выщелачивания поверхностными термальными водами (геотермальная система Баранского, о. Итуруп) // Вулканология и сейсмология. **2014**. № 1. С. 20–37.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шанарь В.Н.* Геохимические особенности эксгалаций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980**. 235 с.
- Метасоматизм и метасоматические горные породы / под ред. Жарикова В.А. и Русинова В.Л. М.: Научный мир, **1998**. 492 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, **1983**. 165 с.
- Русинов В.Л.* Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, **1989**. 213 с.
- Сандалов Ф.Д.* Простые оксиды из фумарол вулкана Толбачик (Камчатка): новые данные. Магистерская работа. М.: МГУ, **2020**. 78 с.
- Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Янаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г.* Касситерит из фумарольных эксгалаций 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., Янаскурт В.О., Агаханов А.А., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н.* Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высокотитанистые разновидности трипунита и касситерита из вознонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 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) // Вестник Московского университета. Сер. 4: Геология. **2021**. Т. 2. С. 87–96.
- 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.
- Сендеров Э.Э.* Процессы упорядочения каркасных силикатов. М.: Наука, **1990**. 205 с.
- Сокол Э.В., Калугин В.М., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В.* Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: изд-во СО РАН, **2005**. 251 с.

Филатов С.К., Вергасова Л.П. Процессы распада и гомогенизации двойных солей NaCl-KCl из инкrustаций фумарол по данным терморентгенографии // Вулканология и сейсмология. 2002. № 5. С. 25–31.

Цветков А.И. Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов / Труды Института геологических наук. 1951. Вып. 138. № 41. 108 с.

Чаплыгин И.В. Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый. Автореф. дисс. к. г.-м. н. М., ИГЕМ РАН, 2009. 24 с.

Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый, о. Итуруп, Курильские о-ва // Геохимия. 2000. № 5. С. 485–501.

Юргенсон Г.А., Сухарев Б.П. Условия локализации и минеральная зональность лазуритонесных тел Бадахшана // ЗВМО. 1984. Т. 113. № 4. С. 498–505.

Янсон С.Ю., Пономарева Н.И. Физико-химические условия формирования лазуритовых метасоматитов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 7. 2001. № 3. С. 68–71.

Basalt Alteration in High-Temperature Oxidizing-Type Fumaroles at the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). Part 2. Gas Metasomatites

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

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

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

*e-mail: aregon27@mail.ru

Five specific types of silicate apobasaltic gas metasomatites formed in the temperature range from 850–900 to 450–500 °C have been identified and characterized in oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia): (1) diopside-esseneite, (2) haüyne-diopside, (3) anorthoclase/Na-sanidine, (4) sanidine, and (5) fluorophlogopite/sanidine-fluorophlogopite metasomatites. Exhalation incrustations of certain mineral and chemical composition are related to each of these types. In the vertical section of the fumarole system from bottom to top, against the background of volcanic gas cooling, a sequential spatial change of the first four types of gas metasomatites occurs. Fluorophlogopite and sanidine-fluorophlogopite gas metasomatites have not a clear position in the vertical section of the fumarole system and presumably are formed under the action of a gas significantly enriched with Cl and F. Highly siliceous metasomatites, consisting mainly of silica phases, form instead of silicate rocks at temperatures below 450–500 °C.

Keywords: gas metasomatism, esseneite, haüyne, sanidine, fluorophlogopite, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

Africano F., Bernard A. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 2000. Vol. 97. P. 475–495.

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

Africano F., Bernard A., Korzhinsky M. High temperature volcanic gas geochemistry (major and minor elements) at Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuril arc, Russia. *Vulcanica.* 2003. Vol. 1. P. 87–94.

Aleksandrov S.M. Geochemistry of Skarn and Ore Formation in Dolomites. VSP (Utrecht, Tokyo), 1998. 300 p.

Balić-Zunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In: Nemeth K. (Ed.), *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology*, 2016. P. 267–322.

Bernard A., Le Guern F. Condensation of volatile elements in high temperature gases of Mt. St. Helens. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 1986. Vol. 28. P. 91–105.

Borutsky B.E. Essays on fundamental and genetic mineralogy: 5. Mineral species and metastable mineral formation. *New Data on Minerals.* 2010. Issue 45. P. 153–166 (in Russian).

Brown W.L., Parsons I. Alkali feldspars: ordering rates, phase transformations and behavior diagrams for igneous rocks. *Miner. Mag.* 1989. Vol. 53. P. 25–42.

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Ludwigite and yuanfuliite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Geol. Ore Deposits.* 2022. Vol. 64. N 8. P. 607–621.

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Nazarova M.A. Minerals of the langbeinite-group and vanthoffite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 3. P. 96–122 (in Russian).

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).

Chaplygin I.V. Ore mineralization of high-temperature fumaroles of Kudryavy Volcano (Iturup Island, Kurile Islands). PhD thesis, summary. Moscow, IGEM RAS, **2009**. 24 p. (in Russian).

Chaplygin I.V., Lavrushin V.Y., Dubinina E.O., Bychkova Y.V., Inguaggiato S., Yudovskaya M.A. Geochemistry of volcanic gas at the 2012–13 New Tolbachik eruption, Kamchatka. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2016**. Vol. 33. P. 186–193.

Churakov S.V., Tkachenko S.I., Korzhinsky M.A., Bocharnikov R.E., Shmulovich K.I. Evolution of composition of high-temperature fumarolic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands: the thermodynamic modeling. *Geochem. Int.* **2000**. Vol. 38(5). P. 436–451.

Davydova V.O., Shcherbakov V.D., Nekrylov N.A., Plechov P.Yu., Yapaskurt V.O. Sulfide mineralization in pyrometamorphosed upper crustal xenoliths, Bezymianny Volcano, Kamchatka. *Petrology*. **2023**. Vol. 31. N 3. P. 390–414.

Deer W.A., Howie R.A., Jussman J. Rock-forming Minerals. Framework Silicates: Feldspars. 2nd edition. London: Geological Society, **2001**. 972 p.

Einaudi M.T., Hedequist J.W., Inan E.E. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems from porphyry to epithermal environments. *Society of Economic Geologist, Special Publication*. N 10. **2003**. P. 285–313.

Faryad S.W. Metamorphic evolution of the Precambrian South Badakhshan block, based on mineral reactions in metapelites and metabasites associated with white schists from Sare Sang (western Hindu Kush, Afghanistan). *Precambrian Res.* **1999**. Vol. 98. N 3–4. P. 223–241.

Filatov S.K., Vergasova L.P. Dissociation and homogenization of double salines NaCl–KCl from fumarole deposits based on high-temperature X-ray diffraction data. *Volcanol. Seismol.* **2002**. Vol. 5. P. 25–31 (in Russian).

Ganino C., Libourel G., Bernard A. Fumarolic incrustations at Kudryavy volcano as a guideline for high-temperature (>850 °C) extinct hydrothermal systems. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2019**. Vol. 376. P. 75–85.

Getahun A., Reed M.H., Symonds R. Mount St. Augustine volcano fumarole wall rock alteration: mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1996**. Vol. 71. P. 71–107.

Ginzburg I.V. About aluminosilicate pyroxene – fassaite of metasomatic and igneous rocks. *Proc. Fersman Miner. Museum*. **1972**. Issue 21. P. 17–27 (in Russian).

Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanism. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 316–328.

Jakobsson S.P., Leonardsen E.S., Balić-Žunić T., Jonsson S.S. Encrustations from three recent volcanic eruptions in Iceland: the 1963–1967 Surtsey, the 1973 Eldfell and the 1991 Hekla eruptions. *Fjölrit Náttúrufræðistofnunar (Special Publication of the Icelandic Institute of Natural History)*. **2008**. Issue 52. 65 p.

Jurgenson G.A., Sukharev B.P. Localization conditions and mineral zonality of lapis lazuli bodies of Badakhshan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1984**. Vol. 113. N 4. P. 498–505 (in Russian).

Kamenetsky V.S., Belousov A., Sharygin V.V., Zhitova L.M., Ehrig K., Zelenski M.E., Chaplygin I., Yudovskaya M.A., Nesterenko P.N., Zakharov S.M. High-temperature gold-copper extraction with chloride flux in lava tubes of Tolbachik volcano (Kamchatka). *Terra Nova*. **2019**. Vol. 31. P. 511–517.

Kodosky L., Keskinen M. Fumarole distribution, morphology and encrustation mineralogy associated with the 1986 eruptive deposits of Mount St. Augustine, Alaska. *Bull. Volcanol.* **1990**. Vol. 52. P. 175–182.

Korzhinsky D.S. Bimetasomatic phlogopite and lapis lazuli deposits of the Archean of the Baikal Region. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1947**. Issue 29. 170 p. (in Russian).

Korzhinsky D.S. Acidity-alkalinity as the main factor of magmatic and post-magmatic processes. In: *Magmatism and the connection of minerals with it: Proc. 2nd Petrographic Meeting*. **1960**. P. 21–30 (in Russian)

Korzhinsky D.S. Theory of metasomatic zoning. Moscow: Nauka, **1969**. 114 p. (in Russian).

Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Bulgakov R.F., Shmulovich K.I. Condensate composition and native metals in sublimates of high-temperature gas streams of Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuriles. *Geochem. Int.* **1996**. Vol. 34. P. 1057–1064.

Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Kartashov P.M., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A new solid solution with garnet structure: the berzelite–schäferite isomorphous series from fumarole exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 49. N 6. P. 69–84 (in Russian).

Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Vigasina M.F., Agakhanov A.A., Nazarova M.A. A novel solid solution between wagnerite and arsenowagnerite. *Doklady Earth Sciences*. **2022**. Vol. 507. N 1. P. 900–903.

Ladygin V.M., Frolova Yu.V., Rychagov S.N. The alteration of effusive rocks due to acidic leaching by shallow thermal waters: The Baranskii geothermal system, Iturup Island. *J. Volc. Seismol.* **2014**. Vol. 8. N 1. P. 17–33.

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

Metasomatism and Metasomatic Rocks (eds. Zharikov V.A. and Rusinov V.L.). Moscow: Nauchnyi Mir, **1998**. 492 p. (in Russian)

Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-eruptive Metasomatism and Ore Genesis: the Great Tolbachik Fissure Eruption 1975–76 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983**. 165 p. (in Russian).

Óskarsson N. The chemistry of Icelandic lava incrustations and the latest stages of degassing. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1981**. Vol. 10. P. 93–111.

Papike J.J., Keith T.E.C., Spilde M.N., Galbreath K.C., Shearer C.K., Laul J.C. Geochemistry and mineralogy of fumarolic deposits, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska: Bulk chemical and mineralogical evolution of dacite-rich protolith. *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 1662–1673.

Pascal M.-L., Katona L., Fonteilles M., Verkaeren J. Relics of high-temperature clinopyroxene on the join Di-CaTs with up to 72 mol. % Ca(Al, Fe³⁺)AlSiO₆ in the scarns of Ciclova and Magureaua Vatei, Carpathians, Romania. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. N 3. P. 857–881.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Savelyev D.P., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Wulfite, K₃NaCu₄O₇(SO₄)₄, and parawulfite, K₂Na₃Cu₈O₄(SO₄)₈, two new minerals from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* **2014**. Vol. 52. N 4. P. 619–716.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Dravertite, CuMg(SO₄)₂, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. N 2. P. 323–330.

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., Polekhovskiy 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. Paper 498.

Pekov I.V., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Polekhovskiy Y.S., Göttlicher J., Chukanov N.V., Vigasina M.F., Krivovichev S.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Arsmirandite, Na₁₈Cu₁₂Fe³⁺O₈(AsO₄)₈Cl₅, and lehmannite, Na₁₈Cu₁₂TiO₈(AsO₄)₈FCl₅, new mineral species from fumarole exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020a**. Vol. 149. N 3. P. 1–17.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Rhabdoborite-(V), rhabdoborite-(Mo) and rhabdoborite-(W): a new group of borate minerals with the general formula Mg₁₂M_{1–2}O₆[(BO₃)_{6–x}(PO₄)_xF_{2–x}] (M = V³⁺, Mo⁶⁺ or W⁶⁺ and x < 1). *Phys. Chem. Miner.* **2020b**. Vol. 47. N 10. Paper 44.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Ksenofontov D.A., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. XV. Calciojohillerite, NaCaMgMg₂(AsO₄)₃, a member of the alluaudite group. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. N 2. P. 215–223.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. XVII. Paraberzeliite, NaCaCaMg₂(AsO₄)₃, an alluaudite-group member dimorphous with berzeliite. *Miner. Mag.* **2022a**. Vol. 86 (1). P. 103–111.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Agakhanov A.A., Ksenofontov D.A., Turchkova A.G., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A natural vanadate–arsenate isomorphous series with jeffbenite-type structure: new fumarolic minerals udinaite, NaMg₄(VO₄)₃, and arsenudinaite, NaMg₄(AsO₄)₃. *Minerals*. **2022b**. Vol. 12. N 7. DOI: 10.3390/min12070850

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Krz̄at̄ala A., Belakovskiy D.I., Galuskina, I.O., Galuskina E.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu. Pliniusite, Ca₅(VO₄)₃F, a new apatite-group mineral and the novel natural ternary solid-solution system pliniusite–svabite–fluorapatite. *Amer. Miner.* **2022c**. Vol. 107. N 8. P. 1626–1634.

Renggli C.J., Klemme S. Experimental constraints on metal transport in fumarolic gases. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2020**. Vol. 400.

<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.106929>

Rusinov V.L. Metasomatic processes in volcanic strata. Moscow: Nauka, **1989**. 213 p. (in Russian)

Sandalov F.D. Simple oxides from the fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka): new data. Master's thesis. Moscow: MSU, **2020**. 78 p. (in Russian).

Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Khanin D.A., Sidorov E.G. Cassiterite from fumarole 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., 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. *Geol. Ore Deposits*. **2021a**. Vol. 63. N 7. P. 682–695.

Sandalov F.D., Shchepalkina 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). *Moscow University Geol. Bul.* **2021b**. Vol. 76. N 3. P. 87–96.

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).

Senderov E.E. Processes of Ordering in Tectosilicates. Moscow: Nauka, **1990**. 205 p. (in Russian).

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine-filatovite solid-solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Phys. Chem. Miner.* **2020a**. Vol. 47. N 1. P. 1–15.

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

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

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G. Alkali sulfates with aphtitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. A new mineral, natroaphtitalite, and new data on belomarinaitite. *Canad. Miner.* **2020d**. Vol. 58. N 2. P. 167–181.

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Alkali sulfates with aphtitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Solid solutions and exsolutions. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 713–727.

Smyth J.R. Experimental study on the polymorphism of enstatite. *Amer. Miner.* **1974**. Vol. 59. P. 345–352.

Sokol E.V., Kalugin V.M., Maksimova N.V., Nigmatulina E.N., Sharygin V.V. Pyrogenic metamorphism. Novosibirsk: SB RAS, **2005**. 251 p. (in Russian).

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

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

Symonds R.B., Rose W.I., Reed M.H., Lichte F.E., Finnegan D.L. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1987**. Vol. 51. P. 2083–2101.

Symonds R.B., Reed M.H., Rose W.I. Origin, speciation, and fluxes of trace-element gases at Augustine volcano, Alaska: Insights into magma degassing and fumarolic processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1992**. Vol. 56. P. 633–657.

Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Amer. J. Sci.* **1993**. Vol. 293. P. 758–864.

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

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

Tsvetkov A.I. Isomorphic substitutions in the group of alkali-free pyroxenes. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1951**. Iss.138. N 41. 108 p. (in Russian).

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

Yanson S.Yu., Ponomareva N.I. Physico-chemical conditions of formation of lapis lazuli metasomatites. *Bull. Saint Petersburg University*. **2001**. N 3. P. 68–71 (in Russian).

Yurgenson G.A., Sukharev B.P. Localization conditions and mineral zonality of lapis lazuli bodies of Badakhshan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1984**. Vol. 113. N 4. P. 498–505 (in Russian).

Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovskiy D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**. Vol. 23. P. 475–481.

Zelenski M.E., Fisher T.P., De Moor J.M., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia. *Chem. Geol.* **2013**. Vol. 357. P. 95–116.

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2014**. Vol. 285. P. 136–149.

Zimbelman D.R., Rye R.O., Breit G.N. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chem. Geol.* **2005**. Vol. 215. P. 37–60.

Zoller W.H., Gladney E.S., Duce R.A. Atmospheric concentrations and source of trace metals at the South pole. *Science*. **1974**. Vol. 183. P. 198–200.