

Приложение
к «Программе государственной итоговой аттестации
в форме защиты выпускной квалификационной работы
по направлению 05.03.01 «Геология»
по основной образовательной программе
СВ.5018 «Геология»
уровень образования бакалавриат»,
утверждённой приказом первого проректора
по учебной работе
от 28.10.2021 № 10330/1

Санкт-Петербургский государственный университет

БАЙКИНА Анна Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

***Изучение морфологии и состава вулканических шлаков из фумаролы
«Ядовитая» (вулкан Толбачик, Камчатка)***

Уровень образования: бакалавриат
Направление *05.03.01 «Геология»*
Основная образовательная программа *СВ.5018 «Геология»*

Научные руководители:
профессор кафедры Кристаллографии СПбГУ,
д. г.-м. н., Сийдра О.И.
аспирант кафедры кристаллографии СПбГУ,
Борисов А.С.

Рецензент:
Доцент кафедры неорганической химии МГУ,
к.х.н., Чаркин Д.О.

Санкт-Петербург

2022

Оглавление	
Введение	3
Глава 1. Современный базальтовый вулканизм на полуострове Камчатка.....	5
Глава 2. Ключевская группа вулканов. Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ) 1975-1976 гг. и Толбачинское трещинное извержение (ТТИ) 2012-2013 гг.....	8
Глава 3. Активные фумаролы на шлаковых конусах вулкана Толбачик.....	13
3.1 Активные фумаролы на шлаковых конусах вулкана Толбачик.....	13
3.2 Минеральное разнообразие на фумаролах Второго шлакового конуса.....	14
Глава 4. Минералогия базальтовых шлаков на вулканах Ключевской группы – литературный обзор	17
Глава 5. Структура, морфология и процессы образования вулканических шлаков	23
Глава 6. Вулканический шлак как субстрат для кристаллизации эксгальционных минералов	27
Глава 7. Методы исследования	28
Глава 8. Материал для исследования.....	30
Глава 9. Общие сведения о фумароле Ядовитая на втором шлаковом конусе	33
Глава 10. Результаты	34
10.1 Результаты химического анализа.....	34
10.2 Результаты рентгеноспектрального микроанализа	43
10.3 Результаты рентгенофазового анализа	57
10.4 Результаты рентгеновской томографии	61
Заключение.....	63
Список использованной литературы:	64

Введение

Работа посвящена комплексному изучению морфологии и состава вулканических шлаков из фумаролы «Ядовитая» на Втором шлаковом конусе Большого трещинного Толбачинского извержения с целью понимания необычайно богатого минерального разнообразия.

Актуальность работы обусловлена тем, что изучение процессов, происходящих во время и после извержений, является необходимым для понимания процессов вулканизма. Вулканические извержения изучались человечеством с античных времен. Технический прогресс и появление новых методов исследования, вкупе с большим количеством накопленной информации, могут привести к новым научным выводам. Продукты извержений дают информацию о физико-химических параметрах расплава, о процессах внутри магматического очага и внутри самого вулкана. Изучение внутреннего строения и пористости вулканических бомб и шлаков в данной работе проводится методом рентгеновской компьютерной микротомографии. Таким образом, поры могут быть проанализированы трёхмерно и отображены в 3D, что позволяет исследовать дегазацию и фрагментацию. Состав вулканических шлаков фумаролы «Ядовитая» отличается впечатляющим разнообразием в зависимости от глубины (зоны) отбора. Фумаролы Второго шлакового конуса на вулкане Толбачик на сегодняшний день являются рекордсменами на Земле по количеству впервые описанных здесь минералов. Общее же количество достоверно установленных здесь минералов приближается к 500. Существует огромное число работ, описывающих редкие и новые фумарольные минеральные виды, велико и число опубликованных исследований в области геохимии и петрологии базальтовых шлаков. В настоящей же работе мной сделана попытка рассмотреть не только такие «крайние» области минералогии базальтового вулканизма, т.е. с одной стороны очень редких и новых минералов, а с другой основных породообразующих минералов, но посмотреть и установить, какие из более часто встречающихся эксгаляционных минералов образуются в фумароле Ядовитая в зависимости от глубины и температуры. В задачи работы входило определение фазового и химического составов вулканических шлаков, отобранных на разной глубине. Также сделана попытка рассмотреть базальтовый шлак, как субстрат для кристаллизации фумарольных минералов. В конечном счёте мои исследования должны привести к выявлению определяющих факторов, способствующих необычному минеральному разнообразию на шлаковых конусах вулкана Толбачик.

Материал для исследования был предоставлен научным руководителем и отобран в процессе экспедиции 2019 года. Помимо этого, часть материала была отобрана мной лично во время экспедиции на вулкан Толбачик в сентябре 2021 года.

Работа выполнялась на Кафедре кристаллографии СПбГУ.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект № 19-05-00413).

Автор глубоко признателен научным руководителям – Сийдре Олегу Иоханнесовичу и Борисову Артёму Сергеевичу. Кроме этого, выражает благодарность сотрудникам ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Кулькову Александру Михайловичу за проведение исследований методом компьютерной микротомографии.

Глава 1. Современный базальтовый вулканизм на полуострове Камчатка

Полуостров Камчатка расположен на северо-западном побережье Тихого океана. Его геодинамическая обстановка тесно связана с субдукцией Тихоокеанской плиты под Евразийскую. Камчатка в совокупности с Курильскими островами образуют энциалическую островодужную систему (Khanchuk & Grebennikov, 2021). Полуостров тектонически неоднороден, его фундамент состоит из последовательно аккрецировавших Ачай-вайам-Валагинского (50 млн. лет) (Bindeman et al., 2002) и Кроноцкого (6-10 млн. лет) (Tsukanov et al., 2014) террейнов.

Протяжённость Курило-Камчатской островной дуги около 1900 км. Она представляет собой вулканический пояс: здесь насчитывается 29 действующих и более 200 потухших вулканов (*Active Volcanoes of Kamchatka*, 1991). Вулканизм обусловлен субдукцией океанической коры Тихого океана возраста 90-120 млн. лет со скоростью 7.5-8 см/год на данном участке (Добрецов и др., 2012).

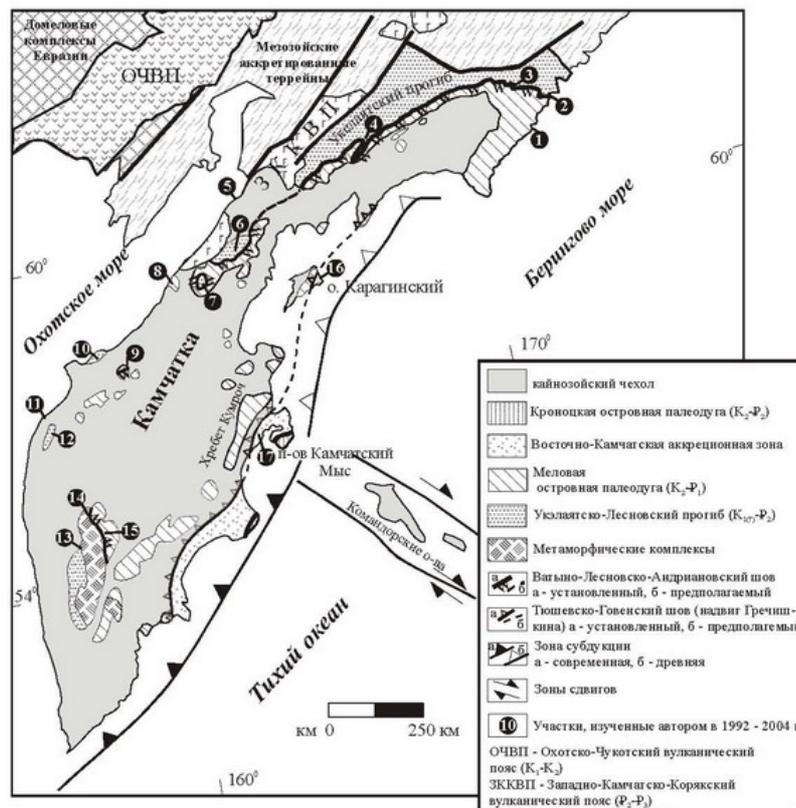


Рисунок 1. Схема тектонического строения Камчатки (Шапиро, Соловьев, 2009)

Территория Камчатского полуострова разделяется на два сегмента с различной геологической эволюцией. Граница проходит вдоль зоны поперечных дислокаций на

широте Петропавловск-Малка (Khanchuk & Grebennikov, 2021). Центральная и северная Камчатка разделяется на две субмеридиональные зоны, проходящие параллельно срединно-Камчатскому грабену: Восточно-Камчатский вулканический пояс, включающий Центрально-Камчатскую депрессию, и вулканическая зона Срединного хребта (Naumov et al., 2020).

В вулканическом поясе Срединного хребта присутствует один активный вулкан – Ичинская сопка. Остальные вулканы считаются потухшими. Здесь также выделяется два этапа магматизма: поздне-плиоцен-голоценовый и ранне-олигоцен-миоцен-ранне-плиоценовый. В вулканитах выделяются комплексы щелочных и известково-щелочных базальтов, андезитов, дацитов (Khanchuk & Grebennikov, 2021).

Восточно-Камчатский вулканический пояс является постаккреционной структурой. В данной зоне расположены многочисленные стратовулканы, включая Шипунский и Кроноцкий. Позднекайнозойский вулканизм здесь происходил в две стадии: ранне-поздне-миоцен-плиоценовую и поздне-плейстоцен-голоценовую. К ранней стадии относятся потоки щелочных и субщелочных базальтов, а также адацитов (Avdeiko et al., 2015). Поздняя стадия представлена чередованием базальтов-андезитов и дацит-риолитов известково-щелочной серии (Khanchuk & Grebennikov, 2021). Вулканиты ранней стадии не характерны для образований островной дуги и имеют внутриплитные геохимические характеристики (Волынец и др., 1990). Их происхождение связывают с поперечными субширотными сбросо-сдвигами, являющимися магмоподводящими каналами (Бахтеев и др., 1995).

К зоне Центрально-Камчатской депрессии относятся вулканы Харчинской и Ключевской групп, Шивелуч, Хайлюля и Начикинский вулканы. Здесь также было две стадии магматизма: поздне-средне-плейстоцен-голоценовая и ранне-поздне-миоцен-ранне-плейстоценовая. К ранней стадии относятся андезитовые и адацитовые лавы Начикинского вулкана и вулкана Хайлюля (Potnyagin et al., 2015).

Малково-Петропавловская зона (МПЗ) относится к Восточно-Камчатскому вулканическому поясу. Здесь находятся вулканы Корякский, Авачинский, Козельский, Вилючинский. Стратовулканы МПЗ начали формироваться в позднем плейстоцене (Апрелков и Борзинкова, 1963). Характер вулканизма в данной зоне – шлаковый базальтово-андезитового состава (Bergal-Kuvikas et al., 2022).

Южная Камчатка, как было написано выше, отделена от перечисленных зон МПЗ. Здесь выявлено три этапа магматизма. Ранняя стадия представлена андезитовыми комплексами олигоцен-миоценового возраста. Породы следующей стадии представлены базальтами, андезитами, риолитами поздне-миоцен-плиоценового возраста. В поздний этап

образовались многочисленные шлаковые конусы, сложенные слабощелочными базальтами, андезитами, дацитами. В этой зоне находятся такие активные вулканы как Горелый и Мутновский (Bergal-Kuvikas et al., 2022).

Глава 2. Ключевская группа вулканов. Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ) 1975-1976 гг. и Толбачинское трещинное извержение (ТТИ) 2012-2013 гг.

Ключевская группа вулканов расположена в Центрально-Камчатской депрессии, на стыке Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг. Данная группа – одна из наиболее активных и разнообразных на Земле. К Ключевской группе относятся 13 вулканов, из которых активны – Безымянный, Ключевской, Ушковский, Плоский Толбачик. К потухшим вулканам данной группы относятся: Камень, Крестовский, Средний, Острый Толбачик, Острая Зими́на, Овальная Зими́на, Горный Зуб, Большая Удина, Малая Удина. В этой группе вулканов представлены как трещинные извержения гавайского типа, так и эксплозивные андезитовые извержения пелейского типа, что говорит о неоднородной структуре данной территории (Добрецов и др., 2012).

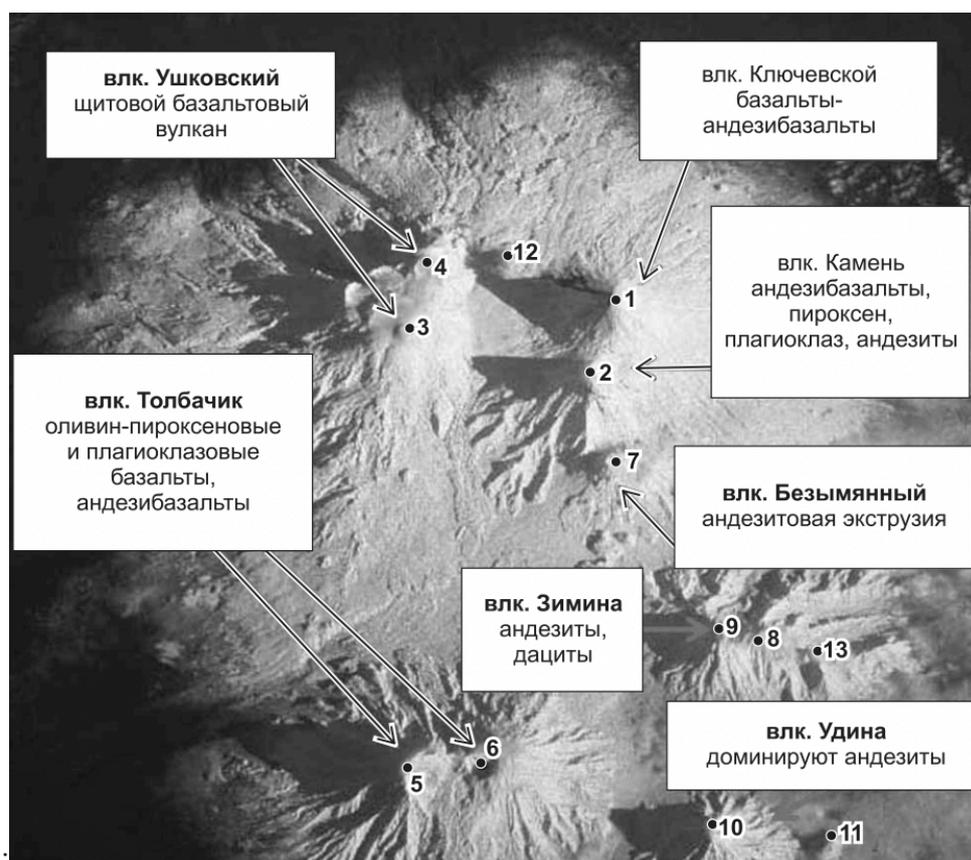


Рисунок 2. Ключевская группа вулканов (Добрецов и др., 2012)

1 – Ключевской, 2 – Камень, 3 – Ушковский, 4 – Крестовский, 5 – Острый Толбачик, 6 – Плоский Толбачик, 7 – Безымянный, 8 – Острая Зими́на, 9 – Овальная Зими́на, 10 – Большая Удина, 11 – Малая Удина, 12 – Средний, 13 – Горный Зуб.

Стратовулканы Ключевской группы были сформированы 40-60 тыс. лет назад (Брайцева и др., 1994). Основные стадии развития данной области следующие: ареальная вулканическая деятельность, образование щитовых вулканов, вулканизм трещинного типа. Выделяется две формации вулканитов: базальт-андезибазальтовая и андезитовая. К ранней стадии относятся высокомагнезиальные базальты с оливином, хромпикотитом и титаномагнетитом (Флеров и др., 2017). Ко второй стадии же – базальты, андезиты, дациты (Федотов и др., 2010). При этом высокомагнезиальные базальты размещаются по периферийным частям осевой линии данной области, андезиты – в средней её части (Федотов и др., 2010). В целом же, область вулканитов, включая лавовые потоки и шлаковые конуса Ключевской группы вулканов занимает площадь эллипса размерами 100×55 км (Федотов и др., 2010).

Вопрос о мантийных источниках вулканов данной группы остаётся открытым. Считается, что Ключевская группа вулканов имеет общий магматический очаг базальтового состава. Однако у каждого вулкана имеется дополнительный питающий источник, что объясняет различный состав вулканитов (Пийп, 1956).

Вулканический комплекс Толбачик занимает особое место в глобальной вулканологии. В вулканический массив Толбачик входят слившиеся основаниями стратовулканы – Острый и Плоский Толбачик, которые расположены на пьедестале древнего щитового вулкана. Острый Толбачик является потухшим стратовулканом с разрушенной вершиной. Плоский Толбачик – стратовулкан гавайского типа, вершина которого срезана двумя вложенными друг в друга кальдерами гавайского типа. Он более молодой, чем Острый. На юго-восток от Плоского Толбачика простираются зоны шлаковых конусов (Большое трещинное Толбачинское извержение. М.: Наука, 1984. 683 с.).

Острый Толбачик представляет собой поднятие высотой 3672.4 м. На вершине Плоского Толбачика находится кальдера гавайского типа с диаметром около 3 км. На западной части вершины располагается меньшая кальдера с диаметром 1.8 км. и глубиной 450 м., внутри которой есть кальдера меньшего диаметра. Происхождение большой кальдеры до сих пор спорно. Некоторые авторы предполагают, что она сформировалась в результате проседания (Piip, 1954; Dvigalo et al., 1984). Другие предполагают взрывное происхождение (Ermakov and Vazheevskaya, 1973). Согласно третьей гипотезе, формирование кальдеры сопровождалось падением поворотного блока с вершины древнего щитового вулкана диаметром 22 км (Ponomareva et al., 2006).

Южная зона шлаковых конусов вулкана Плоский Толбачик представляет собой в рельефе пологий увал, свод которого тянется от вершинной кальдеры Плоского Толбачика на юго-запад на расстояние 45 км, понижаясь с высоты 3000 м до 100 м над уровнем моря.

Эта зона называется Толбачинский Дол. Вдоль свода зоны шлаковых конусов располагаются многочисленные трещины и цепочки моногенных шлаковых конусов. Южная зона шлаковых конусов образовалась в начале голоцена, и толща её отложений представляет собой напластование слоёв базальтовой лавы и пирокластического материала с погребенными в них шлаковыми конусами. По склонам Толбачинского свода и вдоль его подножия располагаются поля волнистых лав. Объём голоценовых базальтовых пород в этой зоне достигает 100 км³ (Большое трещинное Толбачинское извержение. М.: Наука, 1984. 683 с.).

Толбачинский Дол активен в течение всего голоцена. Выделяется два этапа магматизма. Ранний этап происходил в интервале 10-2 тыс. лет назад (Брайцева и др., 1984). В течение этого времени преобладали излияния субщелочных глинозёмистых базальтов с низким коэффициентом эксплозивности (до 12%) (Кугаенко и др., 2013). Второй этап вулканизма (2 тыс. лет назад – настоящее время) имеет ряд отличий: приуроченность вулканических проявлений к узкой осевой полосе Толбачинского Дола и контрастность состава поступающей на поверхность магмы. Выделяются магнезиальные базальты умеренной щелочности, субщелочные глинозёмистые базальты и их промежуточные разновидности. На этом этапе коэффициент эксплозивности возрос до 30–70%, и в центральной части Толбачинского Дола начали формироваться шлаковые конусы высотой до 300 м. (Кугаенко и др., 2018).

Толбачик известен массивным извержением 1975-1976 гг, которое называется Большое трещинное Толбачинское извержение. Благодаря геофизическим методам, оно было предсказано за неделю до начала, вследствие чего широко наблюдалась группой учёных (Churikova et al., 2015).

Извержение происходило с июля 1975 по декабрь 1976 гг. в центральной части Толбачинского Дола. БТТИ выделяется редким разнообразием явлений среди описанных больших трещинных извержений и считается крупнейшим базальтовым извержением в Курило-Камчатском вулканическом поясе. Большое трещинное Толбачинское извержение представлено Северным и Южным прорывами, расстояние между которыми около 10 км. Основными элементами Северного прорыва являются цепочка из трёх шлаковых конусов высотой до 330 м, лавовые потоки площадью около 9 км² и обширное пеплошлаковое поле. Линия жерл извержения протянулась на 28 км от вершины Плоского Толбачика вдоль южной зоны шлаковых конусов. Рои землетрясений, свидетельствовавшие о скрытом внедрении базальтовых даек, распространились ещё на 20 км далее, до конца южной зоны конусов (Большое трещинное Толбачинское извержение. М.: Наука, 1984. 683 с.).

БТТИ изучается до настоящего времени. Исследования подтверждают существование малоглубинных магматических резервуаров (Кугаенко и др., 2011). Конфигурация подводящих каналов допускает возможность поступления магмы к поверхности из различных источников, с чем, вероятно, связано изменение состава изверженных базальтов. Согласно сейсмологическим данным, источник первых высокомагнезиальных базальтов БТТИ находился под Толбачинской зоной шлаковых конусов на глубине 15-18 км и более. По результатам геофизических работ западнее конусов северного прорыва БТТИ на глубине 2-3 км была обнаружена локальная неоднородность с пониженными вязкоупругими параметрами и повышенной электропроводностью. Эта область может интерпретироваться как периферический магматический очаг. Второй малоглубинный очаг был выявлен под областью северного прорыва на границе кристаллического фундамента на глубине 7-8 км. (Кугаенко и др., 2011).

Следующая вулканическая активность была зарегистрирована 27 ноября 2012 года на южном склоне Плоского Толбачика. Данное извержение названо Толбачинское трещинное извержение (ТТИ) им. 50-летия ИВиС ДВО РАН. Оно длилось более 250 дней, и так же было гавайского типа. Были извержены субщелочные калиевые трахиандезибазальты (Волынец и др., 2013). Согласно анализу нормированного распределения несовместимых элементов источник этих пород наиболее близок к умереннокалиевым и не был контаминирован коровым веществом (Хубуная, Гонтовая, 2018).

ТТИ во многом схоже с БТТИ, но имеет и отличительные особенности. Трещинная зона ТТИ образовалась практически мгновенно. Помимо этого, характер извержения 2012-2013 гг. преимущественно эффузивный. Образовались лишь множество мелких шлаковых конусов высотой до 15 м и группа конусов Набоко до 123 м (Двигало и др., 2014).

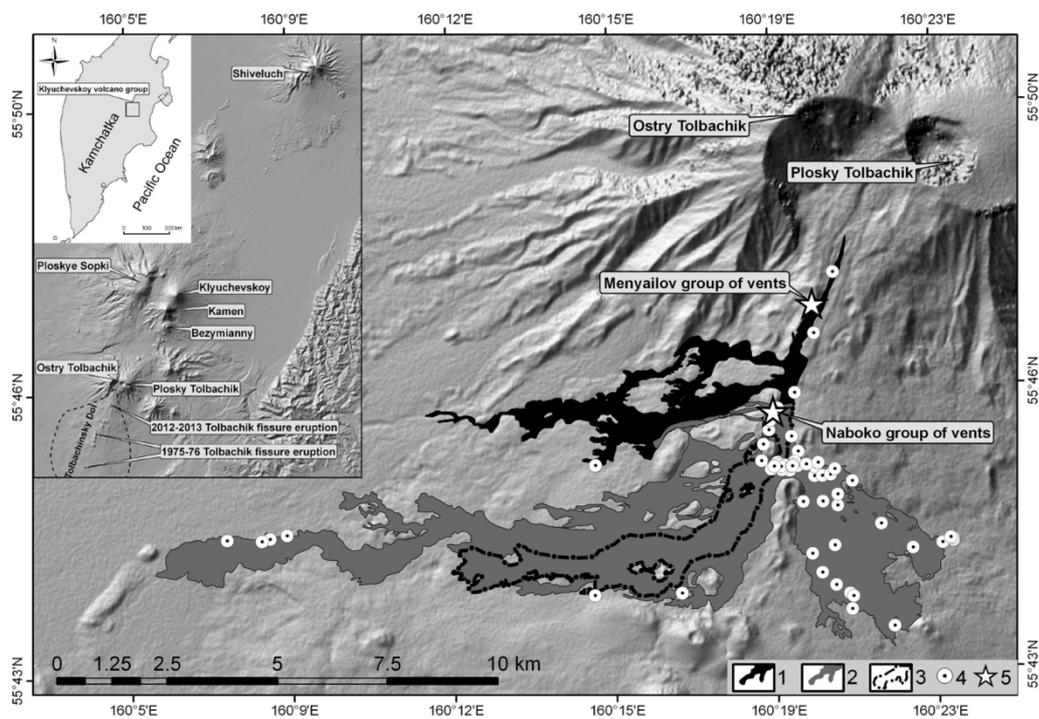


Рисунок 3. Схема распространения лавовых потоков Толбачинского трещинного извержения 2012-2013 гг. (Volynets et al., 2015)

Глава 3. Активные фумаролы на шлаковых конусах вулкана Толбачик.

Впечатляющая фумарольная активность отмечена на Первом и Втором шлаковых конусах БТТИ, образовавшимися во время извержения 1975-1976 гг.

Одним из наиболее знаменательных объектов является Второй шлаковый конус. Юго-западная часть конуса вынесена лавовыми потоками (Большое..., 1984). Данную структуру слагают магнезиальные базальты умеренной щёлочности. Фумаролы расположены на юго-восточной вершине конуса.

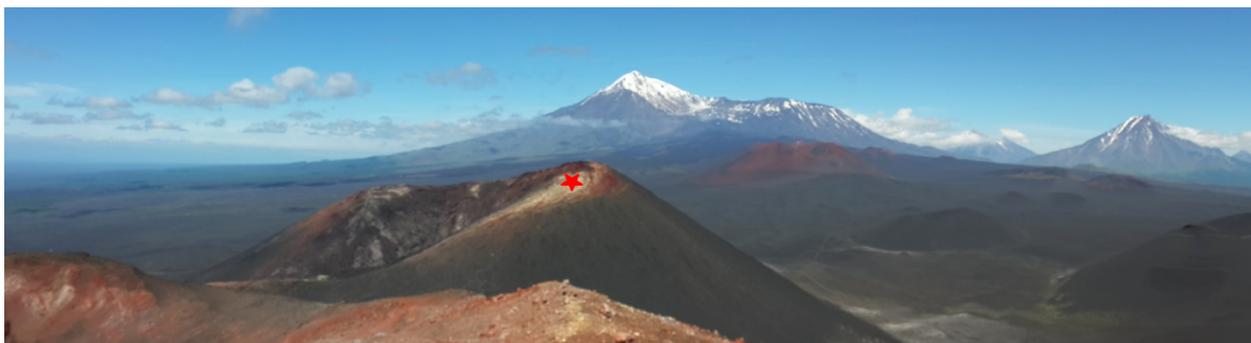


Рисунок 4. Второй шлаковый конус БТТИ

Фумарольная активность приурочена к области питающей трещины меридионального простирания, вдоль которой образовались шлаковые конуса. Горячие вулканические газы просачиваются через зоны трещиноватости, а на поверхности попадают в полости, образованные на Первом и Вторых конусах, где происходит дальнейшее интенсивное образование эксгальционных минералов.

3.1 Активные фумаролы на шлаковых конусах вулкана Толбачик

Фумаролы делятся на долго- и короткоживущие, что обосновано изменяющейся сейсмической и вулканической обстановками региона (Трухин, Шувалов, 1984).

Среди минералообразующих условий фумарол выделяются восстановительные и окислительные. Газ для восстановительных обстановок имеет глубинную вулканогенную природу. В окислительной среде вулканический газ смешивается с нагретым атмосферным воздухом ещё до начала минералообразования (Пеков и др., 2020). Следует ожидать отличие минеральной ассоциации восстановительных и окислительных обстановок. Например, минералы серы в восстановительных обстановках представлены сульфидами, в окислительных – сульфатами. Фумаролы Толбачика относятся к окислительным. Состав вулканических газов в первые годы после БТТИ включал H_2O , O , HCl , HF , CO_2 (Меняйлов и др., 1980). В настоящее время содержание кислотных компонентов не превышает 0.1 об. % (Zelenski et al, 2011). Согласно экспериментальным данным, металлы в фумаролах

Толбачика транспортируются в виде хлоридных или оксохлоридных комплексов. С.К. Филатовым предложена модель транспорта в виде оксоцентрированных комплексов. Весьма вероятной представляется важная роль воды при транспорте, так как этот компонент является преобладающим в газах. Си транспортируется вместе с К и Na в газовой фазе, формируя медное оруденение в зоне конусных кратеров (Naboko and Glavatskikh, 1983; Vergasova et al., 2007).

На Первом конусе фумарольная деятельность известна на северном и юго-восточном внутренних склонах конуса, вблизи кромки кратера. Здесь выделяются четыре долгоживущие высокотемпературные зоны фумарольной активности. Наиболее высокая близповерхностная температура составляла 630°C (Меняйлов и др., 1980). Отложения Первого шлакового конуса имеют повышенное содержание глинозёма. Они представлены на восточном внешнем склоне. Их происхождение связывают с метасоматическим преобразованием пирокластического материала (Вергасова и др., 2007).

Фумарольная деятельность на Втором шлаковом конусе – уникальна благодаря высоким температурам, атмосферному давлению, газовому транспорту веществ (Пеков и др., 2020). Фумаролы приурочены к трещине, простирающейся вдоль поверхности конуса на север, и находятся в пределах 100 м друг от друга. В работах Меняйлов и др. (1980) и Вергасова, Филатов (2016) были описаны фумаролы «Ядовитая», «Медная», «Новая», «Золотая», «Арсенатная», «Меланоталлитовая», а также фумаролы микрограбена, концентрических и продольных трещин.

К наиболее активным и долгоживущим относятся фумаролы «Арсенатная» и «Ядовитая». Фумарола «Ядовитая» представляет полость, на стенках которой находятся различные эксгалаты. Строение фумаролы зональное, что видно по контрастным цветам преобладающих образующихся минералов. Температура в глубине полости постепенно падает и сейчас достигает отметки в 350°C (Сандалов и др., 2020). Фумарола «Арсенатная» расположена в 20 м к востоку от «Ядовитой», достигает 15 м в длину и 4 м в глубину. Она является одной и наиболее горячих, температура на глубине достигает 490°C (Сандалов и др., 2020). Здесь также проявлена вертикальная зональность в распределении минералов, что обосновано разной температурой их кристаллизации.

3.2 Минеральное разнообразие на фумаролах Второго шлакового конуса

Уникальная природа и физико-химические условия фумарол Второго шлакового конуса реализуют поражающее воображение минеральное разнообразие. На небольшом

участке за последние 10 лет было идентифицировано более 350 эксгальционных минералов, принадлежащих к 12 химическим классам (сульфаты, арсенаты, ванадаты, хлориды, селениты, оксиды, молибдаты, бораты, силикаты и др.), 123 из которых были новыми (Пеков и др., 2020). Эксгальционные минералы кристаллизуются в широком температурном интервале, от 750 до 50°C. Около 50 минералов являются продуктами выветривания, возникшими в приповерхностных участках при температурах ниже 50°C. Большинство минералов относятся к солям сильных кислот – хлориды и оксохлориды, сульфаты и оксосульфаты (Вергасова, Филатов, 2016). Выявлена широкая ассоциация минералов меди (Вергасова, Филатов, 2012). Практически все минералы, открытые на fumarолах Толбачика встречаются исключительно в эксгальционных обстановках.

Минералы здесь характеризуются химическим разнообразием. Установлено, что на фоне преобладания литофильных компонентов (K, Na, Mg, Ca, Al, Si, Rb, Cs, P, V, S, O, F, Cl) значительная роль в минералообразующих процессах принадлежит таким халькофильным элементам, как S, Cu, Zn, Pb, As, Se, Au, Bi, Te. Из сидерофильных компонентов встречаются Fe и Mo. Максимально высокое содержание рудных элементов отмечается для меди, свинца и цинка (Вергасова, Филатов, 2012).

Оруденение сопровождалось As, V, Se, Bi, Te, Au минерализациями. Рудообразующий процесс происходил со значительным привносом щелочных компонентов Na и K. Практически на всех участках приповерхностное медное рудопроявление сопровождается фторметасоматическим изменением пород. Отмечалось местами также интенсивное преобразование изверженных пород под воздействием fumarольных газов, которое характеризуется полным выносом петрогенных компонентов, кроме кремния (в результате сернокислотного выщелачивания), или формированием метасоматически измененных пород с алюминиевой специализацией, имеющих широкое распространение в пределах Первого конуса СП БТТИ (Вергасова и др., 2007).

Известно, что по мере выхода флюида на поверхность, в нём уменьшается концентрация меди. Флюид избирательно выносит из базальтов Zn и Pb. В эксгальтах концентрируется медь, цинк также наследуется минералами, а свинец преимущественно рассеивается в атмосфере (Шак и др., 2010).

Отложения fumarол представлены разноцветными мелкокристаллическими корками, состоящими преимущественно из удлинённых, игольчатых или скелетных кристаллов. Так как fumarолы имеют вертикальную зональность, их минеральный состав резко меняется по мере углубления. В составе fumarолы «Ядовитая» выделяются минералы: толбачит, меланоталлит, ленинградит, ламмерит, гематит, эвхлорин, камчаткит, ключевскит, англезит, тенорит. В виде мелких обособлений были обнаружены копарсит и

ламмерит, беллоит (Вергасова, Филатов, 2016). А также были зафиксированы единичные зёрна муассanita (Вергасова, Кирсанова, 2000). На фумароле «Медная» идентифицируется осветлённая зона, состоящая из кристаллов безводных сульфатов группы афтиталита. Помимо упомянутых выше минералов, на фумароле «Медная» также обнаружены пийпит, халькокианит, долерофанит, атласовит (Вергасова, Филатов, 2016). Стоит отметить находки самородного золота на фумароле «Золотая», которая сейчас неактивна (Вергасова, Филатов, 2016). Наиболее распространёнными минералами фумаролы «Арсенатной» являются силикаты и арсенаты. В их числе группы алюодита, представленная йохиллеритом, брадачекитом, никенихитом, а также присутствуют ламмерит, свабит, тилазит и берцелиит. Также здесь встречаются эвхлорин, лангбейнит, тенорит, сильвин, галит, ангидрит. В зоне активного фторметаморфического замещения пород на поверхностных участках выделяется минерал ральстонит. Для других фтористых минералов кристаллическая форма нехарактерна.

Глава 4. Минералогия базальтовых шлаков на вулканах Ключевской группы – литературный обзор.

В настоящее время базальты преимущественно классифицируются по геодинамическим обстановкам, в которых они образовались (Pearce, Cann, 1971). Согласно данной классификации, по геохимическим признакам выделяются океанические (N-MORB, E-MORB, T-MORB) островодужные (к ним часто включают базальты активных окраин) и внутриплитные базальты, а также базальты задуговых морских бассейнов. По петрохимическим критериям выделяют толеитовые и известково-щелочные тренды эволюции базальтовых расплавов. Толеитовые базальты – низкокальциевые, что характерно для малых глубин образования. Известково-щелочные базальты бедны щелочами, однако имеют повышенные содержания глинозёма. Для них характерно высокое содержание водного флюида (Мартынов, 1999).

Территория Камчатского полуострова объединяет условия островной дуги и активной континентальной окраины (Peregulov et al., 2006). Различные геодинамические условия, реализуемые в зонах субдукции обеспечивают вариативность магматических пород. На эволюцию базальтовых магм влияют следующие факторы: мантийный источник, коровые процессы, процессы субдукции и рифтогенеза. Островодужные расплавы считаются обводнёнными и более окисленными. При высокой степени плавления содержание воды убывает на глубине 50-70 км. на контакте с сухими породами верхней мантии (Добрецов и др., 2012). Субдукционная зона в месте сочленения Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг неоднородна.

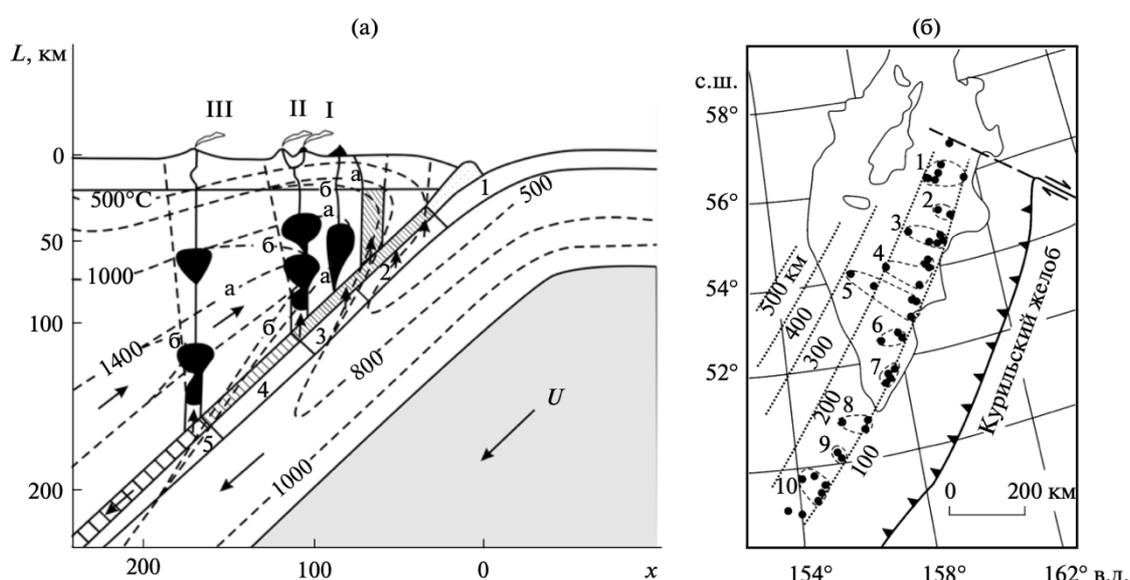


Рисунок 5. Схема зоны субдукции (Добрецов, 2010)

(а) – секториальность зоны субдукции по глубине (1-5) и три типа вулканизма (I-III); (б) – изолинии глубины сейсмофокальной плоскости и распределение вулканов на Камчатке по группам (1-10)

Сектор 1 сложен деформированными осадками с тектоническими чешуями вулканитов и серпентинитов. Сектор 2 – зона метаморфических реакций. Температуры здесь варьируют от 450° до 800°С. Возможны хрупко-пластичные деформации и длительное существование трещинных зон. В секторе 3 начинают формироваться эклогиты, что приводит к увеличению плотности и изменению угла погружения плиты. Сектор 4 соответствует зоне частичного плавления расплавов. Для 5 сектора характерно формирование задуговых бассейнов, где проявляются толеитовый и андезит-дацитовый вулканизм (Добрецов, 2010).

Базальты MORB постоянно извергаются в зонах COX, а в зонах субдукции преобладают андезиты (Ringwood, Green, 1964). На Камчатке базальты имеют большую распространённость.

Предполагается, что вулканы Ключевской группы имеют единый магматический очаг, расположенный на уровне подошвы коры (Пийп, 1956). Согласно геохимическим исследованиям, предвидится существования ещё как минимум двух уровней магматических очагов (Арискин и др., 1995), что объясняет разнообразие режимов вулканизма. Н.Л. Добрецов с соавторами предполагает наличие пяти уровней становления расплавов: 1) уровень завершающей дегидратации и частичного плавления материала слэба (100-130 км.); 2) образование магматических очагов внутри мантийного клина, где происходит контаминация расплавов мантийным материалом на глубине 50-70 км.; 3) формирование крупного очага расплавов на границе кора—мантия, где происходит обогащение летучими компонентами; 4) образование внутрикоровых очагов (10-15 км.); 5) формирование верхнекорового очага непосредственно под вулканом (Добрецов и др., 2012).

К вулканам толеитовой серии относят Ушковский, Крестовский (Добрецов и др., 2012). Вулканиты массива Зиминых сопок слагают три ассоциации разной калиевой щёлочности: среднекалиевые породы ряда андезибазальт-андезит-дацит, андезибазальты-андезиты промежуточного состава, высококалиевые андезибазальты (Flerov et al., 2019)

Изверженные во время ТТИ породы представляют собой К-трахиандезибазальты бурого цвета. Минеральный состав микролитов следующие – плагиоклаз, оливин, авгит, магнетит. Плагиоклаз слагает кристаллы размером до первых см. Состав варьирует от $An_{51}Ab_{43}Ort_4$ до $An_{83}Ab_{16}Ort_1$ (Хубуная и др., 2016). Оливин и авгит обнаруживаются в резко

подчинённом количестве и, вероятно, кристаллизовались в последнюю очередь. Состав оливина лежит в промежутке между Fo₇₇ и Fo₆₉ (Хубуная и др., 2016). Изотопные данные по данным породам показывают отсутствие влияния корового источника на расплав (Хубуная, Гонтовая, 2018)

Базальты Северного (СП) и Южного прорывов (ЮП) отличаются по петрохимическим признакам. Лавы СП ранней стадии представлены магнезиальными базальтами, а на заключительной – приобретают щелочной характер. В то же время, базальты ЮП щелочные, слабо пересыщенные кремнезёмом (Шак и др., 2010).

По минералогическому составу базальты Толбачика представлены оливин-пироксен-плагиоклазовыми разностями, с явным преобладанием основного плагиоклаза вариациями An₄₈ до An₈₄, с максимумами распределения при An₆₂ в Меняйловских вентиляционных лавах и An₇₀₋₇₂ и An₈₀₋₈₂ в Набоковских вентиляционных лавах (Волынец и др., 2015). В подчинённом количестве часто присутствует ортопироксен, титаномагнетит. Рудный минерал отмечается в виде самостоятельной фазы и единично в качестве включений в силикатных фазах. Среди фенокристаллов одним из первых кристаллизуется оливин, ортопироксен приурочен к поздней стадии. Встречены сегрегации состава Ol + Crx + Орх размером до 0.4 мм. со стеклом в интерстиции. Стекло как микровключения встречается и в отдельных фенокристаллах оливина, плагиоклаза, клино- и ортопироксенов. Структуры основной массы пород обычно интерсертальные и микролитовые. Она включает микролиты описанных выше минералов, отмечаются микролиты пижонита. В случае полной кристаллизации основной массы, появляется кварц (Флеров и др., 2015).

Вулканыты 1-го этапа зоны формирования шлаковых конусов характеризуются переменным количественно-минеральным составом. В минеральной ассоциации вкрапленников и субфенокристаллов всегда присутствуют плагиоклаз, клинопироксен и оливин, где среди темноцветных минералов клинопироксен преобладает. Ортопироксен встречается в меньшем количестве.

Оливин обнаруживается в основном в виде микрофенокристаллов. Особенность Ol в 2012-2013 гг. – это скелетная форма кристаллов, возможно, указывающая на быстрые темпы роста. Состав Ol колеблется от Fo₆₄₋₇₆, с наиболее распространенным Fo₇₀₋₇₅ (Волынец и др., 2014).

Клинопироксен (Crx) по составу от авгита до салита (Mg_{#66-73}) встречается в небольших гломерокристаллах с Ol, Pl и магнетитом (Mt) (Волынец и др., 2015). Меняйловские вентиляционные лавы содержат крупные зональные клинопироксеновые вкрапления. Среднее отношение Ti/Al_{Crx} увеличивается от 0.22 до 0.3 между вентиляционными лавами Меняйлова и Набоко соответственно (Volynets et al., 2015).

В период формирования плато и стратовулкана был образован дайковый комплекс. Петрология даек варьирует от пород, сходных с породами стратовулканов, несущих ОI–Рх лавы с 25-30% мафических минералов на северо-западном фланге, к мегаплагиофитным и мелкозернистым образцам по бокам юго-юго-западного. Большие различия в химическом составе даек указывают на несколько периодов интрузий. Заключительный и продолжающийся в настоящее время этап активности Толбачикского массива начался около 10 тыс. лет назад с образования моногенетических конусов и лавовых потоков по системе трещин. Конусы состоят в основном из шлаков и часто являются жерлами лавовых потоков длиной до 10 км (Churikova et al., 2015).

Участки с высокой пористостью (около 35%) имеют резкие контакты с окружающей породой. Они содержат многочисленные ОI и Сrx микрофенокристы в равной пропорции, установленные в основной массе, состоящей из плагиоклазовых микролитов (An₇₀₋₇₁) и мелких (значительно менее 1 мкм) агрегатов минералов. Сrx демонстрирует сложную зональность как секторальных, так и колебательных разновидностей. ОI также показывает колебательную зональность в ядрах зёрен (Fo₈₅₋₈₆), тогда как самый внешний обод имеет гораздо более богат Fe состав (Fo_{72.1}) проявляется в виде яркого обода на изображениях BSE. Нет четких свидетельств растворения этих фенокристаллов.

Пористые области (пористость = около 10%) имеют более крупнокристаллическую основную массу, чем области с высокой пористостью. Редкие вкрапления плагиоклаза (An₆₃₋₇₈) агрегируются в небольшие сгустки с Сrx (Mg# = 82 моль.%). Пористые участки выглядят темнее в проходящем свете и содержат относительно крупные пузырьки (до 1 мм). Грунтовая масса состоит из плагиоклазовых микролитов (An₅₆₋₆₁), клинопироксена и оксидов. (Plechov et al., 2015)

Вулканиты Шивелуча соответствуют известково-щелочному ряду и представлены преимущественно магнезиальными ОI-Рх-Pl-Hbl андезитами и ОI-Сrx-Pl андезибазальтами. По данным радиоуглеродного датирования их возраст составляет 10240±160 млн. лет (Горбач, Портнягин, 2011). Их образование связано с фракционной кристаллизацией и последовательной контаминацией с кислыми дифференциатами. Андезибазальты представлены макроскопически тёмными, массивными породами с порфировой структурой. Вкрапленники на 15-20% представлены плагиоклазом, на 7-8% пироксеном, до 7% оливином и менее 5% роговой обманкой. Основная масса состоит из микролитов плагиоклаза, мелкозернистого пироксена и раскристаллизованного стекла. Помимо андезитов и андезибазальтов здесь описаны ОI-Сrx-Hbl базальты, содержащие флогопит. Это светло-серые массивные породы с порфировой структурой. Вкрапленники на 10-15% представлены форстеритом. Обильно выделяются игольчатые кристаллы амфибола (до

20%). Основная масса состоит из микролитов плагиоглаза, буроватого стекла, пироксенов и непросвечивающих минералов (Волынец и др., 1997). В андезитах преобладают плагиоклазы An_{48-56} , в базальтах – An_{68-72} (Горбач, Портнягин, 2011) Амфиболы в породах Шивелуча представлены двумя группами – паргасита и ряда Mg-роговая обманка – чермакит. Клинопироксен представлен авгитом и диопсид-авгитом. Ортопироксены реже проявлены в данных породах и представлены рядом энстатит-ферросилит. Оливин высокомагнезиальный.

Было установлено различие северной группы вулканов (Шивелуч, Харчинский, Заречный) от южной (Ключевской, Плоский Толбачик и др.), граница между которыми проходит по реке Камчатка субширотного простирания. Для пород северных вулканов характерна повышенная магнезиальность и содержание Sr и образуют тренд в сторону адакитов (Волынец и др., 1996). Напротив, отложения южной группы вулканов представлены классическими выплавками из мантии, метаморфизованной за счёт флюидов. Изотопные отношения для пород южной группы вулканов варьируют слабо (Волынец и др., 1996).

Базальтовые шлаковые конусы Малково-Петропавловской зоны (МПЗ) локализованы на границах кремнистых гранитных интрузий. Они приурочены к Авачинскому трансформному разлому. Данные базальты имеют слегка обогащённый мантийный источник E-MORB (Bergal-Kuvikas et al., 2022). Напротив, породы южной Камчатки Срединного хребта и Восточного вулканического пояса в своём большинстве имеют более высокие отношения изотопов Nd (Bergal-Kuvikas et al., 2022).

Вулканисты кинкильского комплекса Срединного хребта палеоценового возраста образуют непрерывный базальт-риолитовый ряд тренда Боуэна. Особенностью вулканистов является их обогащённость крупноионными литофильными элементами (LILE), относительно высокозарядных (HFSE). Концентрация LILE возрастает по мере дифференциации расплавов. Согласно изотопному Sr-Nd анализу, породы данной части имеют обогащённый источник (Федоров и др., 2019). Поля базальтов соответствуют источнику E-MORB. Им свойственна низкая степень фракционирования редкоземельными элементами. В конце среднего эоцена здесь проявился K-Na-щёлочно-базальтовый магматизм. Эти процессы связывают с рассеянным рифтогенезом (Федоров и др., 2019).

Палеовулканисты Белоголовского массива Срединного хребта сложены породами разной щёлочности. Комплексы нормальной щёлочности представлены базальтами, андезибазальтами, андезитами, дацитами. К умеренно-щелочным породам относятся трахибазальты, трахиандезибазальты, трахиандезиты, трахидациты. Из щелочный разностей обособляются трахириолиты и комендиты (Флеров и др., 2014). По соотношению

щелочей представлены как K-Na, так и Na-K. В базальтах Белоголовского комплекса оливин встречается в виде включений в Орх. Согласно тренду эволюции железистость оливина повышается при дифференциации, соответствуя номерам $Fo_{80.6} - Fo_{58.1}$ (Флеров и др., 2014). В трахибазальтах и трахиандезибазальтах выделяются пикотиты и титаномагнетиты в качестве включений в оливине. Клинопироксены, слагающие базальты и андезиты данного комплекса, варьируют от авгитов во вкрапленниках до пижонитов в основной массе. Из ортопироксенов встречается ряд бронзит-гиперстен, при этом гиперстен преобладает в массах, не содержащих оливин. Полевые шпаты преимущественно представлены плагиоклазами $An_{77.8} - An_{38.6}$. В основной массе также присутствует щелочной полевой шпат – анортоклаз (Флеров и др., 2014).

Глава 5. Структура, морфология и процессы образования вулканических шлаков

Структура магматической породы определяется скоростью остывания и затвердевания магмы. Для вулканитов характерны порфиоровые микролитовые структуры, где минералы вкрапленников образовывались при более длительном остывании, а минералы микролитов – при быстрой кристаллизации. Часть расплавленной магмы затвердевает в виде кристаллических стёкол.

Вулканические шлаки представляют собой пористое вещество неправильной формы.

Понимание влияния пузырьковой пены на проницаемость и прочность магмы имеет решающее значение для исследования механизмов извержения вулканов. Процессы образования шлаков тесно связаны с везикулярными процессами и фрагментацией магмы. В магматической камере магма находится в равновесии с летучими, происходит недонасыщение ими. Однородная магма поступает в вулканический канал, если давление в магматической камере выше давления зарождения. Во время подъёма магмы давление насыщения повышается из-за увеличения парциального давления летучих веществ, пока одна летучая фаза не пересыщается. Поскольку парциальное давление p идентично давлению пересыщения, летучая фаза отделяется и образуются пузырьки. Существует гомогенное и гетерогенное зарождение. Гомогенная нуклеация – это нуклеация непосредственно из расплава, гетерогенная нуклеация требует кристаллов в качестве места зарождения, где особенно предпочтительны оксиды Fe и Fe-Ti (Hurwitz et al., 1994). Гетерогенное зарождение происходит при меньших пересыщениях, так как оно менее энергозатратно. При дальнейшем подъёме пузырьки растут за счет декомпрессии и диффузии после образования стабильных ядер. Область вокруг пузырьков недостаточно насыщена летучими веществами, в то время как летучие концентрируются вокруг этих областей. Они диффундируют в пузырьки, увеличивая их, в зависимости от химического состава, температуры и типа летучих веществ. При снижении гидростатического давления пузырьки также растут за счет декомпрессии газа в пузырьке. Тем не менее, процесс роста пузырьков ограничен скоростями диффузии и вязкой деформацией окружающего расплава (Shattel, 2010).

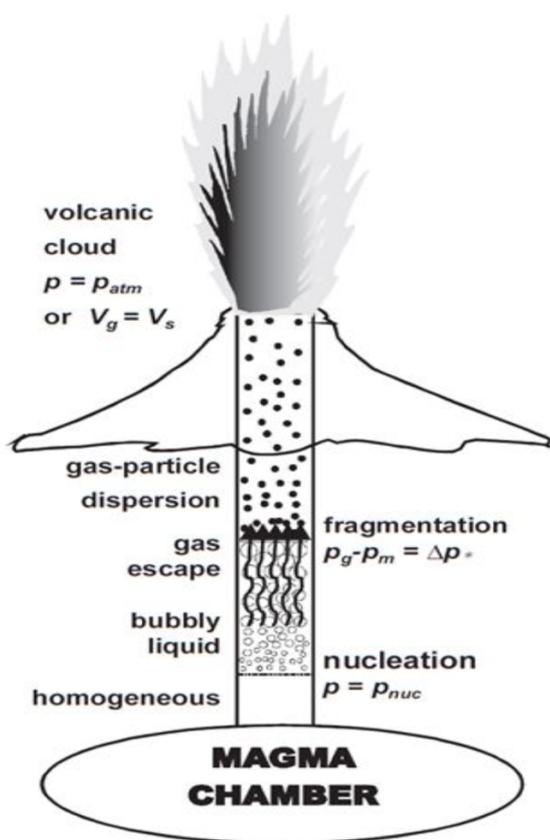


Рисунок 6. Схематический вид вулканического канала для иллюстрации роста пузырьков путём диффузии и декомпрессии. Уровень зарождения достигается, когда парциальное давление (p) идентично давлению зарождения (p_{nuc}). После роста пузырька пузырьковая жидкость фрагментируется, когда давление в пузырьке (p_g) минус давление окружающей магмы (p_m) идентично избыточному давлению в пузырьке (Δp). После извержения давление в вулканическом облаке (p) идентично атмосферному давлению (p_{atm}) или скорость газа (V_p) идентична скорости звука (V_s) (Melink et al., 2005)

Выделяется три фазы образования пузырьков – дегазация магмы, слияние пузырьков, созревание Оствальда (Proussevich et al., 2007). Массото и Кеплер исследовали ранние стадии состояния летучего расплава, наблюдая за ростом пузырьков в базальтовых, андезитовых и риодацитовых магмах. Они использовали муассанитовую ячейку. Данные показывают, что нуклеация происходит при малых степенях пересыщения (<math><60</math> МПа в базальте и андезите, 200 МПа в риодаците), благодаря гетерогенной нуклеации пузырьков, происходящей одновременно с зарождением кристаллов. На ранних стадиях механизм образования пузырьков – дегазация расплава, потом происходит слияние. Всё завершается созреванием Оствальда, но только в базальтовых магмах. Средняя скорость роста пузыря составляет от 3.4×10^{-6} до 5.2×10^{-7} мм/с, причем базальт и андезит демонстрируют более высокие темпы роста, чем риодацит. Плотность пузырьков при зародышеобразовании составляет от 7.9×10^4 мм⁻³ до 1.8×10^5 мм⁻³ и экспоненциально уменьшается со временем. Начальная кристаллизация при охлаждении магмы может позволить зарождение пузырьков уже при очень малых степенях пересыщения и, следовательно, может быть важным спусковым механизмом для высвобождения летучих веществ и взрывных извержений. Полимеризация расплава влияет на количество пузырьков, в то время как вязкость контролирует число роста пузырьков и их сливания (Masotta et al., 2014).

Browning et al. (2020) изучали зарождение пузырьков и динамику их роста с помощью микроскопии с подогревом. Было обнаружено, что скорость роста пузырьков увеличивается как с температурой, так и с размером пузырька. Средняя скорость роста при максимальной температуре 875°C составляет ~ 1,27 мкм/с, что существенно быстрее, чем самой низкой обнаруженной скорости роста ~ 0,02 мкм/с при 725 °C; ниже этой температуры роста не наблюдалось. Средняя скорость роста V_r следует из экспоненциальной зависимости от температуры, T и предполагаемой вязкости расплава η . Непосредственно наблюдались несколько стадий развития морфологии пузырьков, включая начальную релаксацию деформированных пузырьков в сферы, экстенсивный рост сфер и, при более высоких температурах, плотнейшую упаковку и образование пены.

Диффузия создает градиент летучей концентрации, который приводит к продолжающейся летучей миграции к растущему пузырьку (Toramaru, 1989). Рост может быть затруднен вязкими силами в естественных временных масштабах в расплаве путем охлаждения расплава или дегазации (Sparks, 1978). Было показано, что при достижении вязкости (η) значений $>10^9$ Па с растворение газа затруднено и рост пузырьков значительно замедляется, эффективно гася рост пузырьков (Thomas et al., 1994). Это вязкое гашение важно, поскольку оно обеспечивает пересыщение магмы, создавая высокое внутреннее пузырьковое давление, которое может вызвать взрывную фрагментацию магмы (Gardner et al., 1996).

Базальтовые магмы наиболее подвержены разрушению сразу после образования пузырьков, а в более позднее время увеличение проницаемости может снизить опасность взрывных, базальтовых, плинианских извержений (Baker et al., 2013).

Считается (Saar and Manga 1999), что проницаемость в вулканических породах обусловлена взаимосвязью пузырьков. Порог перколяции составляет пористость около 30%. Полидисперсные распределения пузырьков по размерам (BSD) дают проницаемость примерно на порядок больше, чем монодисперсные распределения при той же пористости. Если пузыри, удлинённые в предпочтительном направлении, то проницаемость в этом направлении увеличивается, но перпендикулярно этому направлению не изменяется. В расплавах без кристаллов наибольший контроль проницаемости заключается в лёгкости слияния пузырьков. В вязких магмах, или когда период охлаждения короткий, слияние пузырьков затруднено и проницаемость значительно снижается (Blower, 2001).

При извержении 2012-13 гг. партия высоколегированной магмы поднялась с глубин 5-10 км, её апикальная часть содержала 54-55 мас.% SiO₂, а основная – 52-53 мас.% SiO₂.

Эффузивная активность эволюционировала от высокоразрядных канальных аа-лав к низкоразрядным трубчатым лавам пахоэхо (Belousov et al., 2015).

Особенности динамики извержения 2012-13 гг. (очень высокая начальная скорость выброса лавы, небольшое количество плагиоклазовых вкраплений в продуктах, широкие и длинные лавовые трубы, отсутствие обвала вершинной кальдеры) объясняются небольшим расстоянием от прорыва до зоны хранения магмы (короткая субгоризонтальная питающая дайка), а также отсутствием неглубокой высокогорной магматической камеры, разрушенной во время извержения 1975-76 гг. и просадки кальдеры (Belousov et al., 2015).

Глава 6. Вулканический шлак как субстрат для кристаллизации эксгалиционных минералов

Вулканокластические продукты являются основными компонентами всех вулканических образований. Данные породы, как правило, сложены неустойчивыми минералами, подвержены вторичным изменениям. Генезис вулканогенных обломочных пород специфичен. В одних случаях они формируются в условиях дневной поверхности, но под влиянием эндогенных факторов (игнимбриты, агглютинаты, кластолавы). В других – их образование зависит от экзогенных факторов, хотя сам пирокластический материал имеет эндогенную природу (туфы, туффиты, тефроиды). Вулканокластические породы разнообразны, различаются ювенильным составом, способом транспортировки, скоростью сортировки пирокластики, особенностями фациальных условий у вулканогенных толщ. Первостепенное значение представляют ювенильные продукты вулканических взрывов – бомбы, шлаки, пемзы, пеплы.

Вулканические бомбы – грубообломочные эксплозивные продукты вулканической активности. Они имеют специфическую форму и поверхность, которые формируются во время полета и падения вещества еще не застывшей пластичной лавы. Морфология вулканических бомб зависит от вязкости лавы. Также влияет режим эксплозивной деятельности.

Из очень жидкой лавы образуются шлаковые бомбы. Они отличаются крупнопористой текстурой, часто имеют зональное строение – поры в центральной части более крупные, относительно тех, что на периферии.

Во время быстрого вращения при полёте куска маловязкой лавы образуются веретенообразные бомбы, нижняя поверхность которых гладкая, трещиноватая, а верхняя – шероховатая, пенная.

При базальтовых извержениях стромболианского и гавайского типов в составе пирокластического материала встречаются хорошо отпрепарированные кристаллы с первичными кристаллографическими гранями: пластинки плагиоклаза, называемые кристаллолапиллями.

Кроме бомб выделяются также вулканические шлаки. Они представляют собой куски сильно пористой стекловатой лавы основного и среднего состава. Размеры шлаков могут меняться от 1 до нескольких десятков сантиметров. В цементированной массе обнаруживаются поры, часто имеющие неправильную вытянутую форму. Шлаки являются лёгкими и хрупкими вулканическими продуктами. Генетически со шлаками связаны специфические и очень редкие вулканические образования, называемые «волосы Пеле».

Глава 7. Методы исследования

Общий (валовой) химический анализ

Для общего валового химического анализа было подготовлено 24 пробы вулканического шлака из фумаролы «Ядовитая». Образцы брались из 12 разных зон по мере углубления и были разделены на внешнюю и внутреннюю часть.

Исследование проводилось методом рентгенофлуоресцентного (XRF) – анализа. Метод основан на регистрации и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия рентгеновским облучением на образец. Каждый атом при этом испускает фотон с энергией строго определённого значения. Затем спектр регистрируется на детекторе. Для получения количественного анализа спектр сравнивается со стандартом. Анализы выполнялись в Аналитическом центре в Канаде.

Рентгеноспектральный микроанализ

Для рентгеноспектрального микроанализа были подготовлены аншлифы и неполированные образцы шлаков из тех же зон.

Анализ производился в ресурсном центре «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель» в СПбГУ.

Методика позволяет с помощью электронного микроскопа и электронно-зондового микроанализатора получить информацию о химическом составе образца на заданном участке, точечном, либо площадном.

Рентгенофазовый анализ

Для рентгенофазового анализа было подготовлено 24 пробы вулканического шлака из фумаролы «Ядовитая». Образцы брались из 12 разных зон по мере углубления и были разделены на внешнюю и внутреннюю часть.

Исследования проводились на кафедре кристаллографии СПбГУ на порошковом дифрактометре Bruker «D2 Phaser». Материал анода – $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) 30 кВ/10 мА с твердотельным позиционно-чувствительным детектором LYNXEYE.

В результате были получены наборы значений межплоскостных расстояний - d (\AA) и относительных интенсивностей рефлексов - I (%). Обработка результатов велась в программах PDXL (качественный анализ) и TOPAS (количественный анализ).

Рентгеновская микротомография

Изучение внутренней структуры, включая пористость, проводилось с помощью метода рентгеновской компьютерной томографии на томографе Bruker SkyScan1172. Это метод неразрушающего послойного исследования внутреннего строения объекта. Он основан на измерении и комплексной компьютерной обработке разности ослабления

рентгеновского излучения различными по плотности веществами. Физической основой является экспоненциальный закон ослабления излучения, который справедлив для чисто поглощающих сред. В рентгеновском диапазоне излучения данный закон выполняется с высокой степенью точности, поэтому разработанные математические алгоритмы были впервые применены именно для рентгеновской компьютерной томографии.

Глава 8. Материал для исследования

Для исследования на фумароле «Ядовитая» были отобраны 24 образца шлаков из 12 зон, отличающихся по температуре. Образцы отбирались с поверхности и глубинной части каждой зоны.

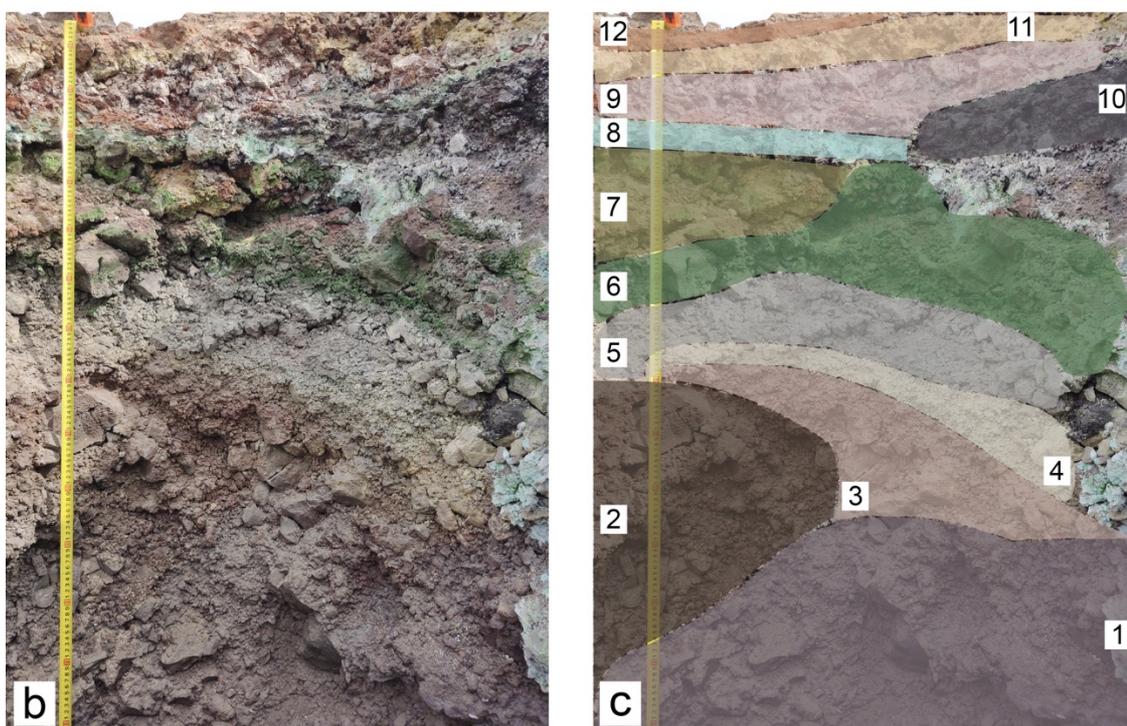
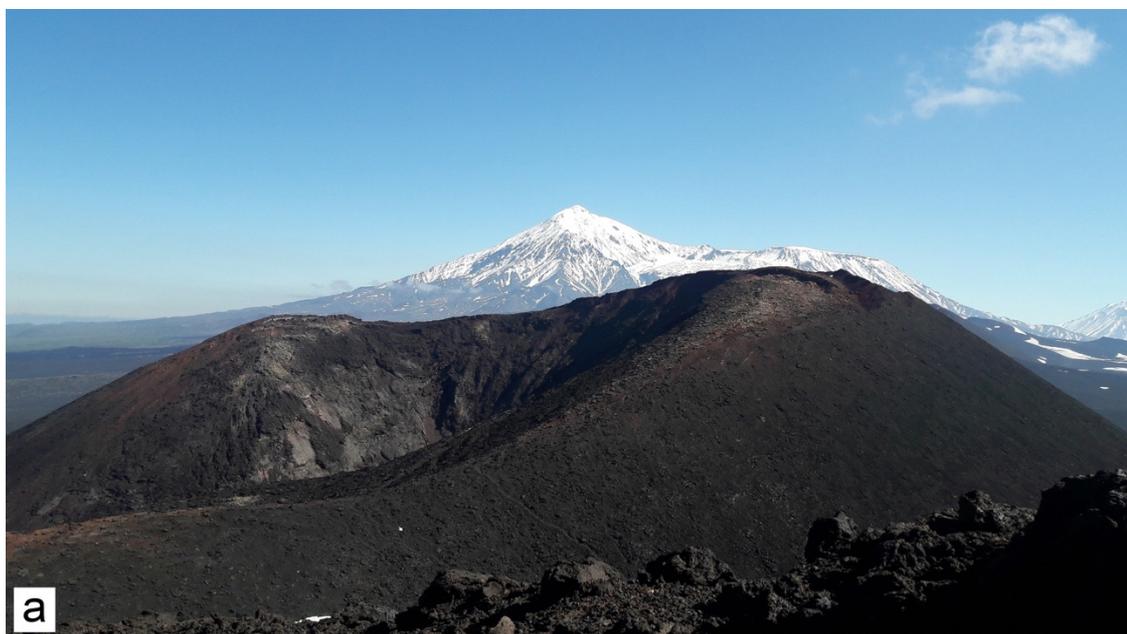


Рисунок 7. а) Второй шлаковый конус б) Фумарола Ядовитая с) и её реконструкция с выделением зон.



Рисунок 8. Общий вид образца вулканической бомбы

Образец вулканической бомбы был отобран на Втором шлаковом конусе БТТИ. Образец сцементированный, плотный. Имеет преимущественно коричневую окраску основной массы, на которой образовались кристаллы светло-бирюзового цвета. Методом РФА они были определены как атакамит. Также, кое-где наблюдались отдельные кристаллы желтоватого цвета. Методом РСА был определён минерал лангбейнит.

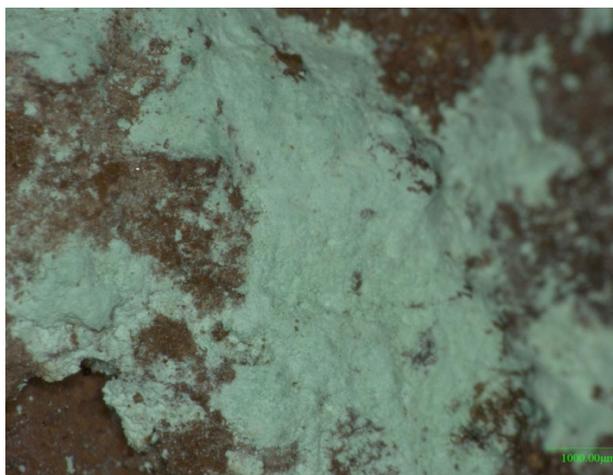


Рисунок 9. Порошкообразный атакамит



Рисунок 10. Порошкообразные выделения белого и светло-бирюзового цветов

Для исследования на томографе образец вулканической бомбы был выпилен в трёх взаимно перпендикулярных направлениях для лучшего понимания процессов внутри и снаружи.



Рисунок 11. Части вулканической бомбы, выпиленные в трёх взаимно перпендикулярных направлениях

Глава 9. Общие сведения о фумароле Ядовитая на втором шлаковом конусе

Фумарола «Ядовитая» относится к наиболее активным и долгоживущим на Втором шлаковом конусе. Она представляет полость, на стенках которой находятся различные эксгалиты. Их мощность составляет 20-30 см. (Вергасова, Филатов, 2016). Строение фумаролы зональное, что видно по контрастным цветам образующихся минералов – от чёрного, бурого до золотистого, зелёного и бирюзового. Температура в глубине полости постепенно падает с 700°C (Меняйлов и др., 1980) и сейчас достигает отметки в 350°C (Сандалов и др., 2020). Состав отложений фумаролы – оксосульфатно-хлоридный. Преобладающие минерал – толбачит, эвхлорин, камчаткит, в качестве второстепенных выступают меланоталлит, англезит, ряд ключевскит-алюмоключевскит (Вергасова, Филатов, 2016). Также имеются выделения тенорита, ламмерита и других минералов.

Глава 10. Результаты

10.1 Результаты химического анализа

Таблица 1. Результаты валового химического анализа для глубинных проб шлаков

		Предел обнаружения	Yad_26_ Z1_core	Yad_29_ Z2_core	Yad_32_ Z3_core	Yad_34_ Z4_core	Yad_36_ Z5_core	Yad_40_ Z6_core
SiO ₂	%	0.01	49.21	43.17	45.34	38.99	44.51	36.32
Al ₂ O ₃	%	0.01	15.09	13.51	13.9	12.17	13.63	11.09
Fe ₂ O ₃ (T)	%	0.01	9.44	8.59	9.01	7.67	8.55	7.13
MnO	%	0.001	0.151	0.179	0.143	0.151	0.142	0.098
MgO	%	0.01	6.46	6.29	5.99	5.4	5.68	4.46
CaO	%	0.01	8.92	8.04	8	6.99	7.9	6.16
Na ₂ O	%	0.01	2.95	4	2.86	3.47	2.85	0.89
K ₂ O	%	0.01	1.05	1.39	1.52	1.68	1.15	6.87
TiO ₂	%	0.001	1.267	1.125	1.173	1.012	1.155	0.939
P ₂ O ₅	%	0.01	0.41	0.37	0.38	0.34	0.38	0.31
<i>КИ</i>	%		<i>4.41</i>	<i>11.29</i>	<i>9.89</i>	<i>15.03</i>	<i>10.62</i>	<i>18.65</i>
<i>Итого</i>	%	0.01	<i>99.34</i>	<i>97.95</i>	<i>98.21</i>	<i>92.91</i>	<i>96.57</i>	<i>92.92</i>
S	%	0.001	1.58	4.88	4.24	6.23	4.6	8.49
Cu	ppm	1	3370	3090	2520	> 10000	6610	> 10000
Zn	ppm	1	134	706	1100	> 10000	2930	7460
Pb	ppm	5	68	138	394	> 5000	> 5000	4650
As	ppm	5	< 5	16	24	< 5	12	418
Rb	ppm	2	25	304	340	23	27	1160
Cs	ppm	0.5	17.5	85.2	109	122	260	361
Sr	ppm	2	313	309	287	286	287	180
Ba	ppm	2	351	642	341	437	362	144
V	ppm	5	265	236	257	251	244	174
Cr	ppm	20	260	220	250	200	220	200
Bi	ppm	0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
Mo	ppm	2	3	7	4	8	24	53
Tl	ppm	0.1	1.4	0.8	1.2	5.9	10.7	5.4
Sc	ppm	1	27	27	24	25	24	17
Co	ppm	1	34	34	32	35	29	19
Ni	ppm	1	81	79	80	67	76	60
Cd	ppm	0.5	1	1.7	3.7	45	59.5	58.3
Ag	ppm	0.3	2	1.3	1.8	3.2	1.7	8.5

W	ppm	1	< 1	4	< 1	< 1	< 1	< 1
In	ppm	0.2	< 0.2	0.9	2	7.2	12.9	7
Sn	ppm	1	8	7	11	3	7	12
Sb	ppm	0.5	7	11.1	21.5	1.6	25.8	10.5
Ga	ppm	1	17	15	16	13	14	12
Zr	ppm	2	145	124	132	118	136	87
Y	ppm	1	25	24	22	20	23	15
La	ppm	0.1	12.8	14.6	11.9	11.5	11.5	5.4
Ce	ppm	0.1	31.8	33.7	29.3	26.5	27.6	14.2
Pr	ppm	0.05	4.81	4.88	4.43	3.88	4.14	2.29
Nd	ppm	0.1	22.4	22.4	20.9	17.7	19.5	11
Sm	ppm	0.1	5.4	5.5	5.1	4.2	4.8	3
Eu	ppm	0.05	1.54	1.46	1.37	1.12	1.26	0.85
Gd	ppm	0.1	4.9	4.7	4.4	3.7	4.3	2.8
Tb	ppm	0.1	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.5
Dy	ppm	0.1	4.7	4.5	4.4	3.7	4.2	2.8
Ho	ppm	0.1	0.9	0.9	0.9	0.7	0.8	0.6
Er	ppm	0.1	2.7	2.6	2.5	2.1	2.3	1.7
Tm	ppm	0.05	0.4	0.39	0.36	0.32	0.33	0.25
Yb	ppm	0.1	2.5	2.7	2.3	2	2.2	1.6
Lu	ppm	0.01	0.41	0.4	0.35	0.32	0.34	0.24

Таблица 1. Продолжение

		Предел обнаружени я	Yad_47 _ Z7_core	Yad_51 _ Z8_core	Yad_53_ Z9_core	Yad_56_ Z10_core	Yad_57_ Z11_core	Yad_59_ Z12_core
SiO ₂	%	0.01	18.52	25.15	42.6	49.14	48.78	23.62
Al ₂ O ₃	%	0.01	6.08	9.19	15.88	15.7	15.72	18.01
Fe ₂ O ₃ (T)	%	0.01	4.33	5.72	9.24	10.07	10.17	8.49
MnO	%	0.001	0.153	0.109	0.115	0.164	0.157	0.034
MgO	%	0.01	3.83	4.63	4.73	6.51	6.05	6.75
CaO	%	0.01	3.42	4.51	9.35	9.29	9.08	8.08
Na ₂ O	%	0.01	1.61	4.68	1.86	2.79	2.72	2.94
K ₂ O	%	0.01	0.39	3.05	1.44	1.3	1.52	0.98

TiO ₂	%	0.001	0.517	0.676	1.221	1.345	1.322	1.288
P ₂ O ₅	%	0.01	0.18	0.24	0.39	0.43	0.42	0.56
<i>KH</i>	%		<i>30.31</i>	<i>19.83</i>	<i>11.29</i>	<i>1.66</i>	<i>2.98</i>	<i>27.66</i>
<i>Итого</i>	%	0.01	<i>69.33</i>	<i>77.81</i>	<i>98.11</i>	<i>98.38</i>	<i>98.91</i>	<i>98.4</i>
S	%	0.001	10.7	9.84	3.58	0.164	0.75	0.093
Cu	ppm	1	> 10000	> 10000	2180	5220	2420	290
Zn	ppm	1	> 10000	2880	355	466	171	87
Pb	ppm	5	238	665	434	29	292	585
As	ppm	5	46	181	198	< 5	31	548
Rb	ppm	2	13	249	48	31	39	67
Cs	ppm	0.5	0.7	79.9	2.9	1.2	1.8	4.3
Sr	ppm	2	123	163	340	326	335	210
Ba	ppm	2	145	184	375	374	373	624
V	ppm	5	156	137	320	279	304	269
Cr	ppm	20	130	130	250	270	270	230
Bi	ppm	0.4	49.5	8.3	123	3.3	127	97.4
Mo	ppm	2	165	54	50	15	16	434
Tl	ppm	0.1	116	353	357	502	217	52.1
Sc	ppm	1	14	14	22	28	27	31
Co	ppm	1	39	26	25	35	33	8
Ni	ppm	1	91	59	64	83	83	23
Cd	ppm	0.5	47.3	16.9	3.4	< 0.5	0.6	< 0.5
Ag	ppm	0.3	4.1	1.2	3.3	0.4	0.5	< 0.3
W	ppm	1	< 1	< 1	< 1	10	< 1	< 1
In	ppm	0.2	18.7	2.4	3.8	1.6	0.4	< 0.2
Sn	ppm	1	3	12	14	1	6	37
Sb	ppm	0.5	19.5	16.4	12.9	< 0.5	4	86.2
Ga	ppm	1	7	9	17	18	20	7
Zr	ppm	2	85	87	185	153	176	56
Y	ppm	1	10	13	23	26	25	19
La	ppm	0.1	5.2	6.6	12.4	13.4	12.8	8.8
Ce	ppm	0.1	12.8	15.8	30.4	33.2	31.5	21.1
Pr	ppm	0.05	1.97	2.42	4.63	5.04	4.82	3.21
Nd	ppm	0.1	9	11.3	21.5	23.5	22.5	13.9

Sm	ppm	0.1	2.3	2.7	5.4	5.7	5.5	3.6
Eu	ppm	0.05	0.6	0.76	1.41	1.59	1.49	0.99
Gd	ppm	0.1	2.1	2.4	4.8	5.1	4.8	3.2
Tb	ppm	0.1	0.3	0.4	0.8	0.8	0.8	0.5
Dy	ppm	0.1	1.9	2.4	4.6	5	4.8	3.1
Ho	ppm	0.1	0.4	0.5	0.9	1	0.9	0.6
Er	ppm	0.1	1.1	1.3	2.6	2.8	2.7	1.8
Tm	ppm	0.05	0.16	0.19	0.38	0.41	0.4	0.26
Yb	ppm	0.1	1	1.3	2.5	2.6	2.5	1.7
Lu	ppm	0.01	0.16	0.19	0.38	0.42	0.4	0.27

Таблица 2. Результаты валового химического анализа для поверхностных образцов
шлаков

		Предел обнаружения	Yad_26_ Z1_ surface	Yad_29_ Z2_ surface	Yad_32_ Z3_ surface	Yad_34_ Z4_ surface	Yad_36_ Z5_ surface	Yad_40_ Z6_ surface
SiO ₂	%	0.01	43.76	39.25	41.44	35.07	29.92	18.47
Al ₂ O ₃	%	0.01	14.04	12.22	13.08	10.78	9.48	5.6
Fe ₂ O ₃ (Т)	%	0.01	8.86	7.41	7.93	6.36	5.77	8.29
MnO	%	0.001	0.149	0.152	0.133	0.062	0.094	0.068
MgO	%	0.01	5.97	5.29	5.32	2.36	3.9	2.04
CaO	%	0.01	8.09	6.85	7.23	4.54	5.37	1.74
Na ₂ O	%	0.01	2.93	4.1	2.81	3.15	2.28	1.13
K ₂ O	%	0.01	1.98	1.92	1.97	1.04	1.69	4.32
TiO ₂	%	0.001	1.159	1.004	1.08	0.897	0.795	0.391
P ₂ O ₅	%	0.01	0.37	0.31	0.34	0.29	0.25	0.15
<i>КИ</i>	%		<i>11.58</i>	<i>18.94</i>	<i>16.44</i>	<i>21.38</i>	<i>22.96</i>	<i>33.47</i>
<i>Итого</i>	%	0.01	<i>98.89</i>	<i>97.44</i>	<i>97.76</i>	<i>85.92</i>	<i>82.51</i>	<i>75.68</i>
S	%	0.001	4.41	8.27	7.17	8.41	9.59	12.3
Cu	ppm	1	3400	4170	2730	> 10000	> 10000	> 10000
Zn	ppm	1	422	3090	2670	8760	5580	> 10000
Pb	ppm	5	203	693	865	> 5000	> 5000	> 5000
As	ppm	5	7	123	102	< 5	14	> 2000
Rb	ppm	2	78	364	486	15	32	1180
Cs	ppm	0.5	58.3	199	170	85.9	526	427

Sr	ppm	2	311	269	268	123	201	62
Ba	ppm	2	387	493	348	93	283	78
V	ppm	5	241	250	252	218	191	237
Cr	ppm	20	260	210	250	200	160	140
Bi	ppm	0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	0.7
Mo	ppm	2	10	15	10	46	42	272
Tl	ppm	0.1	2.5	3.2	2.2	21	8.7	25.4
Sc	ppm	1	24	23	22	9	15	8
Co	ppm	1	30	31	32	18	19	16
Ni	ppm	1	79	59	68	34	49	105
Cd	ppm	0.5	1.2	9.1	8.7	58.5	93.7	68.5
Ag	ppm	0.3	1.5	0.9	1	0.4	0.8	3.5
W	ppm	1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	3
In	ppm	0.2	0.2	3.3	3.6	12.4	18.8	23.1
Sn	ppm	1	30	34	52	32	15	50
Sb	ppm	0.5	33.3	70.8	167	119	68.5	123
Ga	ppm	1	15	13	16	13	8	6
Zr	ppm	2	128	112	115	51	76	31
Y	ppm	1	22	21	20	12	14	5
La	ppm	0.1	11.6	12.6	12.2	5.2	7.8	2.6
Ce	ppm	0.1	27.8	29.5	29.4	14.1	18.7	6.4
Pr	ppm	0.05	4.29	4.3	4.53	2.34	2.87	0.97
Nd	ppm	0.1	19.4	19.1	21	11.3	13.1	4.3
Sm	ppm	0.1	4.8	4.7	5.2	3.2	3.2	1.1
Eu	ppm	0.05	1.33	1.19	1.37	0.82	0.87	0.32
Gd	ppm	0.1	4.1	4	4.6	2.6	2.9	1
Tb	ppm	0.1	0.7	0.6	0.7	0.4	0.5	0.2
Dy	ppm	0.1	4.1	3.9	4.4	2.6	2.8	0.9
Ho	ppm	0.1	0.8	0.8	0.9	0.5	0.6	0.2
Er	ppm	0.1	2.4	2.3	2.5	1.4	1.6	0.5
Tm	ppm	0.05	0.35	0.34	0.36	0.2	0.22	0.08
Yb	ppm	0.1	2.3	2.2	2.4	1.2	1.5	0.5
Lu	ppm	0.01	0.36	0.35	0.37	0.18	0.23	0.09

Таблица 2. Продолжение

		Предел обнаружения	Yad_40_ Z6_ surface	Yad_47_ Z7_ surface	Yad_51_ Z8_ surface	Yad_53_ Z9_ surface	Yad_56_ Z10_ surface	Yad_57_ Z11_ surface	Yad_59_ Z12_ surface
SiO ₂	%	0.01	18.47	21.35	5.72	24.1	19.28	14.43	15.12
Al ₂ O ₃	%	0.01	5.6	7.38	2.58	14.43	9.18	17.01	18.4
Fe ₂ O ₃ (Т)	%	0.01	8.29	4.99	1.8	11.45	5.97	10.22	13.06
MnO	%	0.001	0.068	0.113	0.14	0.092	0.178	0.033	0.037
MgO	%	0.01	2.04	3.44	4.87	3.14	4.43	5.15	6.27
CaO	%	0.01	1.74	4.05	1.6	12.29	6.34	11.29	8.37
Na ₂ O	%	0.01	1.13	2.36	5.85	1.33	1.25	2.27	3.1
K ₂ O	%	0.01	4.32	0.47	4.1	1.73	0.73	1.83	1.51
TiO ₂	%	0.001	0.391	0.617	0.149	1.003	0.684	1.304	1.682
P ₂ O ₅	%	0.01	0.15	0.2	0.07	0.4	0.23	0.4	0.53
<i>KИ</i>	%		<i>33.47</i>	<i>28.32</i>	<i>34.76</i>	<i>20.16</i>	<i>9.55</i>	<i>29</i>	<i>30.14</i>
<i>Итого</i>	%	0.01	<i>75.68</i>	<i>73.29</i>	<i>61.64</i>	<i>90.13</i>	<i>57.83</i>	<i>92.94</i>	<i>98.21</i>
S	%	0.001	12.3	10.2	18.5	8.24	1.6	3.46	0.62
Cu	ppm	1	> 10000	> 10000	> 10000	2050	> 10000	1060	1320
Zn	ppm	1	> 10000	9790	8080	242	4840	92	145
Pb	ppm	5	> 5000	411	1690	2400	394	1060	1190
As	ppm	5	> 2000	59	312	258	6	693	850
Rb	ppm	2	1180	15	393	61	12	53	87
Cs	ppm	0.5	427	0.8	130	4.3	5.6	4.4	10.8
Sr	ppm	2	62	146	44	534	289	407	237
Ba	ppm	2	78	173	48	219	194	315	599
V	ppm	5	237	197	47	412	181	277	391
Cr	ppm	20	140	150	40	210	150	170	160
Bi	ppm	0.4	0.7	35.4	16.6	96.9	30.2	223	171
Mo	ppm	2	272	261	83	172	165	411	616
Tl	ppm	0.1	25.4	138	461	342	649	199	61.9
Sc	ppm	1	8	14	6	21	18	25	28
Co	ppm	1	16	30	33	12	44	4	6
Ni	ppm	1	105	73	130	40	93	13	19
Cd	ppm	0.5	68.5	44.9	35.8	9	11.2	0.6	1.1
Ag	ppm	0.3	3.5	6.8	2.9	3.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3

W	ppm	1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	2	9
In	ppm	0.2	23.1	17.2	7.7	6.4	18	0.3	< 0.2
Sn	ppm	1	50	3	5	24	3	41	45
Sb	ppm	0.5	123	21.8	6.2	32.6	4.7	103	126
Ga	ppm	1	6	9	2	40	8	20	11
Zr	ppm	2	31	104	26	367	88	53	39
Y	ppm	1	5	12	4	19	15	20	14
La	ppm	0.1	2.6	6.5	1.5	9.8	7.3	10.9	8.8
Ce	ppm	0.1	6.4	16	3.7	24	17.5	27.3	18.5
Pr	ppm	0.05	0.97	2.41	0.57	3.73	2.64	4.14	2.77
Nd	ppm	0.1	4.3	10.8	2.6	16.2	12.4	18.9	12.5
Sm	ppm	0.1	1.1	2.8	0.7	4.3	3.2	4.8	3
Eu	ppm	0.05	0.32	0.74	0.18	1.12	0.84	1.24	0.79
Gd	ppm	0.1	1	2.6	0.6	4	2.8	4.1	2.7
Tb	ppm	0.1	0.2	0.4	0.1	0.7	0.4	0.7	0.4
Dy	ppm	0.1	0.9	2.3	0.7	4.1	2.6	4	2.6
Ho	ppm	0.1	0.2	0.5	0.1	0.9	0.5	0.8	0.5
Er	ppm	0.1	0.5	1.4	0.4	2.6	1.5	2.2	1.4
Tm	ppm	0.05	0.08	0.2	0.06	0.38	0.23	0.31	0.22
Yb	ppm	0.1	0.5	1.3	0.4	2.4	1.5	1.9	1.4
Lu	ppm	0.01	0.09	0.2	0.06	0.36	0.23	0.3	0.22

Содержание кремнезёма наиболее высоко в глубинных образцах. Максимальное значение в 49% достигается в глубинной части зон 1, 10, 11 – по классификации это соответствует породе основного состава. При этом для поверхностной части зоны 1 содержание кремнезёма составляет 44%, а для зоны 10 и 11 – лишь 19 и 14% соответственно. Минимум содержания кремнезёма достигается в зоне 7 (19%) для глубинных образцов. Соседние 6 и 8 зоны также демонстрируют низкие содержания SiO₂ – 36 и 25% соответственно. Также низкое значение в 24% обнаруживается в 12 поверхностной зоне для глубинной части шлака. Для остальных зон глубинных образцов значения варьируют в пределах 39-45%. Для поверхностных частей шлаков максимум содержания кремнезёма достигается в 1 зоне – 44%. По мере уменьшения глубины значения имеют тенденцию к уменьшению. Минимум содержания SiO₂ приурочен к 8 зоне поверхностной части шлака – 6%.

Значения содержания глинозёма коррелируют с кремнезёмом. Для глубинных частей максимум достигается в 12 зоне – 18%, минимум – 6% в зоне 7. Пониженные значения для глубинных частей также приурочены к зонам 4, 6, 8 и составляют от 12 до 9%. В остальных зонах содержание варьирует в пределах 13-16%. Для поверхностных частей наиболее высокие содержания Al_2O_3 также отмечены в зонах 11-12 – 17 и 18% соответственно. Наиболее низкие значения отмечаются в зонах 6, 7, 8 – 6, 7 и 3% соответственно. В глубинных зонах 1-5 для поверхностных частей значения варьируют от 14 до 9%, повышаясь с глубиной.

Содержание Fe_2O_3 варьирует в пределах 4-10% для глубинных частей шлаков и 2-13% для поверхностных образцов. Для глубинных образцов значения из наиболее глубоких зон 1-3 близки к таковым для зон 9-11 и составляют 9-10%. Минимумы в 4-5% отвечают зонам 7 и 8 для глубинных образцов. Для поверхностных образцов максимум соответствует 12 зоне – 13%. С 1 по 5 зону содержание железа постепенно снижается с 9 до 6%, а в 6 зоне подскакивает до 8%. Зоны 7 и 8 отвечают наиболее низким содержаниям Fe_2O_3 – 5 и 2% соответственно для поверхностных частей шлаков.

Содержание MnO слабо варьирует во внутренних частях шлаков, не превышая 0.2%. Наименьшее значение в 0.03% приурочено в 12 зоне. Содержание MnO в поверхностных частях шлаков заметно ниже для всех зон. Минимумы в 0.03% также отвечают близповерхностным зонам 11 и 12. Содержание MgO для 1-5 и 10-12 зон глубинных частей шлаков отвечают интервалу в 5.4-6.8%. Максимум отвечает зоне 12 – 6.75%. В зонах 6-9 значения оцениваются в 4%. Для поверхностных частей шлаков наиболее высокие значения сохраняются в зонах 1-3 и 11-12. Они на доли % ниже, чем таковые для глубинных частей шлаков. Для зон 4-10 содержание MgO лежит в интервале 2.04 (зона 6) – 4.87% (зона 8). Содержание CaO коррелирует с MgO для глубинных частей шлаков, с превышением на 2%. Минимум в 3.42% отвечает зоне 7. Для поверхностных частей шлаков фиксируются максимумы для зон 9 и 11 в 12.29 и 11.29% соответственно. Для других зон значения ниже по сравнению с глубинными частями шлаков.

Содержание (Na_2O+K_2O) наиболее высоко в 6 зоне для глубинных шлаков – 7.78%, причём со значительным преобладанием K – 6.87%. В зонах 1-5 Na преобладает над K , что демонстрируется и для поверхностных образцов. Значения в этих зонах для глубинных и поверхностных частей отличаются не более, чем на 0.5% для каждой зоны. В 7 зоне содержание K_2O резко падает до 0.39% в образце глубинного шлака и до 0.47% для поверхностного. В менее глубоких зонах сохраняется преобладание Na над K на $\approx 1\%$. Это коррелирует со значениями для поверхностных образцов шлаков, за исключением зоны 9, где содержание K_2O равно 1.73%, а Na_2O – 1.33%.

Содержание TiO_2 для всех зон глубинных частей шлаков близко к 1.2%, кроме зон 7 и 8, со значениями 0.52 и 0.68% соответственно. Для поверхностных частей значения TiO_2 варьируют сильнее, постепенно уменьшаясь с 1.2 до 0.1% с 1 до 8 зоны, а в 9 снова возрастая до 1%. Максимум достигается в 12 зоне – 1.682%.

Содержание P_2O_5 достигает максимума в 12 зоне для глубинной части шлака – 0.56%. Для остальных зон значения близки к 0.4%. Это коррелирует с результатами для поверхностной части шлаков.

Содержание серы наиболее высоко в зонах 6-8 и достигает 10.7% для глубинных частей. Для поверхностных фиксируется повышенное содержание серы для всех зон, относительно глубинных частей, а максимум достигается в 8 зоне – 18%.

Что касается элементов, наиболее высокие значения показывают медь и полиметаллы. Содержание меди для глубинных образцов превышает 10000 ppm в зонах 4, 6, 7 и 8. Наиболее низкое содержание в 12 зоне – 290 ppm. В поверхностных частях содержание Cu, Zn, Pb значительно выше. Минимумы для меди, цинка и свинца составляют 1060, 92 и 203 ppm соответственно. Наиболее высокие значения отвечают центральным зонам. Содержание As наиболее высоко в зоне 12 для глубинной части шлака, а для поверхностной максимум отмечен в зоне 6, где значение превышает 2000 ppm. Содержание Rb и Cs более высоко для поверхностных частей. Максимум наблюдается в 6 зоне – 1180 ppm для Rb и 427 ppm для Cs. Содержание Ba и Sr выше в образцах глубинных шлаков. Значения для Cr и V близки для глубинных и поверхностных образцов. Содержание Bi в глубинных 1-4 зонах ниже предела обнаружения, а затем увеличивается по мере приближения к поверхности до 223 ppm. Содержание Mo в поверхностных образцах выше, чем в глубинных. Максимум достигается в 12 зоне – 676 ppm. Наиболее высокое значение Tl обнаружено в 10 зоне в поверхностной части – 649 ppm. Ni и Co тяготеет к глубинным зонам и частям. Содержание циркония максимально – 367 ppm в 9 зоне поверхностной части шлака. Из редкоземельных элементов преобладает Ce (до 31.8 ppm в 1 зоне для глубинного образца).

В целом, содержание кремнезёма в глубинных частях шлаков выше, чем в поверхностных, а также оно выше в глубинных зонах (1-5). Глубинные части зон 9-11 также высоко, в отличие от поверхностных частей этих зон, что, вероятно, связано с тем, что процессы выветривания затрагивают только поверхность. Минимальные значения содержания SiO_2 отвечают зонам 6-8. Содержание глинозёма наиболее высоко в близповерхностных 11 и 12 зонах как для глубинных, так и для поверхностных частей шлаков. В глубинных зонах 1-5 оно незначительно ниже, а минимумы приурочены к зонам 6-8. Содержание Fe_2O_3 наиболее высоко в неглубоких 11 и 12 зонах как для глубинных, так

и для поверхностных частей шлаков. Оно незначительно выше, чем содержание в наиболее глубоких 1-4 зонах. Наиболее низкие значения отвечают зонам 7 и 8. Содержание СаО преобладает над MgO для всех образцов, при этом максимумам отвечают поверхностные 11 и 12 зоны. Содержание щелочей для всех образцов варьирует от 2 до 7%, в большинстве зон преобладает Na, кроме зоны 6, где он занимает явно подчинённое положение, что отмечается как для глубинных, так и для поверхностных образцов. Содержание TiO₂ для глубинных образцов варьирует слабо, а для поверхностных заметно постепенное уменьшение значения по мере приближения к поверхности. Содержание P₂O₅ для всех измеренных образцов не превышает 0.56%. Содержание серы в поверхностных частях выше по сравнению с глубинными. Максимумам отвечают зоны 6-8, где содержание достигает 18%.

10.2 Результаты рентгеноспектрального микроанализа

В процессе исследования были изучены аншлафы, а также неполированные образцы базальтовых шлаков.

Плагиоклазы

Полевые шпаты являются одними из главных породообразующих минералов в шлаках Второго конуса Большого Трещинного Толбачинского извержения. По данным (Федотов, 1984) главными полевыми шпатами для БТТИ являются плагиоклазы. Они представлены фено- и субфенокристаллами и их обломками размером до 0.5 мм. Составы этих плагиоклазов варьируют от 55 до 74 % анортитового минала, и в целом, их можно разделить на группы с составами An₇₅₋₇₃ и An₆₂₋₆₅. Федотов отмечает, что плагиоклазы с высоким содержанием анортитового минала по всей видимости представляют собой зародышевые минеральные фазы более ранних стадий кристаллизации. По данным термометрии (Федотов, 1984) фенокристаллы плагиоклаза кристаллизуются при температурах 1180-1200°C.

В изученных нами образцах плагиоклазы представляют собой таблитчатые, резко удлиненные кристаллы, достигающие размеров до 150 микрон. Они являются частью основной массы шлаков, слагают до 50-70% площади некоторых участков изученных образцов. Часть кристаллов заметно изломаны, частично изменены в результате взаимодействия с окружающими их минералами. Видно наличие различных последующих минералов (оливина, диопсида), образовавшихся значительно позже первичных плагиоклазов

Химический состав. В результате интерпретации химических анализов изученных плагиоклазов видно, что из 106 полученных анализов 93 относятся к составу лабрадора (содержат Ca в диапазоне от 0.5 до 0.7 *apfu*, и Na от 0.3 до 0.5 *apfu*).

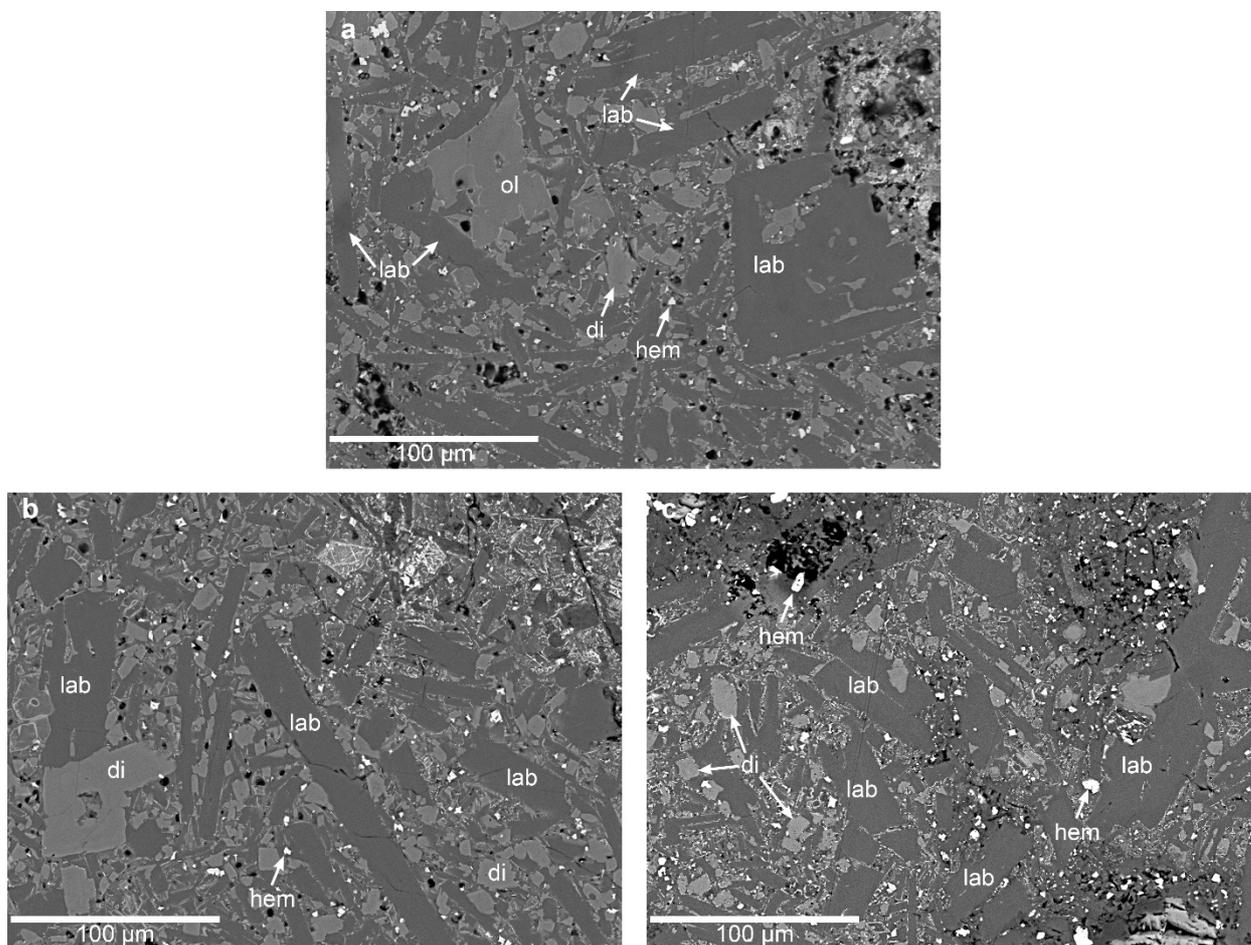


Рисунок 12. Морфология агрегатов оливина (ol), лабрадора (lab), диопсида (di) и небольших вкраплений гематита (hem) в полированном срезе базальтов из фумаролы «Ядовитая»

Средние химические составы в изученных нами образцах в целом хорошо коррелируют с данными (Федотов, 1984). Средние содержание SiO_2 , Al_2O_3 , CaO отвечают таковым в литературе (Федотов, 1984). В ряде анализов прослеживается довольно низкое содержание Al_2O_3 , однако это не искажает общую картину (среднее – 28.6 мас. % близко к максимальному значению – 30.98 мас. %). Относительно содержания кальция видно, что минимальное значение составляет 7.1, что не типично для большинства полученных нами анализов. Однако, данный минимум в содержании CaO относится к тому же зерну, которое имеет максимум по содержанию железа. К тому же зерну относится завышенное содержание титана. Оно составляет 0.794 против 0.07 – 0.19 по данным Федотова. Такой вклад в завышение среднего значения вносит зерно плагиоклаза, имеющие в анализе 1.71

мас. % оксида титана (участок 191, анализ 1229). Кроме того, в том же зерне отмечается 0.81 мас. % P_2O_5 .

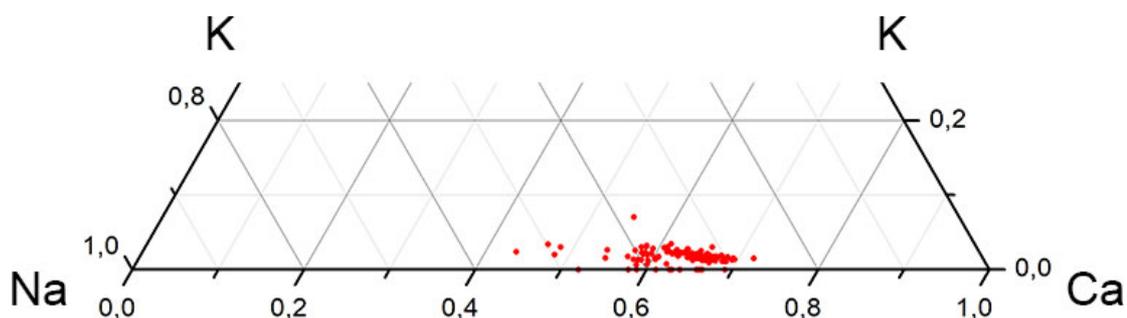


Рисунок 13. Химический состав плагиоклазов из изученных образцов базальтов фумаролы «Ядовитая»

В трех анализах (из 106) была встречена сера, но ее количество не превышает 1.35 мас.% SO_3 . Максимум наблюдается в анализе 1673 (участок 217). Данный анализ сделан со значительным отступом от границ зерен, однако во втором анализе на данном зерне сера отсутствует. Этот момент является крайне интересным и требует дополнительного изучения. В литературе, посвященной химизму плагиоклазов БТТИ не нашлось ни одного примера вхождения серы в состав данных минералов.

В целом ряде литературных источников (Волынец, 1978; Минералы, 2003) отмечается наличие таких распространенных для плагиоклазов элементов как Sr и Ba. В наших анализах данные элементы не встречаются, что представляется необычным с геохимической точки зрения.

Таблица 3. Статистика химических анализов плагиоклазов из изученных образцов

	Среднее	Min	Max
Na_2O	4.017	2.71	6.1
MgO	0.495	0	2.69
Al_2O_3	28.561	17.86	30.98
SiO_2	52.578	50.08	55.63
P_2O_5	0.810	0	0.81
SO_3	1.023	0	1.35
K_2O	0.326	0	0.76
CaO	12.958	7.1	15.25
TiO_2	0.794	0	1.71
FeO	1.356	0.84	8.44

Многие зерна плагиоклазов в изученных образцах имеют сильно удлинённый облик. Для большинства из них были сделаны химические анализы в различных точках по

протяженности, с целью установить возможную зональность. Однако результаты этих анализов показали существенную однородность зёрен по составу, зональность не была обнаружена ни в одном зерне.

Стоит отметить ряд закономерностей в изменении составов плагиоклазов при переходе от наиболее глубоких зон Ядовитой фумаролы к поверхностным. Наблюдается небольшое возрастание в полученных химических анализах среднего количества железа при сравнении образцов Y_{ad}-2, Y_{ad}-14 (1.30 и 1.28 мас.%, соответственно) против образца Y_{ad}-16 (1.49 мас.%). Обратная тенденция наблюдается для среднего содержания Na – 4.34, 3.93 и 3.65 мас.% для образцов Y_{ad}-2, Y_{ad}-14 и Y_{ad}-16, соответственно.

Пироксены

Согласно данным (Федотов, 1984) клинопироксены в базальтах северного прорыва БТТИ представлены относятся к диопсид-геденбергитовому ряду, и представлены фенокристаллами и субфенокристаллами диопсида и диопсид-авгита состава Ca₄₂₋₄₅Mg₄₄₋₅₀Fe₇₋₁₁.

В изученных образцах пироксены представлены разноориентированными таблитчатыми кристаллами, вместе с плагиоклазами, заполняющими основную массу. Они однородны, и зональности в кристаллах не наблюдалось. Единственные изменения, связанные в кристаллами пироксенов – это тончайшие каймы вокруг некоторых кристаллов.

Полученные анализы пироксенов (в сумме 29 анализов) хорошо согласуются с данными (Федотов, 1984). Средние содержания главных оксидов в изученных образцах пироксенов укладываются в ряд диопсида-геденбергита, и позволяют отнести данные анализы к диопсидовому миналу. Для него сумма FeO и Fe₂O₃ не превышает 16.25% (Федотов, 1984). В наших анализах общее содержание железа (в виде FeO) составляет не более 11 мас.%, со средним значением 9.55%.

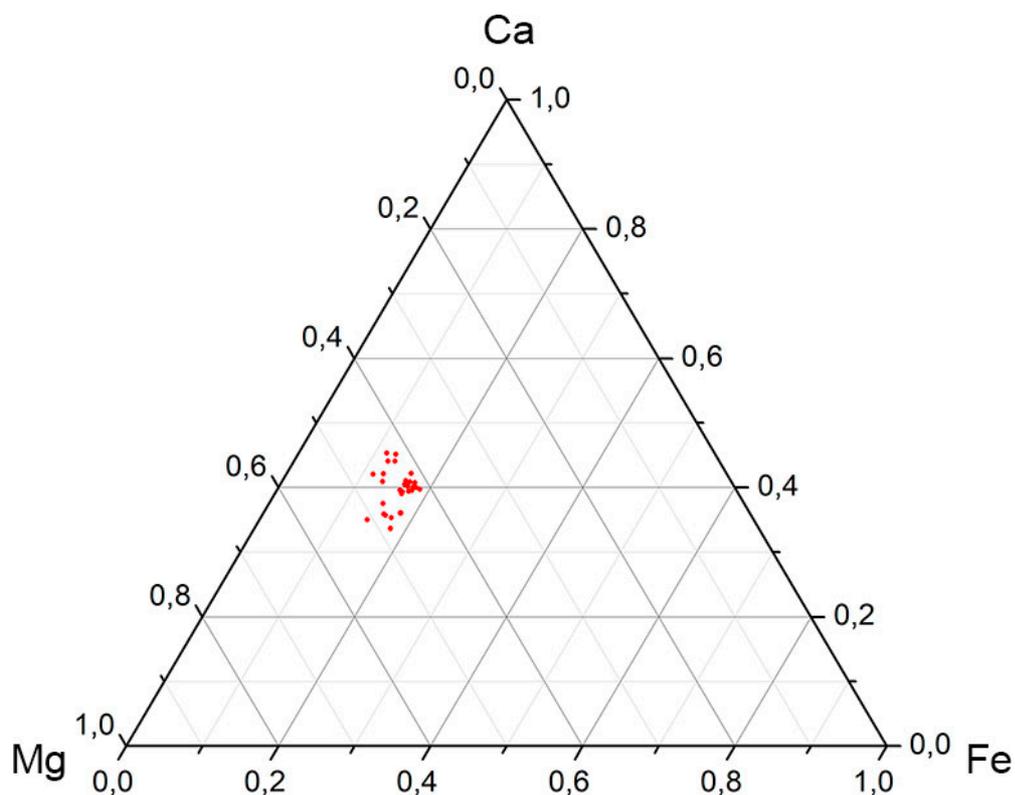


Рисунок 14. Химический состав пироксенов из изученных образцов базальтов фумаролы «Ядовитая»

Таблица 4. Статистика химических анализов пироксенов из изученных образцов

	Сред	Мин	Макс
Na ₂ O	0.48	0	0.71
MgO	15.06	13.26	17.37
Al ₂ O ₃	4.61	2.33	6.6
SiO ₂	49.82	47.71	52.04
K ₂ O	0.07	0	0.07
CaO	18.82	15.92	21.28
TiO ₂	1.40	0.68	2.04
V ₂ O ₅	0.35	0	0.35
Cr ₂ O ₃	0.79	0	0.95
MnO	0.21	0	0.21
FeO	9.55	6.74	11

Как и в случае с плагиоклазами, небольшие взаимообратные корреляции наблюдаются для Mg и Fe. При переходе от более глубоких зон к поверхности – для

образцов Yad-2, Yad-14 и Yad-16 – установлены средние содержания Mg, равные 15.41, 15.09 и 14.44 мас.%. Соответственно с ними, возрастает среднее содержание железа.

Оливин

Федотов (1984) разделяет оливины в продуктах базальтов БТТИ на два типа. Первый тип (т.н. Ol I) характеризуется составом – 85-90% фаялитового минала. Второй – Ol II – 72-76% фаялитового минала. Эти типы характерны для двух типов базальтов БТТИ: магнезиальных умеренной щелочности и и субщелочных глиноземистых, соответственно. В базальтах промежуточного состава преобладают оливины первого типа. В работе (Волынец и др., 1978 со ссылкой на (Simkin, Smith, 1970) отмечается, что немаловажным индикатором в химизме оливинов является содержание Ca. В работе (Simkin, Smith, 1970) предлагается проводить границу между «вулканическими» и «плутоническими» оливинами по значению Ca в них 0.1%, а основным фактором, определяющим степень вхождения Ca в решетку оливина, считают давление.

В изученных нами образцах оливин представлен крупными кристаллами, с большим количеством изменений поверхности (рельефа). Размер зерен достигает 100-150 микрон.

По своему составу все изученные зерна оливина относятся к фаялиту. Содержание Mg в них находится в диапазоне 40.14 – 43.15 мас.%, и соответственно, 1.51 – 1.63 *apfu*. Измерения состава делались в разных точках зёрен, и показали их однородность. Три состава изученных оливинов включают Ca. Все три содержания кальция (см. таблицу 6) превышают 0.1 мас. %.

Таблица 5. Химические анализы изученных зёрен оливина

	Спектр								Среднее	Min	Max
	1536	1537	1538	1117	1125	1127	1128	1224			
MgO	42.82	40.69	41.73	43.15	40.7	40.89	41.82	40.14	41.4925	40.14	43.15
SiO ₂	40.84	41.04	40.73	40.11	39.72	39.27	39.54	39.41	40.0825	39.27	41.04
CaO				0.23	0.45			0.38	0.3533	0	0.45
MnO				0.17				0.27	0.22	0	0.27
Fe _{tot}	15.24	16.71	16.36	15.59	18.21	17.92	16.37	17.36	16.72	15.24	18.21
Сумма	98.89	98.44	98.81	99.24	99.09	98.08	97.73	97.55			

Таблица 6. Химический состав изученных зёрен оливина (в а.ф.)

	Спектр							
	1536	1537	1538	1117	1125	1127	1128	1224
MgO	1.613	1.533	1.572	1.626	1.534	1.541	1.576	1.512
SiO ₂	1.032	1.037	1.029	1.014	1.004	0.993	0.999	0.996
CaO				0.006	0.012			0.010
MnO				0.004				0.006
FeO	0.322	0.353	0.346	0.330	0.385	0.379	0.346	0.367

Эксгальционная минерализация

На границах пор проявляется богатая эксгальционная минерализация. Ввиду высоких температур преобладают безводные сульфаты. Прекрасно видно взаимодействие силикатной и сульфатной минерализации на картах приведенного ниже фрагмента (по части S и Si). Также видно преобладание в зонах эксгальционной минерализации меди и калия. Главный из сульфатных минералов – эвхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ – хорошо известный эксгальционный медный сульфат (Scacchi, 1884, Siidra et al., 2019). Он составляет большую часть пор в шлаках. Проявляет значительную трещиноватость. Находится в тесном сростании с ангидритом, как в переходных зонах между первичными и вторичными минералами, так и с «захватом» отдельных зерен ангидрита. Также встречаются отдельные зёрна корякита $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$ (Siidra, 2020). Большая часть из них являются хорошо сформированными кристаллами, находятся как на границе зон, так и в «массе» эвхлорина. Из морфологии и взаимоотношения кристаллов эвхлорина и корякита можно сделать предположение, что последний образуется в результате контакта первичных минералов с эксгальционными агрегатами эвхлорина.

Во многих зонах образцов со вторичной сульфатной минерализацией находятся разного размера зерна англезита PbSO_4 .

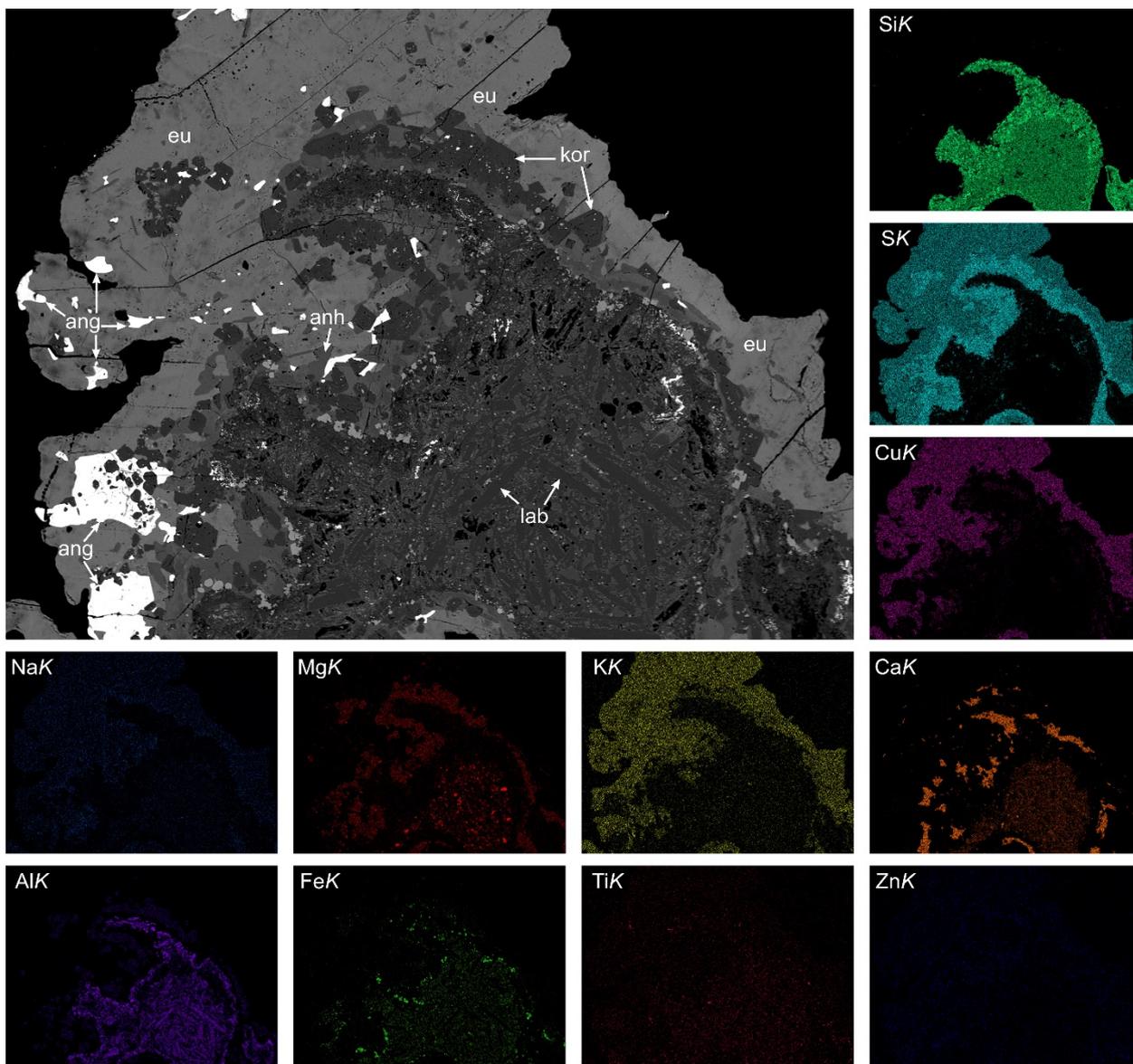


Рисунок 15. Взаимоотношение первичной силикатной и вторичной сульфатной мнерализации на поверхности базальтового шлака. По данным картирования отчётливо видна связь меди, калия (в небольшом количестве натрия) и сульфат-содержащей зоны, так как главным сульфатными минералом ассоциации является эвхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$

Интересно отметить наличие в изученных образцах фаз, содержащих свинец. Главным из минералов Pb является англезит PbSO_4 . Зёрна англезита весьма чистые и однородные по составу. В ряде анализов отмечается наличие Cu и Ca, но это можно связать с захватом из соседних зерен. Другим типичным простым сульфатом в данной ассоциации является ангидрит CaSO_4 . Его зерна расположены на контакте первичного вещества шлака и эксгалационных сульфатных минералов.

Любопытные результаты дало элементное картирование рассмотренной зоны. По его результатам прекрасно различаются участки первичной минерализации и вторичных эксгалационных минералов. Особенно хорошо это видно по распределению Si и S, так как

первичные минералы представлены силикатами, а эксгалационная составляющая сложена сульфатными соединениями. Кроме этого, видны различия зон по содержанию меди. Этот элемент является видообразующим в эвхлорине $KNaCu_3O(SO_4)_3$, и вследствие этого видно его высокое содержание на соответствующих участках элементной карты. Зона, промежуточная между первичными силикатами и эксгалационными сульфатами, которая, как отмечалось выше, богата ангидритом, имеет высокие содержания кальция, что хорошо прослеживается на карте данного элемента.

Внутренняя часть рассматриваемой зоны также «отбивается» по значительным содержаниям алюминия, так как в число основных минералов шлака входят плагиоклазы. Небольшие содержания железа связаны с вкраплениями гематита, находящимися между зерен основных порообразующихся минералов. Незначительные содержания цинка в исследованных минералах, возможно, связаны с изоморфизмом меди, однако по элементным картам количество Zn почти не заметно.

В образцах Yad-14 и Yad-16 обнаружен ряд химических анализов, которые достоверно не сопоставлены ни с одним известным минералом (таблица 5). Первый из них представляет собой сульфат меди, магния и натрия. Второй анализ имеет близкий валовый состав, но отличается стехиометрией – другое соотношение Mg и Cu. Третий анализ содержит значительное содержание свинца, и тем отличается от большинства обнаруженных эксгалационных фаз (кроме англезита), и представляет особый интерес.

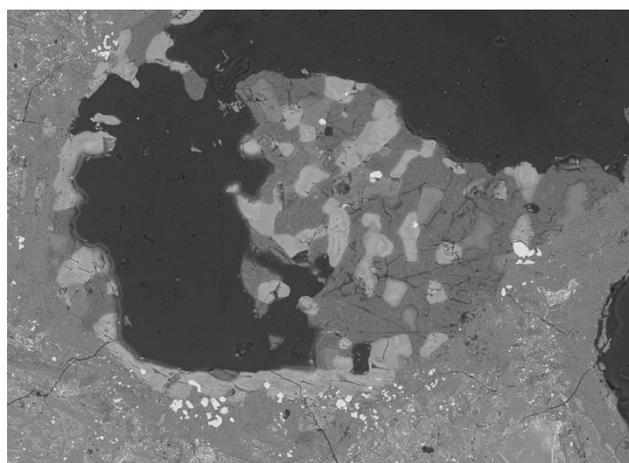
Таблица 7. Химический состав ряда эксгалационных сульфатов из изученных образцов

	Спектр		
	1577	1139	1141
Na ₂ O	7.71	7.13	10.2
MgO	17.88	9.67	4.84
Al ₂ O ₃			6.76
SO ₃	61.07	56.98	58.88
K ₂ O		0.4	1.52
CaO	0.93	0.6	1.71
FeO _{tot}			1.11
CuO	10.54	17.39	
ZnO	1.75	2.83	
PbO			10.14
Сумма	99.88	95.01	95.15

Прекрасный пример эксгальционнной минерализации приведен на изображении ниже (рисунок 16 (а)), (образец Yad-14) где представлена поверхность одной из пор изучаемого базальтового шлака. Данная поверхность инкрустирована несколькими эксгальционнными минералами, прорастающими друг друга. Данные срастания представляют собой ангидрит и сульфат Na, Mg и меди. Также наблюдаются мелкие вкрапления гематита, которые характерны для всей поверхности образцов, а часто – и их внутренних частей.

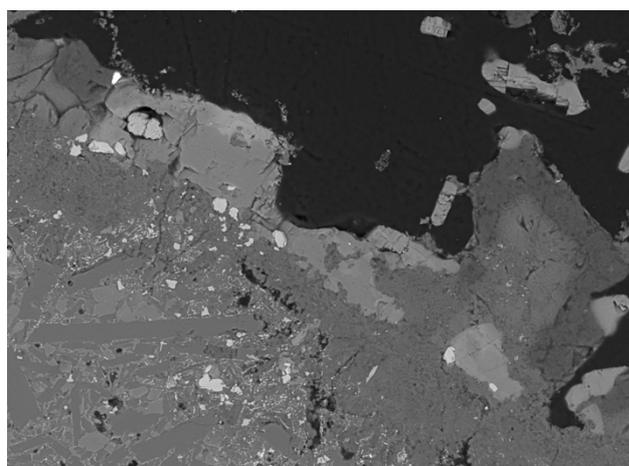
Другой пример минерализации поверхности шлака приведен на изображении (рисунок 16 (b)) ниже. На данном участке наблюдается определенная зональность в одном из кристаллов. По изображению с СЭМ видно, что внутренняя часть (размером до 50 μm) имеет один химический состав, а внешняя часть кристалла – «обрамление» толщиной до 20 μm – другой состав. Внутри данный кристалл сформирован лангбейнитом $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, во внешней части – сульфатом Cu, Al и щелочных металлов.

На том же изображении можно проследить характер взаимоотношения первичной и эксгальционнной минерализации. Для данной зоны хорошо прослеживается «раздробленность» шлаковых минералов – лабрадора, диопсида. Отмечается повышенное содержание гематита. В отличие от первичных минералов, эксгальционнные характеризуются значительно большим размером кристаллов. К примеру, на рисунке 16 (b) наблюдается относительно большой кристалл ангидрита, достигающий 80 μm в длину при ширине до 40 μm .



Yad-14_0005

HL D5.7 x300 300 um



Yad-14_0001

HL D5.6 x600 100 um

Рисунок 16. Взаимотношения минералов на поверхности пор в изученном образце Yad-16

На образце из наиболее богатой эксгальционными минералами зоны (Yad-16) также наблюдается ряд интересных особенностей, как морфологических, так и химических. С точки зрения морфологии мы вновь можем наблюдать значительную крупнокристалличность зоны эксгальционных минералов, инкрустирующую поверхность шлака. Кристаллы в данной зоне представлены тесными срастаниями, в том числе с «захватом» отдельных зерен. В данном образце имеют место сульфаты тяжелых элементов – в частности, сульфат свинца – англезит $Pb(SO_4)$. Он представлен крупными зернами, достигающими 200 μm . В срастаниях с англезитом находятся кристаллы сульфата К и Cu – предположительно федотовит $K_2Cu_3(SO_4)_3O$ (Vergasova et al., 1988). Часть из зерен «захвачена» англезитом. Кристаллы сульфатных минералов в данной зоне имеют примеси алюминия, кальция, кремния – вероятно, захваченные из породообразующих минералов.

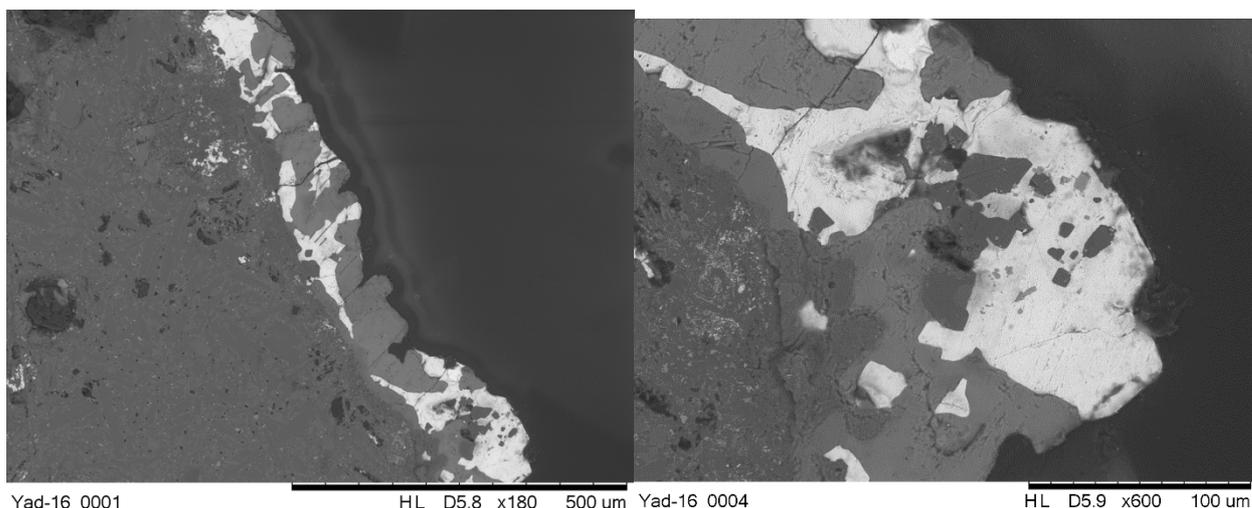


Рисунок 17. Взаимотношения минералов на поверхности пор в изученном образце Yad-16.

Минерализация на поверхности образцов шлака

Широкое разнообразие минералов представлено на поверхности образцов вулканического шлака. Поверхность образцов предстает собой как выходы первичных минералов шлака, так и эксгальционную минерализацию. Зачастую, те и другие минералы сосуществуют находясь в тесных срастаниях.

Минералы на поверхности образцов из самых нижних зон Ядовитой fumarолы представлены в основном самими породообразующими минералами. Наблюдаются хорошо образованные кристаллы гематита, кристаллы ангидрита. Видны массивные образования, сложенные кремнеземом, требуют детальной диагностики на предмет кристалличности. Зерна гематита имеют ступенчатый рельеф. По химизму характеризуются приемами меди, титана.

В каверне на одном из образцов наблюдается кристалл минерала, по валовому составу схожего с вагнеритом $(\text{Mg,Fe}^{2+})_2(\text{PO}_4)\text{F}$, однако безжелезистый. Ангидрит на поверхности шлаков представлен относительно плоскими, сильно трещиноватыми выходами. В кавернах между ними находятся плотные срастания других минералов.

Местами на поверхность шлака выходят полевые шпаты, в основном они представлены мелкими присталлами, находящимися среди

Исследование изотопного состава серы и кислорода

В рамках данной работы были проведены исследования изотопного состава серы и кислорода в сульфатных минералах. Традиционно, изотопная систематика серы является одним из активно используемых подходов к изучению сульфидных месторождений (Liu, 2020, Marbouti, 2020). Однако, данный подход также применяется и к изучению вулканизма. В последние десятилетия изотопия применялась к изучению различных извержений, в частности – вулканов Японии (Ikehata and Maruoka, 2016, 2019), Гавайских островов (Sakai et al., 1982), Ирана (Zelenski, 2020), Исландии (Torssander, 1988).

В настоящей работе был рассмотрен изотопный состав серы и кислорода для ряда образцов эксгалиационных минералов Ядовитой fumarолы – эвхлорина $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$, халькокианита CuSO_4 и долерофанита $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$. Кроме них для исследований был взят образец «соляных» сталагмитов (рисунок 18) из лавоводов ТТИ 2012-2013 годов, представленных смесью блёдита $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, афтиталита $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ и тенардита Na_2SO_4 . Кроме того, с целью сравнения были использованы образцы самородной серы из fumarол вулкана Мутновский (п-ов Камчатка) и fumarол кратера Ла-Фосса, вулкан Вулькано (Сицилия, Италия).

Таблица 8. Результаты измерений изотопного состава серы и кислорода

№	Состав	$\delta^{34}\text{S}$ [‰, VCDT]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰, VSMOW]
1	Самородная сера S (Мутновский)	-2.8	
2	Самородная сера S (Вулькано)	-3.7	
3	Фрагмент сульфатного сталагмита	4.3	11.7
4	Эвхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$	1.7	13.4
5	Халькокианит CuSO_4	3.6	10.0
6	Долерофанит $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$	1.0	15.0



Рисунок 18. Сульфатные сталагмиты из лавоводов (лавовых пещер) Трещинового Толбачинского извержения 2012-2013 годов.

Результаты по самородной сере (-2.8 ‰ для в. Мутновский и -3.7 ‰ для в. Вулькано) хорошо коррелируют с опубликованными данными, к примеру по Флегрейским полям (Piochi et al., 2015).

Результаты изотопной систематики кислорода $\delta^{18}\text{O}$ отличаются в большую сторону от опубликованных ранее результатов по породообразующим минералам с Ключевского вулкана (Dorendorf, 2000, Auer, 2009). В данных работах приводятся значения $\delta^{18}\text{O}$ равные 5.1-7.6‰ для оливина и 5.7-7.7‰ для клинопироксена. Там же отмечается, что данные диапазоны величин $\delta^{18}\text{O}$ являются заметно большими, чем значения для типичных мантийных расплавов.

В неполированных образцах были сделаны фотографии морфологии кристаллов. В таблице приведены фотографии кристаллов.

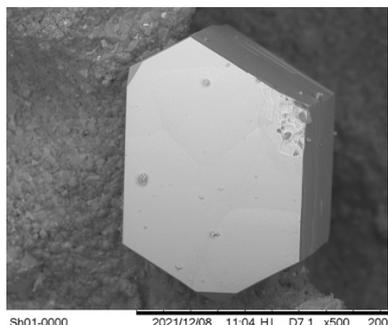


Рисунок 19. Кристалл кристобалита

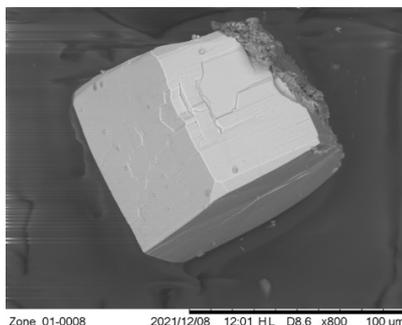


Рисунок 20. Купрошпинель

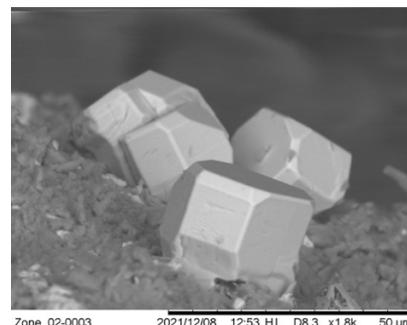


Рисунок 21. Кристаллы гематита

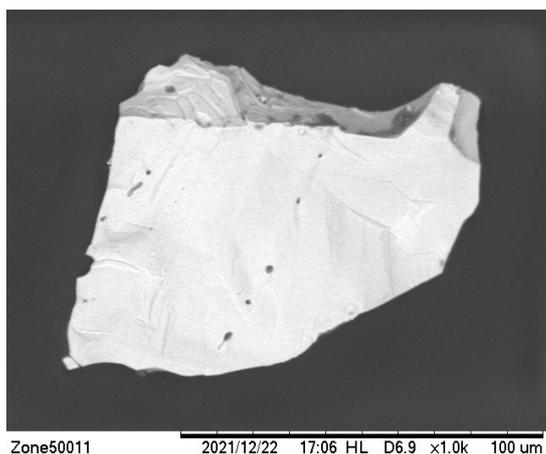


Рисунок 22. Минеральные выделения тенорита

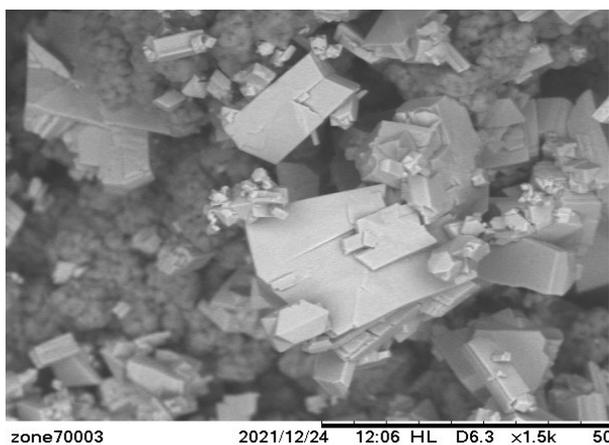


Рисунок 23. Срастания кристаллов тенорита

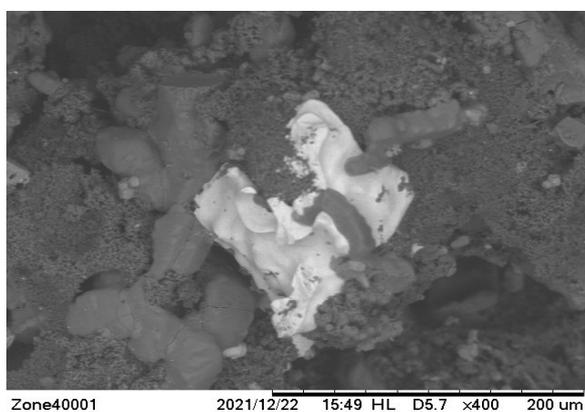


Рисунок 24. Выделения англезита

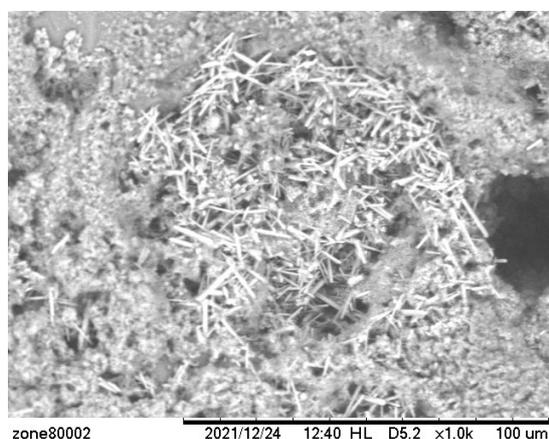


Рисунок 25. Игольчатые агрегаты халькокианита

В результате анализа были получены спектры для отдельных участков шлаков. Минеральные фазы были определены с использованием элементного состава. Были определены минералы: кристобалит, купрошпинель (Sharygin et al., 2018), тенорит, англезит, халькокианит. Исследование подтверждает отсутствие медных минералов в глубинных зонах. Особенностью шпинелей Толбачика является присутствие значительного количества меди (Pekov et al., 2018).

10.3 Результаты рентгенофазового анализа

В таблице приведены результаты количественного рентгенофазового анализа для 24 проб.

Таблица 9. Результаты количественного рентгенофазового анализа

	Глубинная часть		Поверхность	
1	Лабрадор	54.89%	Ангидрит	28.66%
	Диопсид	12.62%	Гематит	28.22%
	Гематит	10.65%	Лангбейнит	22.70%
	Кристаллит	9.26%	Кристаллит	20.41%
	Оливин	5.38%		
	Ангидрит	3.92%		
	Лангбейнит	3.28%		
2	Лабрадор	47.60%	Ангидрит	25.22%
	Диопсид	14.97%	Муллит	22.83%
	Гематит	11.87%	Лангбейнит	20.16%
	Лангбейнит	8.45%	Гематит	15.99%
	Ангидрит	8.41%	Кристаллит	15.80%
	Кристаллит	5.45%		
3	Муллит	3.25%		
	Лабрадор	36.08%	Ангидрит	34.08%
	Кристаллит	12.17%	Кристаллит	29.51%
	Диопсид	11.19%	Муллит	22.95%
	Гематит	11.04%	Гематит	13.46%
	Ангидрит	10.35%		
	Лангбейнит	8.83%		
4	Муллит	6.76%		
	Оливин	3.57%		
	Лабрадор	35.28%	Кристаллит	43.47%
	Кристаллит	14.52%	Муллит	22.82%
	Ангидрит	13.69%	Гематит	11.09%
	Лангбейнит	11.72%	Англезит	6.66%
	Диопсид	10.93%	Гексагидрит	6.36%
5	Гематит	8.26%	Лангбейнит	5.00%
	Оливин	5.60%	Ангидрит	4.61%
	Лабрадор	39.57%	Кристаллит	25.85%
	Диопсид	20.88%	Муллит	16.61%
	Гематит	13.51%	Ангидрит	15.95%
	Ангидрит	12.91%	Лангбейнит	15.56%
	Кристаллит	11.90%	Англезит	13.15%
6	Сильвин	0.82%	Гематит	12.87%
	Оливин	0.41%		
	Лабрадор	22.40%	Пуатвенит	20.94%
	Лангбейнит	21.16%	Кристаллит	15.99%
	Кристаллит	20.65%	Алюмоключевскит	15.86%
	Ангидрит	13.87%	Халькантит	13.03%
6	Муллит	7.48%	Эвхлорин	10.06%
	Гематит	7.39%	Гематит	9.19%

	Алюмоключевскит	5.78%	Ангидрит	4.73%
	Англезит	1.28%	Халькокианит	4.70%
			Лангбейнит	3.35%
7			Гексагидрит	2.12%
			Халькантит	25.98%
			Халькокианит	21.61%
			Пуатвенит	18.18%
			Гематит	17.75%
8			Ангидрит	16.45%
	Калиохальцит	32.97%	Калиохальцит	49.94%
	Лабрадор	18.22%	Эвхлорин	13.36%
	Диопсид	15.45%	Лангбейнит	12.44%
	Гематит	8.33%	Гематит	10.62%
	Оливин	8.09%	Пуатвенит	9.75%
	Ангидрит	6.58%	Халькантит	2.55%
	Лангбейнит	6.19%	Ангидрит	1.34%
9	Крестобалит	4.16%		
	Диопсид	38.50%	Ангидрит	59.42%
	Лабрадор	30.68%	Гематит	31.21%
	Ангидрит	16.88%	Ральстонит	7.02%
	Гематит	7.68%	Крестобалит	2.35%
10	Крестобалит	6.28%		
	Лабрадор	49.92%	Тенорит	44.56%
	Диопсид	22.84%	Лангбейнит	41.75%
	Оливин	21.82%	Гематит	6.14%
	Гематит	3.29%	Ангидрит	5.07%
11	Ангидрит	2.13%	Крестобалит	2.25%
	Лабрадор	52.62%	Ральстонит	53.84%
	Диопсид	26.95%	Ярозит	16.94%
	Оливин	10.36%	Гематит	9.32%
	Гематит	6.95%	Ангидрит	6.61%
	Ангидрит	2.97%	Вернеит	6.57%
	Ральстонит	0.15%	Веберит	4.32%
			Бассанит	2.38%
12	Ральстонит	74.89%	Веберит	43.69%
	Гематит	8.39%	Гематит	21.65%
	Вернеит	6.18%	Ярозит	15.49%
	Веберит	6.08%	Вернеит	11.99%
	Оливин	4.26%	Ральстонит	3.08%
	Ангидрит	0.20%	Бассанит	2.69%
			Ангидрит	1.41%
Чистый			Лабрадор	56.60%
			Диопсид	31.30%

			Оливин	10.78%
			Гематит	1.32%

Содержания для поверхностных частей были пронормированы за вычетом породообразующих минералов – оливина, диопсида, лабрадорита.

Породообразующими минералами шлаков являются лабрадор (до 55%), клинопироксен – диопсид – до 38%, гематит до 28%, оливин до 20%. Они встречаются практически во всех пробах, как в глубинных, так и в поверхностных частях. Исключение составляют 4, 8, 9, 11 и 12 зоны, в которых не были обнаружены пики лабрадора и диопсида, однако гематит присутствует в них до 21%. Содержание лабрадора, клинопироксена и оливина в глубинных образцах 1 зоны коррелируют с таковым в глубинных образцах 9-11 зон и достигает там наибольших значений (до 88% суммарно), что близко к составу чистого шлака, содержащего только породообразующие минералы. Гематит был определён во всех пробах. Его содержание слабо варьирует (от 5 до 12%) в 23 пробах и достигает максимума в 28% в поверхностной части самой глубокой зоны. Также, во всех пробах из фумаролы был зафиксирован ангидрит. Наименьшее его содержание – в глубинной пробе 12 зоны – менее 1%; наибольшее – в поверхностной части 9 зоны, где он является породообразующим и его содержание достигает 59%. В остальных пробах его содержание оценивается от 1 до 16%. Во многих пробах, кроме 7, 8, 11, 12 и глубинной части 10 зоны, был обнаружен кристобалит. Его содержание колеблется от 2% в поверхностной части 10 зоны до 43% в 4 зоне. В других зонах он был зафиксирован в количестве от 5 до 22%. Во всех зонах до 6, включительно, а также в 8 зоне, был отмечен минерал лангбейнит. Его содержание достигает максимума в поверхностной части 10 зоны – 41%. В более глубоких зонах (2-6) обнаруживается муллит, содержание которого, в основном, не превышает 15%, при этом его содержание в поверхностных частях выше, чем в глубинных. В 4-6 зонах обнаруживается до 11% англезита. Медьсодержащие сульфаты приурочены к 6, 7, и 8 зонам. Они представлены минералами алюмоключевским, халькантитом, халькокианитом, калиохальцитом, эвхлорином, пуатвенитом и являются породообразующими в этих зонах, достигая 90% суммарно. В поверхностной части 9 зоны начинает появляться ральстонит, содержание его растёт до 75% в глубинной части 12 зоны, что обусловлено процессами выветривания. Поверхностная часть 10 зоны на 45% сложена теноритом, который не был отмечен в других зонах. У поверхности в значительном количестве (44%) присутствует алюмофторид – веберит, а также отмечены ярозит и бассанит. В поверхностной части 11 зоны, и в 12 зоне был обнаружен вернеит (до 12%).

Таким образом, минеральный состав зон фумаролы «Ядовитая» сильно отличается от состава чистого вулканического шлака. И если в глубинных частях 1-5 и 9-12 зон

большую часть породы слагают породообразующие минералы, а вторичные представлены в меньшем количестве, в зонах 6-8 количество оливина, лабрадорита и клинопироксена составляет менее 30%. Появление сульфатов – лангбейнита – отмечается уже с 1 зоны, причём их содержание выше в поверхностных частях. Минеральный состав 6-8 зон отвечает в основном сульфатам меди. В наименее глубоких зонах, особенно в поверхностных частях, начинают появляться минералы – продукты выветривания – ральстонит, ярозит, бассанит.

10.4 Результаты рентгеновской томографии

Для исследования на томографе образец вулканической бомбы был выпилен в трёх перпендикулярных направлениях для лучшего понимания процессов внутри и снаружи. Были получены следующие результаты:

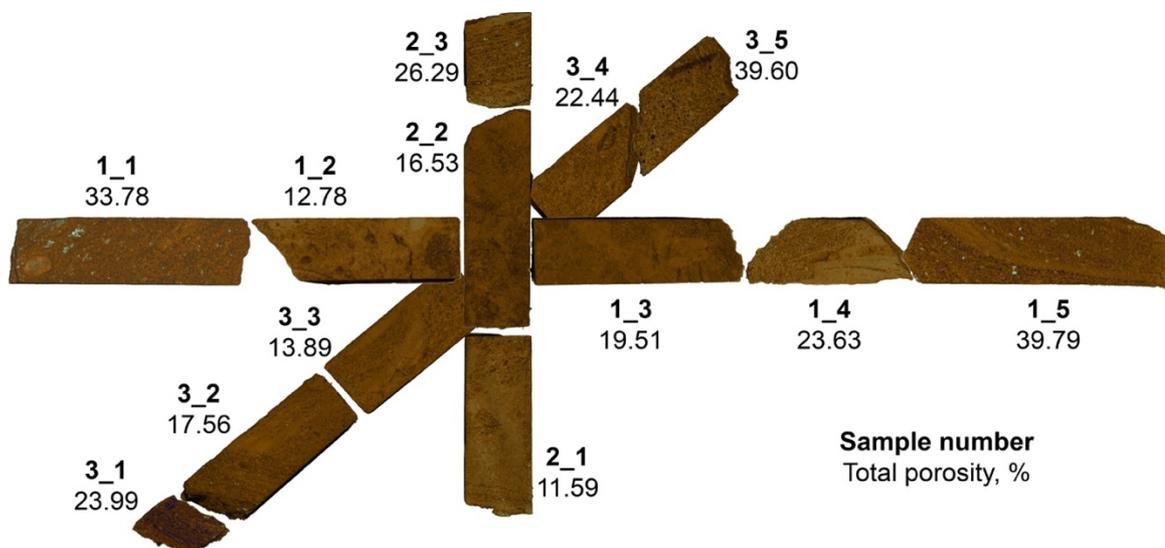


Рисунок 26. Результаты томографии образца

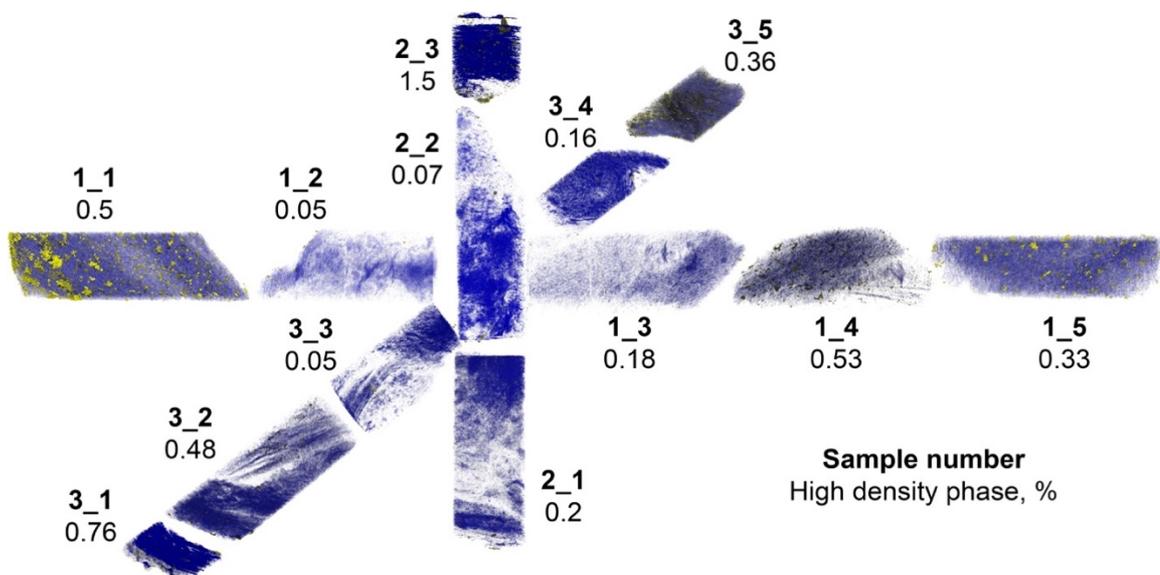


Рисунок 27. Распределение плотных фаз в образце

Таблица 10. Результаты томографии

Образец	Томографическая пористость, %			Плотные фазы, %
	открытая	закрытая	общая	
1_1	33.2	0.87	33.78	0.5
1_2	11.38	1.59	12.78	0.05
1_3	18.59	1.13	19.51	0.18
1_4	22.59	1.36	23.63	0.53
1_5	39.58	0.33	39.79	0.33
2_1	9.11	2.72	11.59	0.2
2_2	14.09	2.84	16.53	0.07
2_3	24.3	1.94	26.29	1.5
3_1	22.84	1.48	23.99	0.76
3_2	15.71	2.19	17.56	0.48
3_3	11.7	2.5	13.89	0.05
3_4	21.26	1.5	22.44	0.16
3_5	39.4	0.29	39.6	0.36

Согласно полученным данным, наиболее пористые участки приурочены к поверхности вулканической бомбы. По мере движения к центру образца пористость постепенно снижается. Поскольку минералы концентрируются в порах, большинство из них локализуется на поверхности образца и практически не проникает внутрь.

Заключение

При выполнении бакалаврской работы мной был выполнен литературный обзор по геологии и минералогии вулканов Ключевской группы. В рамках решения задач освоены выполнение и интерпретация следующих методов: количественный рентгенофазовый анализ, микронзондовый анализ, валовый химический анализ и рентгеновская микротомография. По результатам последнего выявлено, что пористость вулканической бомбы во внутренней её части намного ниже, чем во внешней. Такая особенность вызвана процессами формирования бомбы. Медьсодержащие минералы обнаруживаются в бомбах только в приповерхностной части. Во внутренних частях бомбы медьсодержащие минералы отсутствуют. В вулканических шлаках медьсодержащие минералы встречаются по всему объёму материала. В шлаках все поры сообщаются между собой через микроканалы, о чём говорит присутствие медьсодержащих минералов в глубинных частях образцов. Поры в шлаках можно рассматривать в качестве микрореакторов для кристаллизации минералов с участием газов и частичного растворения первичных породообразующих минералов шлаков.

Медьсодержащие минералы, такие как тенорит, а также сульфаты фиксируются в центральных частях шлаков и из самых глубоких (высокотемпературных), и из приповерхностных (низкотемпературных) зон. Наибольшее минеральное разнообразие различных сульфатов приурочено к зонам 6, 7, 8, которые соответствуют температурам приблизительно в 300 °С. Приповерхностные зоны фумаролы «Ядовитая» сложены преимущественно фторидными минералами с очень высокими содержаниями алюминия.

Выявлен целый ряд аномалий по содержаниям ряда элементов в зависимости от глубины и температуры, что требует дополнительных исследований и детальной интерпретации.

Список использованной литературы:

- Арискин, А.А., Бармина, Г.С., Озеров, А.Ю., Нильсен, Р.Л. Генезис высокоглиноземистых базальтов Ключевского вулкана. // *Петрология*, 1995, 3(5), 42–67.
- Бахтеев, М.К., Тихомирова С.Р., Свердлов В.С. Геолого-структурная позиция позднемиоцен-плиоценового щелочного магматизма восточной Камчатки // *Отечественная геология*, 1995, 4, 37–44.
- Брайцева, О.А., Мелекесцев, И.В., Пономарева, В.В. и др. Возраст действующих вулканов Курило-Камчатского региона. // *Вулканология и сейсмология*. 1994, 4(5). 5–32.
- Вергасова, Л.П., Кирсанова, Т.П. Муассанит в продуктах деятельности вулканов. // Матер. сессии Камчатского отделения ВМО “Петрология и металлогения базит-гипербазитовых комплексов”, Петропавловск-Камчатский, 26–28 апреля 2000 г. Петропавловск-Камчатский. 95–96.
- Вергасова, Л.П., Филатов, С.К., Дунин-Барковская, В. В. Постэруптивная деятельность Первого конуса БТТИ и современное вулканогенное формирование бокситов. // *Вулканология И Сейсмология*, 2007, 2, 55–77.
- Вергасова, Л. П., & Филатов, С. К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности большого трещинного толбачинского извержения. // *Вулканология и Сейсмология*, 2012, 3–12.
- Вергасова, Л. П., & Филатов, С. К. Опыт Изучения Вулканогенно-Экспаляционной Минерализации. // *Вулканология И Сейсмология*, 2016, 2, 3–17. <https://doi.org/10.7868/s0203030616020061>
- Вергасова, Л.П., Черепова, Т.А. К характеристике минералов меди Большого трещинного Толбачинского извержения // *Бюлл. вулканол. станций*. 1979, 56, 179–186.
- Волынец, О.Н., Брайцева, О.А., Дирксенс, О.В., Мелекесцев, И.В., Перепелов, А.Б., Пономарева, В.В., Пузанков, М.Ю. Ареальный базальтовый вулканизм Камчатки: геологическая позиция, геохронология извержений, объемы, петрология и геохимия продуктов, происхождение и эволюция магматических расплавов, *Информационный бюллетень РФФИ*, 1996, 4
- Волынец, А.О., Мельников, Д.В., Якушев, А.И. Первые данные о составе продуктов Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС (Камчатка). // *ДАН*. 2013, 452(3), 303–307.
- Волынец, О.Н., Пономарева, В.В., Бабанский, А.Д. Магнезиальные базальты андезитового вулкана Шивелуч, Камчатка. // *Петрология*, 1997, 5, 206–221.

- Волынец, О.Н., Успенский, В.С., Аношин, Г.Н. и др. Эволюция геодинамического режима магмообразования на восточной Камчатке в позднем кайнозое по геодинамическим данным // *Вулканология и Сейсмология*, 1990, 5, 14-27.
- Волынец О.Н., Флеров Г.Б., Пополитов Э.И., Абрамов В.А., Петров Л.Л., Щека С.А. Петрохимия, геохимия и вопросы генезиса пород Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. // *Доклады АН СССР*, 1978, 238, 940-943.
- Горбач, Н. В., & Портнягин, М. В. Геологическое строение и петрология лавового комплекса вулкана Молодой Шивелуч, Камчатка. // *Петрология*, 2011, 19(2), 140–172.
- Двигало, В. Н., Свирид, И. Ю., & Шевченко, А. В. Первые Количественные Оценки Параметров Трещинного Толбачинского Извержения 2012–2013 гг. По Данным Аэрофотограмметрических Наблюдений. // *Вулканология И Сейсмология*, 2014, 5, 3–11. <https://doi.org/10.7868/s0203030614050022>
- Добрецов, Н.Л., Кулаков, И.Ю., Литасов, Ю. Д. Пути миграции магм и флюидов и составы вулканических пород Камчатки. // *Геология И Геофизика*, 2012, 12, 1633–1661.
- Добрецов, Н. Л. Петрологические, геохимические и геодинамические особенности субдукционного магматизма. // *Петрология*, 2010, 18(1), 88–110.
- Кугаенко, Ю. А., Салтыков, В. А., Горбатилов, А. В., & Степанова, М. Ю. Особенности глубинного строения района Северного Прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (Камчатка) по данным низкочастотного микросейсмического зондирования. // *Вулканология И Сейсмология*, 2013, 5, 23–39. <https://doi.org/10.7868/s0203030613050039>
- Кугаенко, Ю. А., Салтыков, В. А., Горбатилов, А. В., & Степанова, М. Ю. Особенности глубинного строения зоны трещинных Толбачинских извержений (Камчатка, Ключевская группа вулканов) по комплексу геолого-геофизических данных. // *Физика Земли*, 2018, 3, 60–83. <https://doi.org/10.7868/s0002333718030055>
- Кугаенко, Ю. А., Салтыков, В. А., Горбатилов А. В. и др. Новые данные о глубинном строении Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения // *ДАН*, 2011, 442(2), 539-543.
- Литасова, С.Н. Голоценовый вулканизм Толбачинской региональной зоны шлаковых конусов. Большое трещинное Толбачинское извержение / Отв. ред. С.А. Федотов. М.: Наука. 1984. Гл. V. С. 177–222.
- Мартынов, Ю. А. Геохимия базальтов активных континентальных окраин и зрелых островных дуг (на примере северо-западной Пацифики) (В. Г. Говоров, И.Н., Сахно (ed.)). Дальнаука. 1999.

- Меняйлов, И.А., Никитина, Л.П., Шапарь, В.Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980, 235 с.
- Минералы. Справочник, под ред. Г.Б. Бокия и Б.Е. Боруцкого (2003) М. Недра. т. 5, вып. 1.
- Пеков, И.В., Агаханов, А.А., Кошлякова, Н.Н., Щипалкина, Н.В., Сандалов, Ф.Д., Япаскурт, В.О., Турчкова, А.Г., Сидоров, Е. Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик - минералогический и геохимический уникам.//*Геология И Геофизика*, 2020, 61(5–6), 826–843.
- Пийп, Б.И. Ключевская сопка и ее извержения в 1945–1946 гг. и в прошлом.//*Тр. Лаб. вулканологии*. 1956, 11, 308 с.
- Сандалов, Ф. Д., Пеков, И. В., Кошлякова, Н. Н., Япаскурт, В. О., Агаханов, А. А., Сидоров, Е. Г., & Бритвин, С. Н. Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высокотитанистые разновидности трипугиита и касситерита из возгонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия).//*Записки Российского Минералогического Общества*, 2020, 149(2), 22–41.
<https://doi.org/10.31857/S086960552002007>
- Трухин, Ю.П., Шувалов, Р.А. Окислительно-восстановительные реакции процесса газогенерации и вторичный разогрев на шлаковых конусах.//*Большое трещинное Толбачинское извержение. Камчатка 1975–1976 гг. М.: Наука, 1984, 356–372.*
- Федоров, П. И., Перепелов, А. Б., Коваленко, Д. В., & Дриль, С. И. Источники эоценового магматизма западной Камчатки (по геохимическим и изотопным Sr-Nd-Pb характеристикам базитов). 2019, 6–11.
- Федотов, С. А. Большое Трещинное Толбачинское Извержение, Камчатка, 1975-1976. // М.: Наука, 1984, 683 с.
- Федотов, С. А., Жаринов, Н. А., & Гонтовая, Л. И. Магматическая питающая система Ключевской группы вулканов (Камчатка) по данным об ее извержениях, землетрясениях, деформациях и глубинном строении. 2010, 22–27.
- Флеров, Г. Б., Ананьев, В. В., Пономарев, Г. П. Петрогенезис Пород Вулканов Остроуго И Плоского Толбачиков И Соотношение Вулканических Проявлений Базальтовой И Трахибазальтовой Магм На Территории Толбачинского Дола (Камчатка). //*Вулканология И Сейсмология*, 2015, 3, 15–35.
<https://doi.org/10.7868/s0203030615030025>
- Флеров, Г. Б., Перепелов, А. Б., Пузнков, М. Ю., Колосков, А. В., Философова, Т. М., & Щербаков, Ю. Д. Пространственно-Временные Соотношения Вулканических Ассоциаций Разной Щелочности Белоголовского Массива (Срединный Хребет

- Камчатки). Часть 1. Геология, Минералогия И Петрология Вулканических Пород. // *Вулканонология И Сейсмология*, 2014, 3, 3–23. <https://doi.org/10.7868/s020303061403002x>
- Флеров, Г. Б., Чурикова, Т. Г., Ананьев, В. В. Вулканический Массив Плоских Сопок: Геология, Петрохимия, Минералогия И Петрогенезис Пород (Ключевская Группа Вулканов, Камчатка). // *Вулканонология И Сейсмология*, 2017, 4, 30–47. <https://doi.org/10.7868/s0203030617040022>
- Хубуная, С. А., Гонтовая, Л. И. О магматических очагах и гетерогенности мантии под Ключевской группой вулканов, 2018.
- Хубуная, С. А., Еремина, Т. С., Соболев, А. В. Формационная Принадлежность Калиевых Трахиандезибазальтов Побочного Извержения 2012–2013 Гг. Вулкана Плоский Толбачик По Геохимическим Признакам (Камчатка). // *Вулканонология И Сейсмология*, 2016, 1, 37–55. <https://doi.org/10.7868/s0203030616010028>
- Шак, В. А. Е., Карпов, Г. А., Золотарев, Б. П., Наймарк, Е. Б., Компанцева, Е. И. Постэруптивный процесс и продукты изменения вулканитов (трансформация и синтез вторичных продуктов). 2010, 22–33.
- Шапиро, М.Н., Соловьев, А.В.. Кинематическая модель строения Олюторско-Камчатской области. // *Тектоника и геодинамика*, 2009, 880, 863–880.
- Aprelkov, S. E., & Borzova, G. P. Young volcanic structures around Avacha bay. // *Questions of Geography of Kamchatka*, 1963, 1, 34–40.
- Auer, S., Bindeman, I., Wallace, P., Ponomareva, V., & Portnyagin, M. The origin of hydrous, high- $\delta^{18}\text{O}$ voluminous volcanism: diverse oxygen isotope values and high magmatic water contents within the volcanic record of Klyuchevskoy volcano, Kamchatka, Russia. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2009, 157(2), 209–230. doi:10.1007/s00410-008-0330-0
- Avdeiko, G.P., Bergal-Kuvikas, O. V. The geodynamic conditions for the generation of adakites and Nb-rich basalts (NEAB) in Kamchatka. *J. Volcanol. Seismol.* 2015, 9 (5), 296–306.
- Baker, D. R., Brun, F., Shaughnessy, C. O., Mancini, L., Fife, J. L., & Rivers, M. Study of bubble growth in basaltic foam. // *Nature Communications*. 2013. <https://doi.org/10.1038/ncomms2134>
- Balesta, S.T. Structure of the Earth's crust and magmatic chambers of modern volcanic areas of Kamchatka. // *Active Volcanoes of Kamchatka*, 1991, 1, 36–45.
- Belousov, A., Belousova, M., Edwards, B., Volynets, A., & Melnikov, D. Overview of the precursors and dynamics of the 2012-13 basaltic fissure eruption of Tolbachik Volcano,

- Kamchatka, Russia. // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 307, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.06.013>
- Bergal-Kuvikas, O., Bindeman, I., Chugaev, A., Larionova, Y., Perepelov, A., & Khubaeva, O. Pleistocene-Holocene Monogenetic Volcanism at the Malko-Petropavlovsk Zone of Transverse Dislocations on Kamchatka: Geochemical Features and Genesis. // *Pure and Applied Geophysics*. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00024-022-02956-7>
- Bindeman, I. N., Vinogradov, V. I., Valley, J. W., Wooden, J. L., & Natalin, B. A. Archean protolith and accretion of crust in Kamchatka: SHRIMP dating of zircons from metamorphic rocks of Sredinny and Ganal Massifs. // *Journal of Geology*, 2002, 110, 271–289. <https://doi.org/10.1086/339532>
- Blower, J. D. Factors controlling permeability–porosity relationships in magma. // *Bull. vulcanol.* 2001, 497–504. <https://doi.org/10.1007/s004450100172>
- Browning, J., Tuffen, H., James, M. R., Owen, J., Castro, J. M., Halliwell, S., & Wehbe, K. Journal of South American Earth Sciences Post-fragmentation vesiculation timescales in hydrous rhyolitic bombs from Chait ' en volcano. // *Journal of South American Earth Sciences*, 2020, 104(August), 102807. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102807>
- Chashchin, A.A. and Martynov, Yu. A. Petrology of Rocks of the Gorelyi and Mutnovsky Volcanoes (Southern Kamchatka) (Dal'nauka, Vladivostok, 2011)
- Churikova, T. G., Gordeychik, B. N., Iwamori, H., Nakamura, H., Ishizuka, O., Nishizawa, T., Haraguchi, S., Miyazaki, T., & Vaglarov, B. S. Petrological and geochemical evolution of the Tolbachik volcanic massif, Kamchatka, Russia. // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 307, 156–181. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.10.026>
- Dorendorf, F., Wiechert, U., & Wörner, G. Hydrated sub-arc mantle: a source for the Kluchevskoy volcano, Kamchatka/Russia. // *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 175(1-2), 69–86. doi:10.1016/s0012-821x(99)00288-5
- Gardner, J.E., Thomas, R.M.E., Jaupart, C., Tait, S. Fragmentation of magma during volcanic plinian eruptions. // *Bull. Volcanol.* 1996, 58, 144–162.
- Flerov, G. B., Churikova, T. G., Gordeychik, B. N., & Ananyev, V. V. The Ziminy Sopki Volcanic massif: Geology and mineralogy of rocks (The Klyuchevskoy Volcanic Group, Kamchatka). // *Bulletin of Kamchatka Regional Association «Educational-Scientific Center»*. *Earth Sciences*, 2019, 4(44), 19–34. <https://doi.org/10.31431/1816-5524-2019-4-44>
- Hurwitz, S., Navon, O. Bubble nucleation in rhyolitic melts: Experiments at high pressure, temperature, and water content. // *Earth Plant. Sci. Lett.* 1994, 122, 267–280.

- Ikehata, K., Maruoka, T. Sulfur isotopic systematics during the October 2017 eruption of the Shinmoe-dake volcano, Japan.//*Applied Geochemistry*, 2019, 102, 102–107. doi:10.1016/j.apgeochem.2019.01.009
- Khanchuk, A. I., & Grebennikov, A. V. The Late Miocene–Pliocene Transform Margin of Kamchatka.//*Russian Journal of Pacific Geology*, 2021, 15(5), 389–400. https://doi.org/10.1134/s1819714021050043
- Liu, Y., Fan, Y., Zhou, T., Wang, J., Fu, B., Ireland, T. R., Zhang, L. Geochemical characteristics of pyrite in the Dabaozhuang deposit in the Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt, Eastern China.//*Ore Geology Reviews*, 2020, 103662. doi:10.1016/j.oregeorev
- Marbouti, Z., Ehya, F., Paydar, G. R., & Maleki, S. Geochemical, microthermometric, and sulfur isotopic constraints on the origin of the Sarviyan iron deposit, Markazi Province, Iran. //*Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 106451. doi:10.1016/j.gexplo
- Masotta, M., Ni, H., & Keppler, H. In situ observations of bubble growth in basaltic, andesitic and rhyodacitic melts. //*Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2014, 167(2), 1–14. https://doi.org/10.1007/s00410-014-0976-8
- Naumov, V. B., Dorofeeva, V. A., Tolstykh, M. L., Giris, A. V., & Yarmolyuk, V. V. Composition and Geochemical Specifics of Magmatic Melts in Kamchatka: Evidence from Melt Inclusions and Quenched Glasses of Rocks.//*Geochemistry International*, 2020, 58(3), 271–290. https://doi.org/10.1134/S001670292003009X
- Pearce, J. A., Cann, J. R. Ophiolite origin investigated by discriminant analysis using Ti, Zr and Y.//*Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, 12, 339–349.
- Pekov, I. V., Sandalov, F.D., Koshlyakova, N.N., Vigasina, M.F., Polekhovsky, Y.S., Britvin, S.N., Sidorov, E.G., Turchkova, A.G., Copper in natural oxide spinels: The new mineral thermogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the tolbachik volcano, Kamchatka, Russia.//*Minerals*, 2018, 8. https://doi.org/10.3390/min8110498
- Perepelov, A.B., Chashchin, A.A., and Martynov, Yu. A. Magmatic rocks of transform continental margins: Sredinno—Kamchatka Zone (Pliocene—Holocene).//*Geodynamics, Magmatism, and Metallogeny of East Russia, Dal'nauka, Vladivostok*, 2005, 382–398.
- Piochi, M., Mormone, A., Balassone, G., Strauss, H., Troise, C., & De Natale, G. Native sulfur, sulfates and sulfides from the active Campi Flegrei volcano (southern Italy): Genetic environments and degassing dynamics revealed by mineralogy and isotope geochemistry.//*Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 304, 180–193. doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.08.017

- Plechov, P., Blundy, J., Nekrylov, N., Melekhova, E., Shcherbakov, V., & Tikhonova, M. S. Petrology and volatile content of magmas erupted from Tolbachik Volcano, Kamchatka, 2012-13. // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 307(August 2013), 182–199. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.08.011>
- Ponomareva, V. V., Melekestsev, I. V., Dirksen, O. V. Sector collapses and large land-slides on Late Pleistocene-Holocene volcanoes in Kamchatka, Russia. // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2006, 158, 117–138.
- Portnyagin, M., Duggen, S., Hauff, F., Mironov, N., Bindeman, I., Thirlwall, M. and Hoernle, K. Geochemistry of the Late Holocene rocks from the Tolbachik volcanic field, Kamchatka: towards quantitative modelling of subduction-related open magmatic systems. // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2015, 307, 133–155.
- Proussevitch, A.A, Sahagian, D.L, Carlson, W.D Statistical analysis of bubble and crystal size distributions: application to Colorado Plateau basalts. // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2005, 164, 112–126.
- Saar, M.O, Manga, M. Permeability–porosity relationship in vesicular basalts. // *Geophys. Res. Lett.* 1999, 26, 111–114.
- Sakai, H., Casadevall, T. J., & Moore, J. G. Chemistry and isotope ratios of sulfur in basalts and volcanic gases at Kilauea volcano, Hawaii. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(5), 729–738. doi:10.1016/0016-7037(82)90024-2
- Schattel, N. Bubbles in pumice : 3-D imaging of the bubble geometry by computer tomography and their correlation with physico-chemical parameters of the pumice Zusammenfassung (Issue August), 2010.
- Scholl, D. W. Viewing the tectonic evolution of the Kamchatka-Aleutian (KAT) connection with an Alaska crustal extrusion perspective. In: Eichenberger, J., Gordeyev, Y., Izbekov, P., Kasahara, M., Lees, J. M. (Eds.), *Volcanism and Subduction: the Kamchatka Region*. Geophys. Monogr. 2007, 172, 3–35.
- Scacchi E. Sull'euclorina, sull'erioaleo e sul melanotallo // *Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche (sezione della Societa reale di Napoli)*. 1884, 23, 158-165.
- Sharygin, V. V., Kamenetsky, V.S., Zhitova, L.M., Belousov, A.B., Abersteiner, A. Copper-containing magnesioferrite in vesicular trachyandesite in a lava tube from the 2012–2013 eruption of the tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. // *Minerals*, 2018, 8. <https://doi.org/10.3390/min8110514>

- Siidra O.I., Borisov A.S., Lukina E.A., Depmeier W., Platonova N.V., Colmont M., Nekrasova D.O. Reversible hydration/dehydration and thermal expansion of euchlorine, ideally $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ // *Physics and Chemistry of Minerals*, 2019, 46, 403-416.
- Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Vlasenko N.S. Koryakite, $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$, a new NASICON-related anhydrous sulfate mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2020. Vol. 84. P. 283-287.
- Simkin T., Smith J. V. Minor elements distribution in olivine // *The Journal of Geology*. 1970, 78(3).
- Sparks, R.S.J.. The dynamics of bubble formation and growth in magmas: a review and analysis.//*J. Volcanol. Geoth. Res.* 1978, 3, 1–37.
- Thomas, N., Jaupart, C., Vergnolle, S.. On the vesicularity of pumice. //*J. Geophys. Res.* 1994, 99, 15633–15644.
- Toramaru, A. Vesiculation processes and bubble size distributions in ascending magmas with constant velocities. //*J. Geophys. Res.* 1989, 94 (17), 542, 523–17.
- Torssander, P. Sulfur isotope ratios of Icelandic lava incrustations and volcanic gases. //*Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1988, 35(3), 227–235. doi:10.1016/0377-0273(88)90019-4
- Tsukanov, N. V., Palechek, T. N., Soloviev, A. V., & Savelyev, D. P. Tectono-stratigraphic complexes of the southern segment of the Kronotsky paleoarc (East Kamchatka): Their structure, age, and composition. //*Pacific Geology*, 2014, 6 (33), 3–17.
- Vergasova, L.P., Filatov, S.K., Serafimova, Y.K., Starova, G.L. Fedotovite $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ - a new mineral from volcanic sublimates.//*Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1988, 299, 961-964.
- Volynets, A. O., Edwards, B. R., Melnikov, D., Yakushev, A., & Griboedova, I. Monitoring of the volcanic rock compositions during the 2012-2013 fissure eruption at Tolbachik volcano, Kamchatka.//*Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 307, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.07.014>
- Zelenski, M., Chaplygin, I., Babadi, M. F., Taran, Y., Campion, R., Mehrabi, B., Kuznetsova, O. Volcanic gas emissions from Taftan and Damavand, the Iranian volcanoes.//*Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2020, 106880. doi:10.1016/j.jvolgeores.2020.106880
- Zelenski, M.E., Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Boldyreva, M.M., Pushcharovsky, 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, 23(3), 475–481.