

УДК 551.217.24;549.1;571.66

## МИКРОЧАСТИЦЫ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СУЛЬФИДОВ И ОКСИДОВ В АНДЕЗИТОВЫХ ПЕПЛАХ КАРЫМСКОГО ВУЛКАНА

© 2010 г. Г. А. Карпов<sup>1</sup>, А. В. Мохов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
Петропавловск-Камчатский, 683006

<sup>2</sup>Институт геологии, петрографии, минералогии и геохимии рудных месторождений РАН, Москва, 119017  
Поступила в редакцию 04.05.2008 г.

Приводятся новые данные об акцессорных минеральных фазах, обнаруженных в пеплах извергающегося вулкана Карымский, представленных микродисперсными частицами самородных металлов – Al, Fe, Zn, интерметаллических соединений, сульфидов и оксидов железа, углеродистых образований. На основании большого ряда наблюдений отмечен факт преобладания в пеплах частиц самородных Al и Fe, причем, несмотря на субмикронный размер, они приурочены к выбросам преимущественно грубозернистых фракций пеплов. Обращено внимание на сонахождение в пеплах оксидов и сульфидов железа одной размерности, что, возможно, указывает на чрезвычайно гетерогенные условия газотранспортных реакций в процессе извержения. Находки самородных металлов и углеродистых соединений могут свидетельствовать о существовании периодов высокой восстановительной обстановки во флюидной системе, питающей вулкан Карымский.

### ВВЕДЕНИЕ

Эксплозивная фаза вулканической деятельности весьма характерна для андезитовых вулканов. Взрывные процессы в кратере или на растущем куполе таких вулканов сопровождаются выбросами большого количества тефры – вулканического пепла и газов [13]. В исследованиях вулканических пеплов обычно основное внимание обращалось на состав вулканического стекла и обломков минералов-вкрапленников [1, 4, 5]. Отмечалось, что часто в пеплах содержатся мелкие кристаллы рудных минералов – титаномагнетита, ильменита, магнетита. В ряде включений в зернах пироксенов, оливинов были диагностированы сульфиды железа, меди, самородное железо и сложные интерметаллические соединения. Эти наблюдения сделаны, главным образом, по материалам извержений базальтовых вулканов, в первую очередь на Большом трещинном Толбачинском извержении [1, 11].

Нами впервые в 1998 г. в пеплах извержения андезитового вулкана Карымский были обнаружены микрочастицы самородных металлов – Fe, Al, Cu [6]. В последующем частицы этих же металлов, а также самородный Zn и оксиды железа были установлены в пеплах вулканов Безымянный и Шивелуч [7]. Продолжительное извержение Карымского вулкана позволило получить достаточно представительный материал для оценки частоты встречаемости рудных компо-

нентов, их связи со степенью активности вулканического процесса и для некоторых генетических построений.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Были изучены пеплы среднего состава действующего вулкана Карымский (1996–2007 гг.). Пробы пепла отбирались непосредственно в процессе извержения вулкана на разном удалении от центра эрупции по стандартной методике [7]. В лабораторных условиях измерялся вес сухого пепла (относительно площади сбора), проба целиком расситовывалась на фракции 0.5, 0.31, 0.16 и менее 0.08 мм на пластиковом сите и весь материал просматривался под бинокулярной лупой при увеличении в 32 раза. Обнаруженные рудные частички помещались на специальный двухсторонний углеродный электропроводящий скотч, предварительно наклеенный на стандартный столик для сканирующего микроскопа. Микроанализ элементного состава частиц проводился с помощью установленных на сканирующих микроскопах JSM-5610LV и JSM-5300 (JEOL, Япония) рентгеновских энергодисперсионных спектрометров (ЭДС) JED-2300 этой же фирмы и Link ISIS (Oxford Instruments, Великобритания). При необходимости проводился рентгенофазовый анализ (съемка велась фотометодом в камере Гандольфи диаметром 57.3 мм, излучение Fe, в ИГЕМ РАН). Вало-

вый вещественный состав проб пеплов определялся на энергодисперсионном рентгенофлюоресцентном спектрометре “S4 Pioneer”, фирмы “Bruker”, Германия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Извержение вулкана Карымский, начавшееся 2 января 1996 г., продолжается с разной интенсивностью по настоящее время (май 2008 г.). Как и предыдущие [10], по своему механизму оно относится к вулcano-стромболианскому типу, для которого характерны многочисленные, иногда очень мощные, взрывы в центральном кратере и большой объем извергаемого газо-пеплового материала.

Карымский пепел характеризуется темно-серым цветом, большой вариабельностью размеров частиц, но довольно хорошей выдержанностью химического состава [7].

В составе вещества карымских пеплов практически во всех пробах нами обнаружены многочисленные микрочастицы самородных металлов: алюминия, железа, меди, цинка, интерметаллических соединений, а также сульфидов и окислов железа.

## АЛЮМИНИЙ

Самородный алюминий – наиболее распространенный акцессорный минерал пеплов. Его частички имеют облик изометричных, иногда удлинённых, образований размером от 40 до 350 мкм, на поверхности которых нередко заметны следы механической деформации. Как правило, в энергодисперсионных спектрах этих частичек наблюдаются только линии алюминия и низкой интенсивности пики Na, Mg, Si (рис. 1а–г). Следует сказать, что углерод и, в меньшей степени, кислород присутствуют в спектрах практически всегда, что объясняется эффектом вторичной флуоресценции в веществе скотча-подложки. Изредка отмечаются также примеси серы, хлора. Часто в частицах алюминия наблюдаются субпараллельные бороздки и зазубренные края (рис. 1а). В таких частичках обычно присутствует медь в виде включений и ничтожные примеси Si, Mg, K, Mn, Fe, Zn. Но, в отличие от техногенного дюрала, эти частицы не содержат кислород в значимых количествах, что подтверждено картинами распределения элементов и прямым определением кислорода при количественном анализе. Иногда встречаются зерна алюминия своеобразной изогнутой формы. Как правило, такие образования имеют состав практически чистого алюминия (рис. 1б).

## ЖЕЛЕЗО

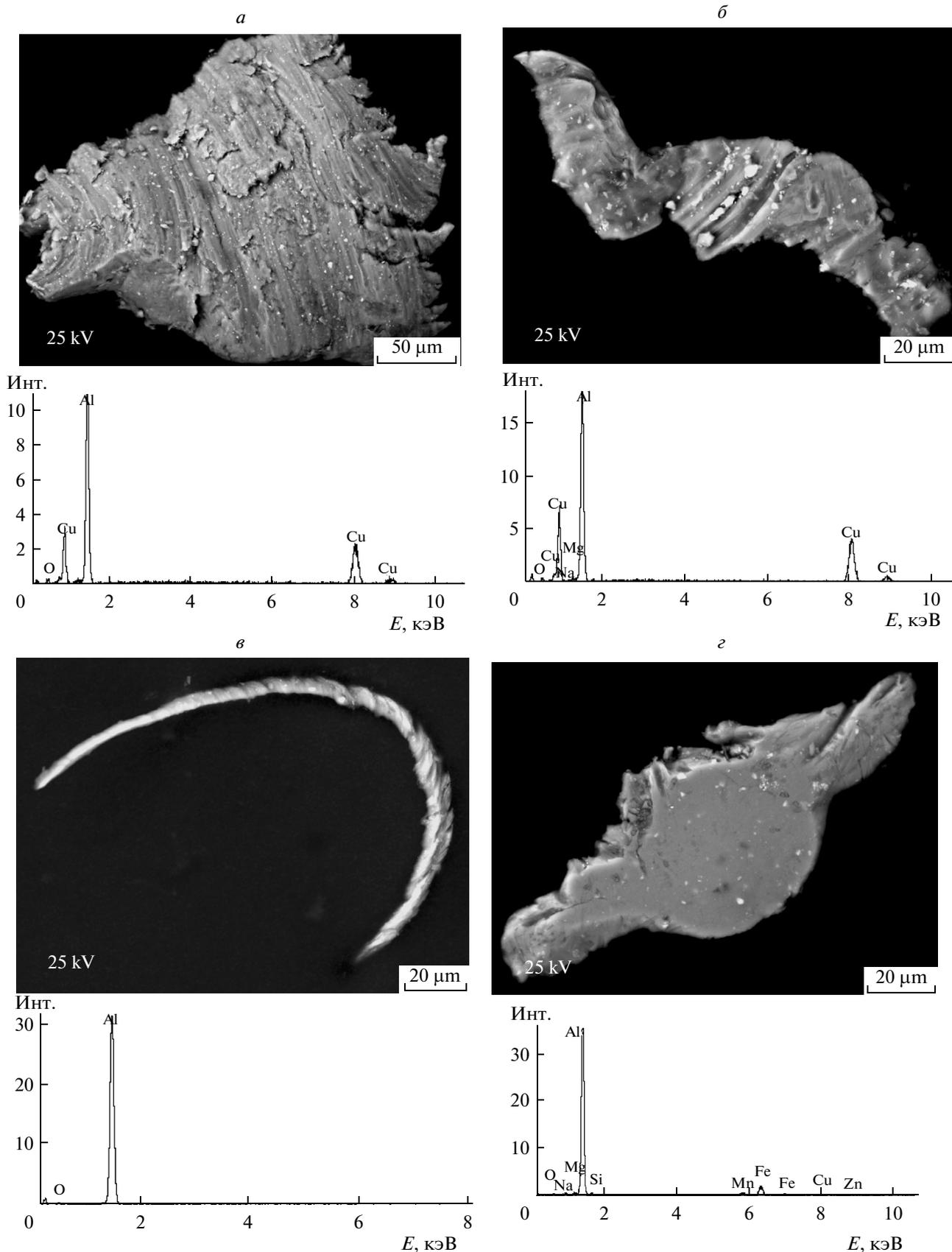
Первые находки самородного железа были сделаны в пробе № 4437, отобранной сразу после мощного выброса Карымским вулканом 24 июля 2002 г. [7]. Эта проба была отобрана в 8 км от вулкана, на берегу руч. Новолагерного. Показательно, что в пробе № 4446, отобранной в тот же день в районе Карымского стационара, находящегося в 3.5 км от кратера вулкана, также были обнаружены две частички самородного железа изометричной формы, размером 30 × 50 мкм (рис. 2). Как и в первом случае, они отличались рваными краями, наличием многочисленных субпараллельных трещинок и отсутствием примесей в пределах чувствительности метода (рис. 2, спектр). Такое же железо (рис. 3а) в тесной ассоциации с оксидом (или карбонатом) Fe (рис. 3б) было обнаружено в пробе № 4676, отобранной в процессе очень сильного извержения, с мощным пеплопадом в 6 км от вулкана (на р. Крестьянской). Следует отметить, что во всех случаях самородное железо было найдено не в самой тонкой, а в грубой (более 0.08 мм) фракции пепла.

## ЦИНК

Частичка самородного цинка изометричной формы встречена в пробе № 4581, отобранной после выброса средней силы 26 января 2004 г. в 1 км от кратера вулкана (рис. 4). Размер частицы не превышает 50 мкм. На ее поверхности хорошо заметны параллельные бороздки, свидетельствующие о скольжении относительно более твердой массы, и многочисленные мелкие поры, связанные, по-видимому, с выходами газов. Минерал содержит небольшие примеси алюминия и меди (рис. 4, спектр). Цинкистая медь была обнаружена нами в карымских пеплах ранее [7].

## ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

Частички оксидов, где превалирует железо, встречаются в пеплах довольно часто [7] и имеют самую разнообразную форму. Так в пробе К-3/2001, отобранной М.Е. Зеленским в период временного затишья извержения в 2001 г. непосредственно из кратерной зоны вулкана, эти частички имеют идеально округлую форму и размер не более 15 мкм (рис. 5). Хорошо видно, что они структурированы – состоят из округлых и изометричных кластеров размером порядка 1 мкм. Шаровидную форму имеют и сростки рутила (темный) и феррошпинелида (светлый) в пробе 4767, отобранной в 2 км к северу от вершины вулкана (в кальдере Двор) во время мощного пеплового выброса 27 марта 2006 г. (высота эксплозий достигала 6 км). Сферы окси-



**Рис. 1.** Частички самородного алюминия: *а* – веретенообразное зерно и его ЭДС (проба 4585); *б* – изогнутая частичка алюминия и ее ЭДС (проба 4585); *в* – дугообразная частичка чистого алюминия и ее ЭДС (проба 4583); *з* – частичка алюминия сложной формы и ее ЭДС (проба 4583).

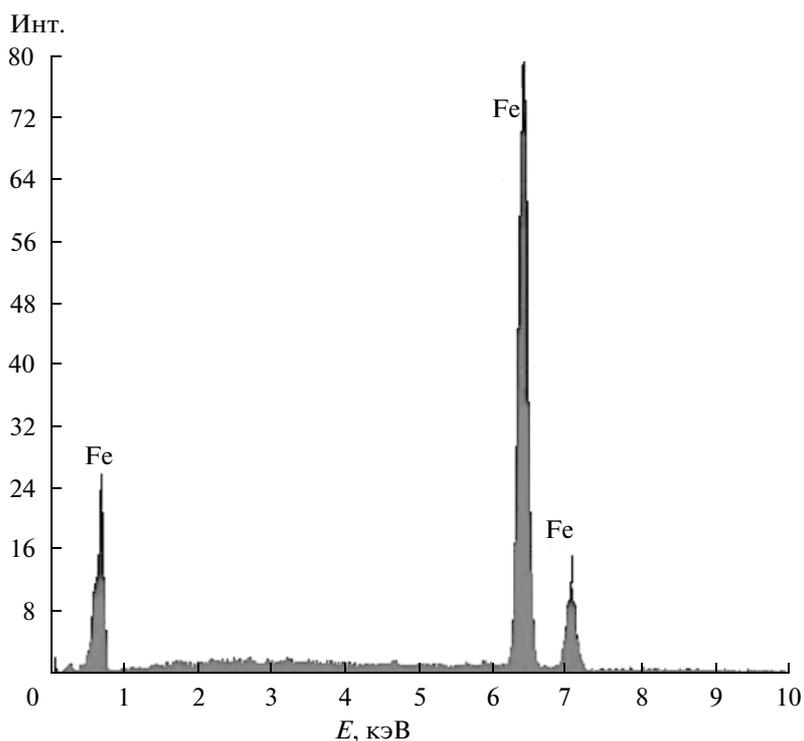
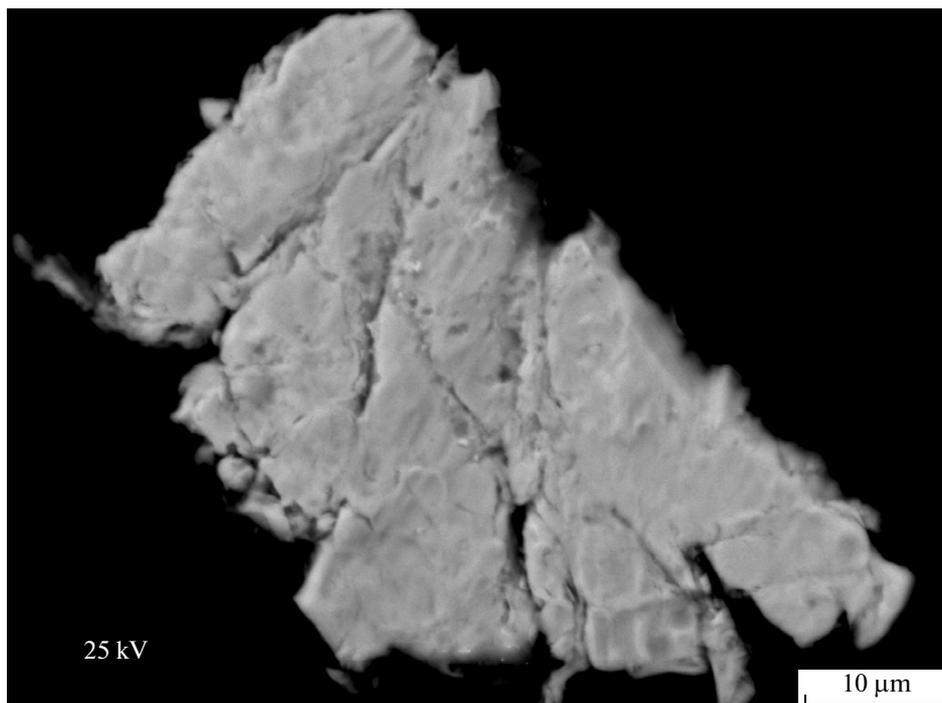


Рис. 2. Изометричная частичка самородного железа и ее ЭДС (проба 4446).

дов железа и титана имели размер не более 25 мкм (рис. 6). Характерной особенностью этих шариков является наличие контраста в отраженных электронах в виде более темных участков размером до 5 мкм. Такая картина, по-видимому, отражает структуру распада в этом зерне. Своеобраз-

ную почковидную форму имеют образования на обломках силиката или силикатного стекла в пепле (проба 4585), отобранном 15 апреля 2004 г. в 3.5 км от вулкана (рис. 7). В их составе, кроме железа и кислорода, фиксируется небольшое количество хлора, что несвойственно оксидам железа.

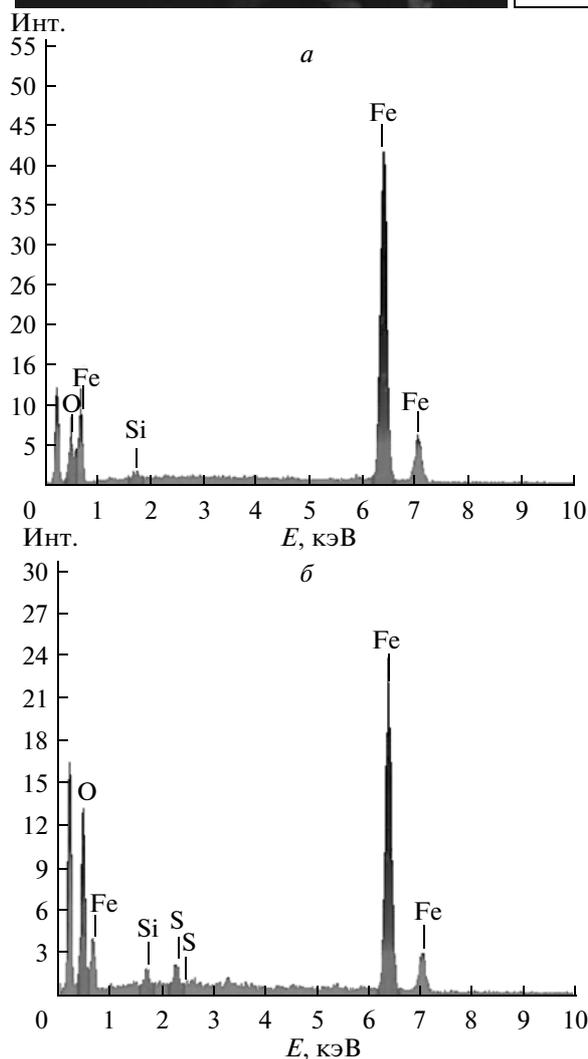
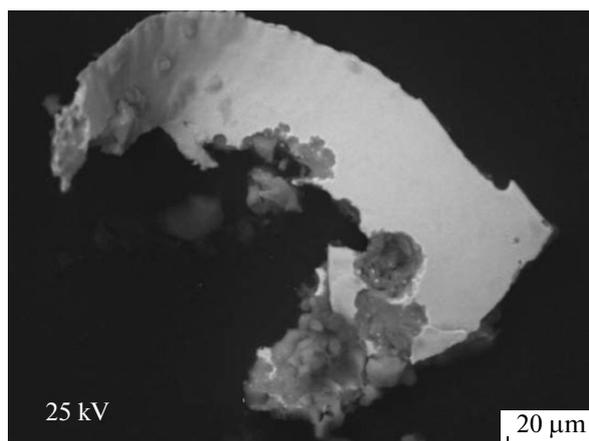


Рис. 3. Изогнутая частица самородного железа с породой и ее ЭДС (а) и ЭДС породы (б) (проба 4676).

Мы предполагаем, что исходными фазами являлись хлориды железа, которые в водно-кислородной среде преобразовались в гидроксихлориды. Если сравнивать их с гидроксихлоридами железа

из проб лунного реголита [15], то, наряду с идентичной морфологией, можно отметить существенно более низкое содержание хлора. Это объясняется тем, что гидроксихлорид железа из лун-

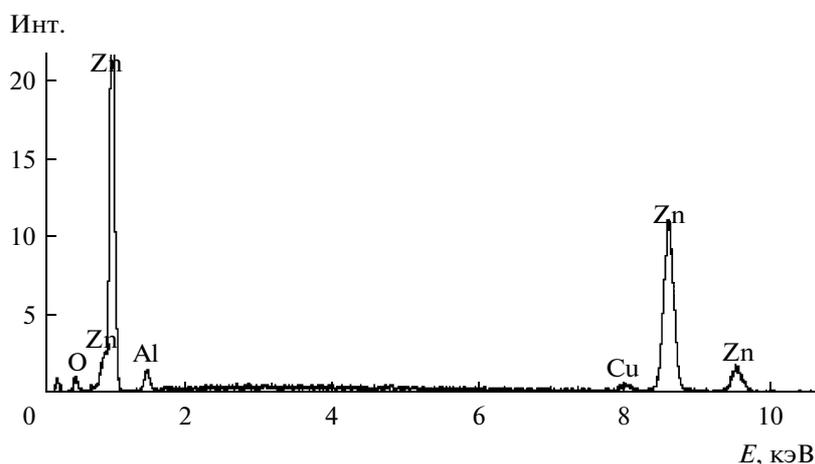
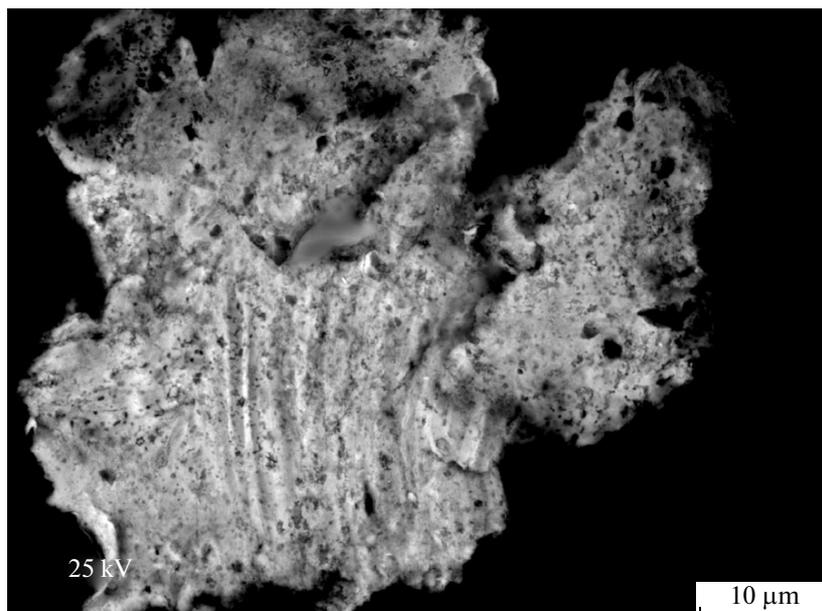


Рис. 4. Изометричная частица самородного цинка и ее ЭДС (проба 4581).

ного реголита образовывался на Земле после вскрытия проб при контакте с влагосодержащим воздухом при комнатной температуре, а описываемые индивиды формировались при повышенных температурах и утратили большую часть хлора. Косвенным подтверждением этого является более высокое содержание хлора в мелких сферах, имеющих меньшую площадь контакта с внешней средой. Аналогичные образования обнаружены и в пеплах этого же времени отбора в 8 км от вершины вулкана (проба 4586). Усредненный состав этих сферических образований без учета воды: FeO – 94.2; Cl – 5.8 мас. % (с нормировкой к 100%).

Наряду с вышеописанными формами проявления оксидов в некоторых пробах пепла встре-

чены многочисленные зерна более крупного размера – до 200 мкм, имеющие в основе ромбо-додокаэдрический облик (рис. 8). Их средний состав: FeO – 73.1; TiO<sub>2</sub> – 13.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.0; MgO – 2.6; SiO<sub>2</sub> – 6.3 мас. %.

### СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА

Частицы сульфидов железа так же часто встречаются в пеплах, как и частицы оксидов железа. Причем, нередко в одних и тех же пробах одновременно наблюдаются и оксиды, и сульфиды железа разнообразных форм. В пробе 4585, в которой отмечены вышеописанные почковидные образования оксидов железа, встречены также сростки кубооктаэдрических кристаллов сульфидов железа размером 10–40 мкм. Чрезвычайно

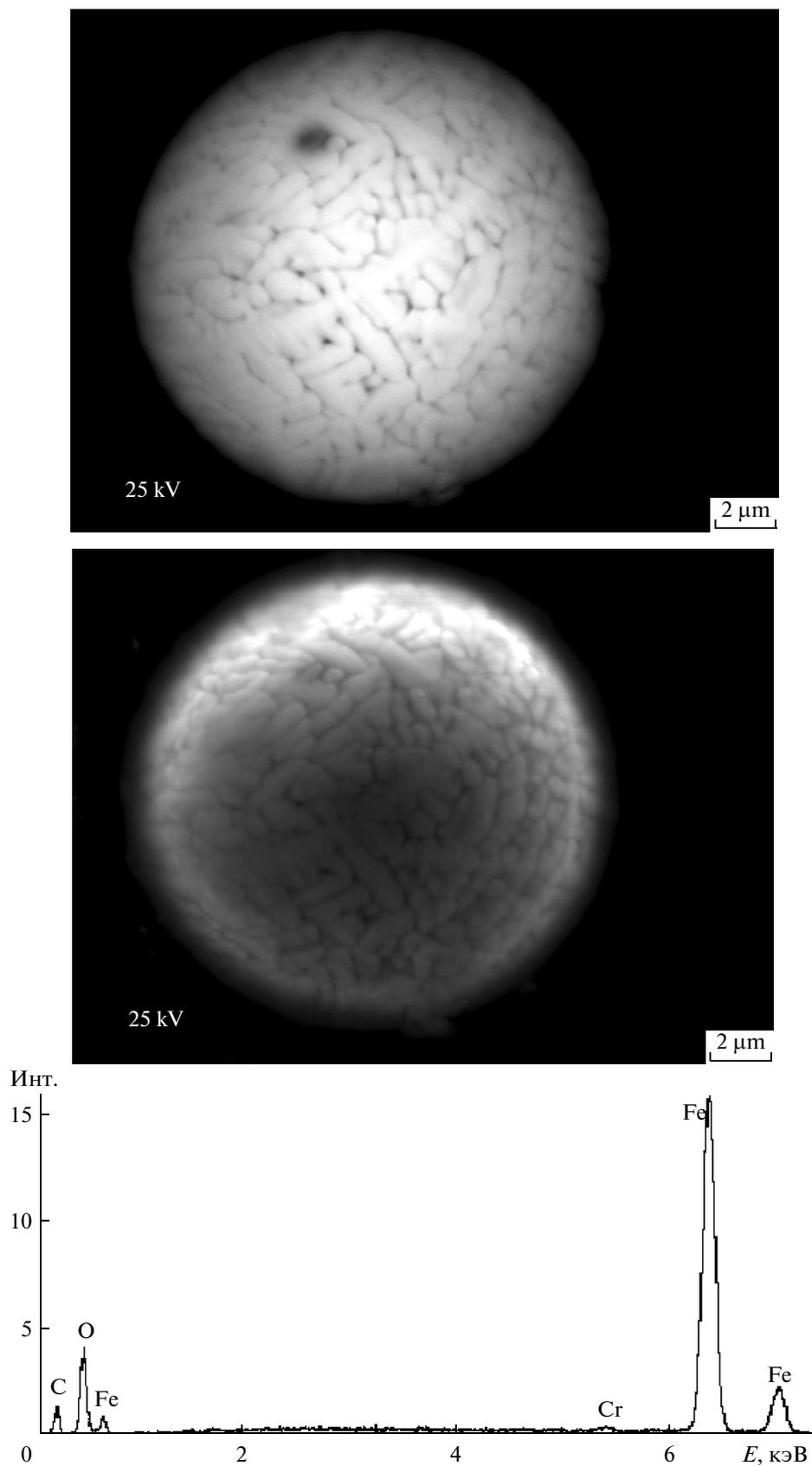


Рис. 5. Шариковидная частичка оксида железа и ее ЭДС (проба К-3/2001).

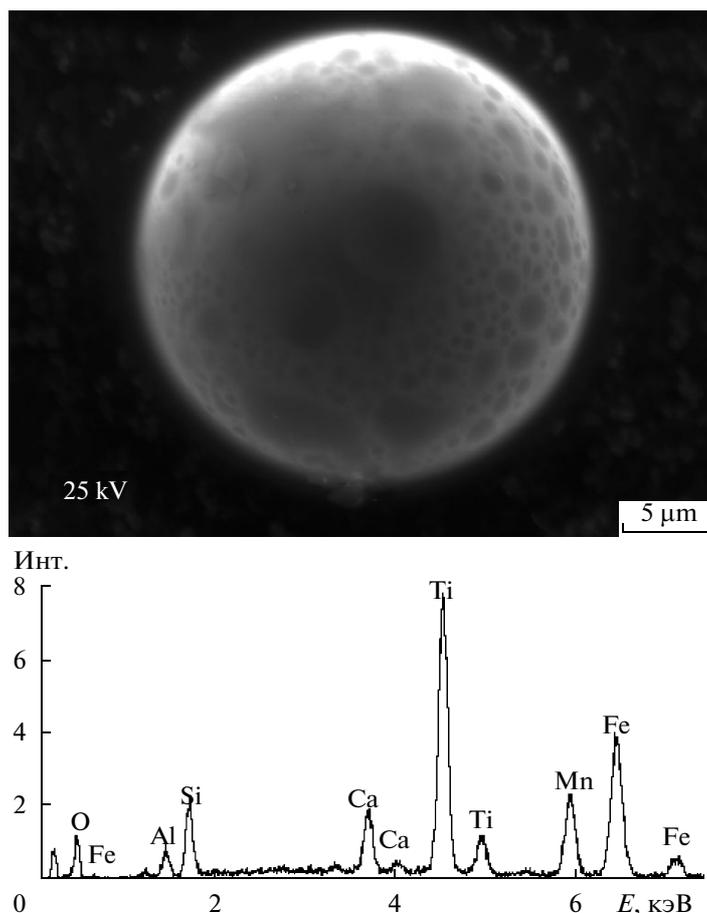


Рис. 6. Пятнистая шариковидная частичка оксида железа и ее ЭДС (проба 4767).

интересными представляются находки частиц оксида алюминия (с незначительной примесью натрия), обрастающие поликристаллическим сульфидом железа (рис. 9). Анализ показал, что состав сульфида железа (светлая фаза на рис. 9) отвечает пириту (Fe – 45.8; S – 52.6; Al – 0.9; Na – 0.7 мас. %). В этой же пробе встречены сферические агрегаты сульфидов железа, состоящие из плотно упакованных мелкотаблитчатых и клиновидных кристаллитов размером 3–10 мкм (рис. 10, 11). Состав сульфидов колеблется в пределах: Fe – 46.1–49.1; S – 50.9–53.8 мас. %. Примечательно, что аналогичные вышеописанным сферической формы образования сульфидов железа обнаружены также в пробах 4586, 4767, 4637, 4638, отобранных после наиболее сильных выбросов пепла.

Заслуживают также внимания две частицы, одна из которых обнаружена в пробе № 4585, а другая в пробе № E-29-97. Первая представляет собой скол зерна титаномагнетита размером порядка 150–170 мкм, с нарастающей на ее боковую поверхность темной в отраженных электронах сферой диаметром около 15 мкм (рис. 12а, б). В

рентгеновском спектре, полученном от этой сферы, фиксируется преимущественная линия углерода (рис. 12в). Незначительной интенсивности пики кислорода, титана и железа обязаны своим происхождением флуоресцентному возбуждению в матричной частице титаномагнетита. Таким образом, сфера представляет собой высокоуглеродистую частицу, возможно, сажу или углерод в ином виде. Аналогичная сферическая частица немного меньшего размера лежит на углеродном скотче-подложке рядом с титаномагнетитом (показана стрелкой слева на рис. 12). Хорошо видно, что в отраженных электронах она практически не отличается по контрасту от углеродного слоя подложки.

Вторая частица имеет сферическую форму размером порядка 25 мкм. На ее поверхности выделяются несколько крупных и мелких отверстий и масса темных пятен (рис. 13). В составе этой частицы фиксируется только сера (рис. 13, спектр). Темные пятна, видимо, отвечают углеродным загрязнениям, а отверстия образованы за счет истекания газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

По-видимому, наиболее важным результатом проведенных исследований является доказательство наличия в вулканических пеплах андезитовых вулканов частиц рудного вещества субмикронной размерности. Кроме того, как оказалось, в современных пеплах эти частицы присутствуют в достаточно представительном количестве. Из нескольких граммов пробы, как правило, извлекается несколько зерен. Интересен и состав изученных рудных минеральных фаз из андезитовых пеплов. Во-первых, среди частиц самородных металлов преобладает алюминий и, в меньшей мере, железо и цинк. Причем, вместе с ними в одних и тех же пробах наблюдаются и оксиды железа, чаще всего шарообразной формы и тоже субмикронной размерности, в отличие от более крупных, изометричной формы, кристаллов магнетита. Во-вторых, в карымских пеплах оказалось достаточно много частиц сульфидов железа самой разнообразной формы. Характерно, что сульфиды железа субмикронной размерности обычно встречаются совместно с частицами оксидов железа такой же размерности. Иногда наблюдаются их сростки.

Следует отметить, что высокое содержание частиц алюминия и железа субмикронной размерности, как правило, наблюдается в пробах, отобранных из отложений грубозернистого пепла (песчаных фракций), связанных с наиболее мощными выбросами газовой-пепловой колонны, т.е. с повышением активности извержения вулкана. Возможно это обстоятельство следует увязывать с глубиной поступления вещества. Ранее нами [7] высказывалось предположение о водородно-метаново-водном составе флюидов, с которыми связаны эти образования, что в некоторой степени хорошо увязывается с расчетными данными [8], согласно которым именно для Al, Fe и Zn термодинамически разрешенными являются условия их выделения из "сухих" флюидов, состоящих практически полностью из метана и водорода.

Альтернативным объяснением этого факта может послужить гравитационное обогащение, так как более тяжелые частицы металлов перемещаются на меньшие расстояния, чем равноразмерные им частицы более легкого пепла и, соответственно, осаждаются совместно с более крупными фракциями пепла.

Очевидны аналогии обнаруженных частиц с подобными находками в областях активного минералообразования при вулканической и импакт-

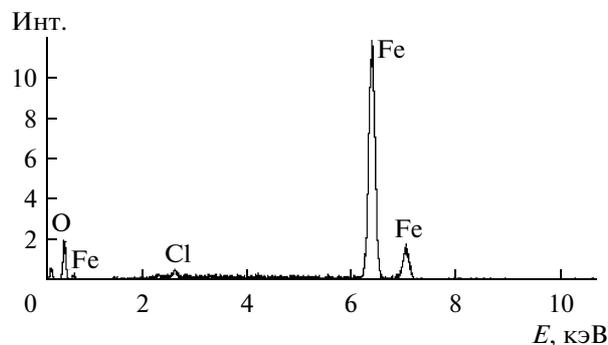
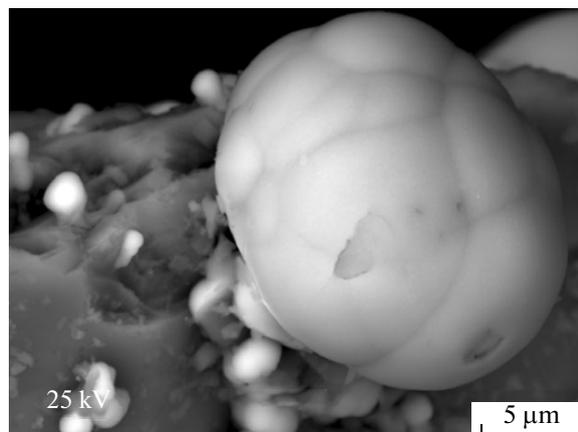
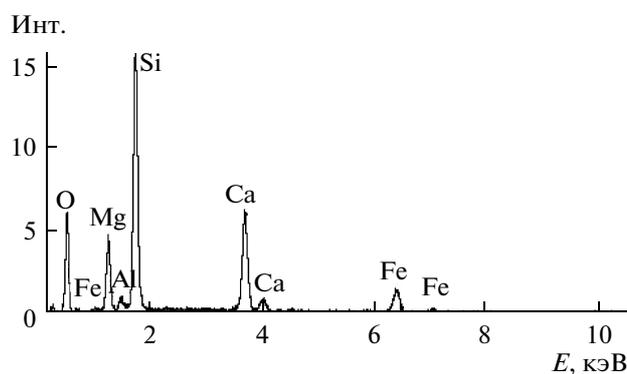
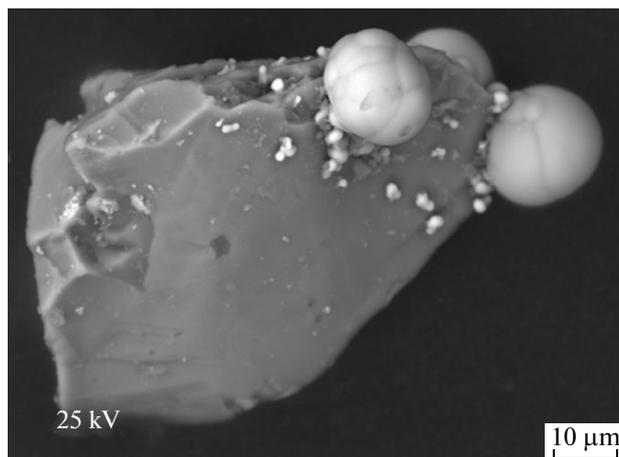


Рис. 7. Микро-почковидная форма образований оксидов железа на кусочке породы и ЭДС оксида железа и породы (проба 4585).

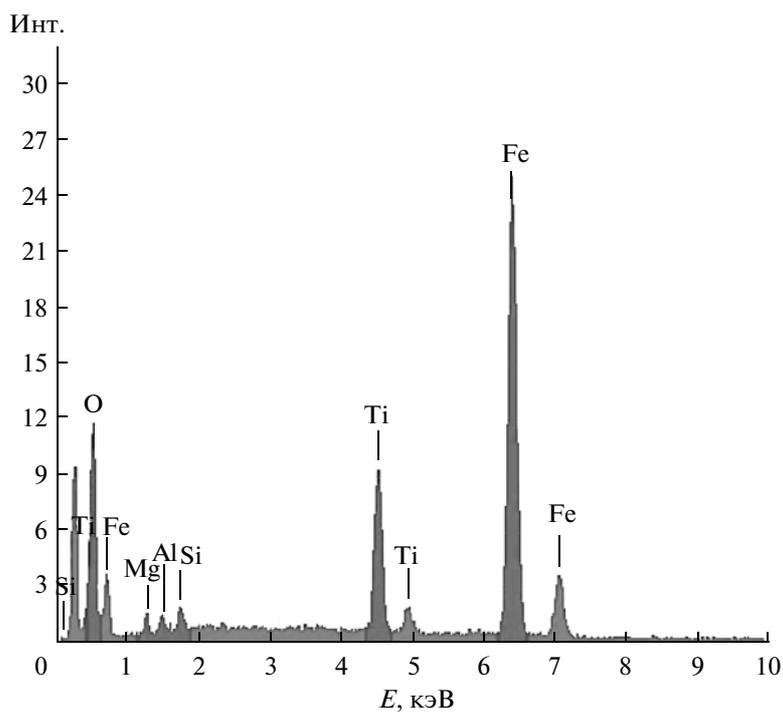
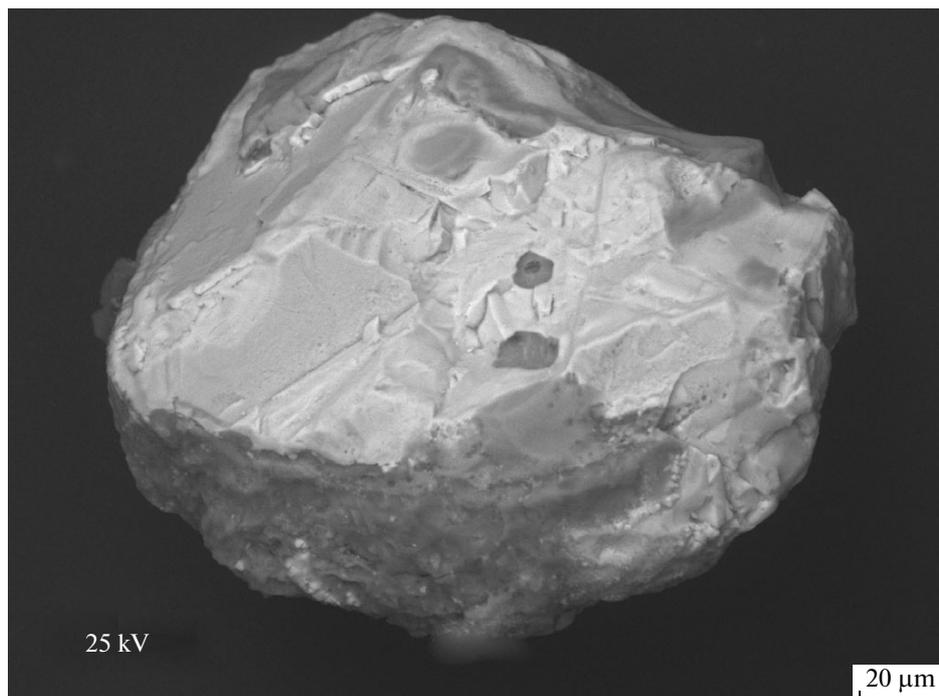
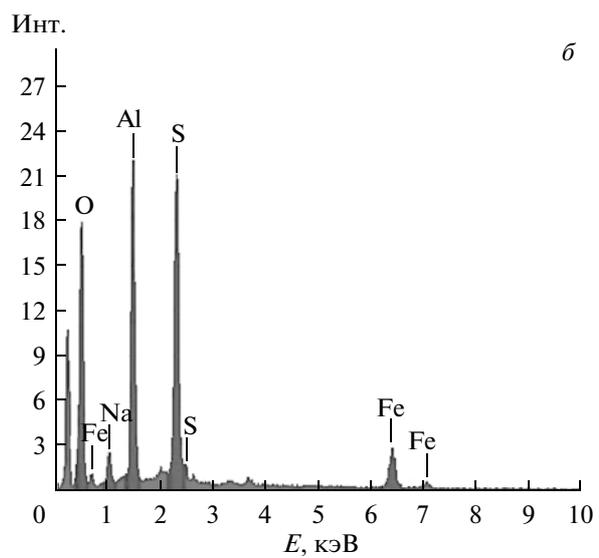
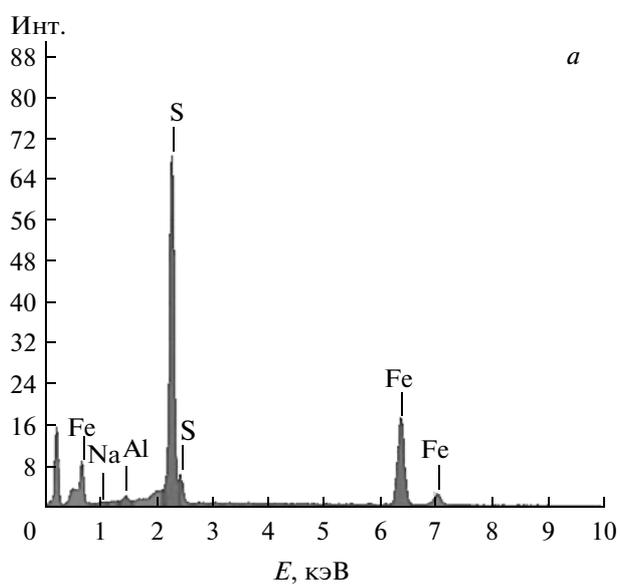
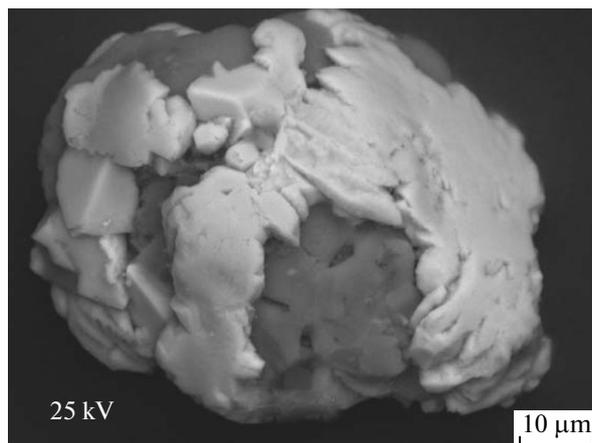


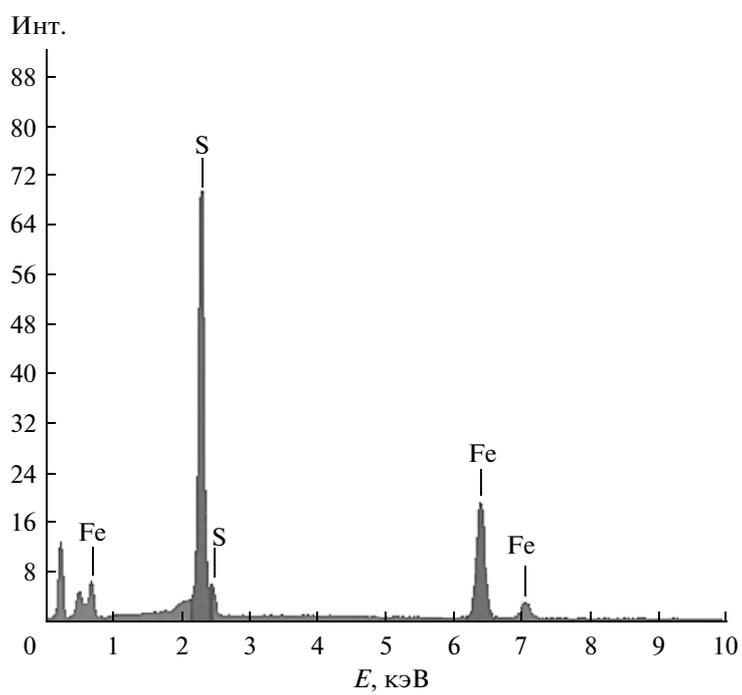
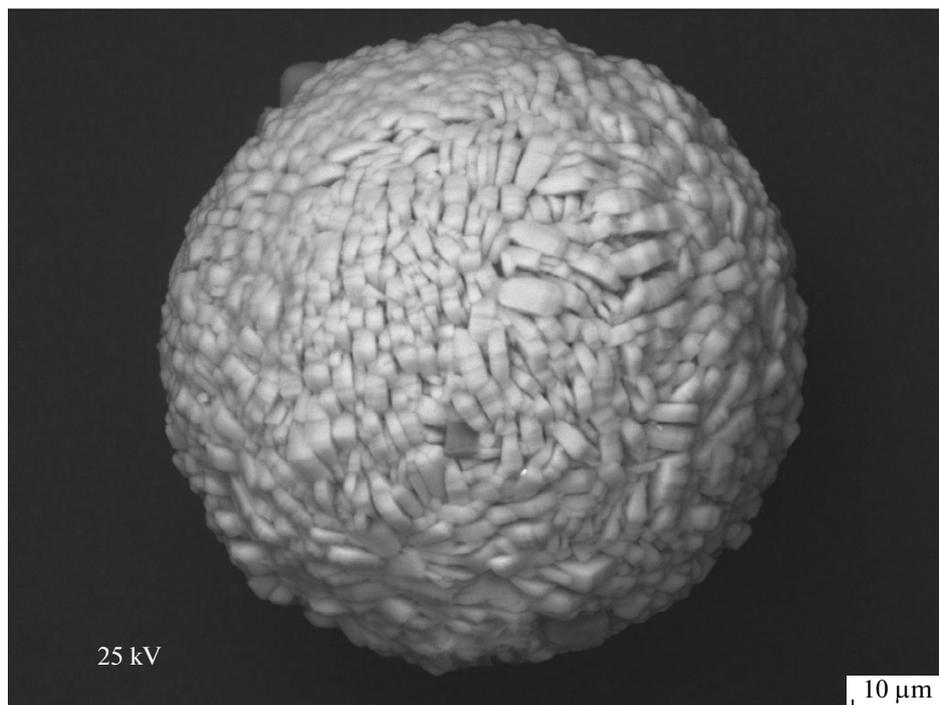
Рис. 8. Изометричное зерно магнетита и его ЭДС (проба 4585).

ной деятельности. В качестве примеров можно привести находки аналогичных самородных металлов и интерметаллических соединений в продуктах эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения [2, 11], в fumarолах вулка-

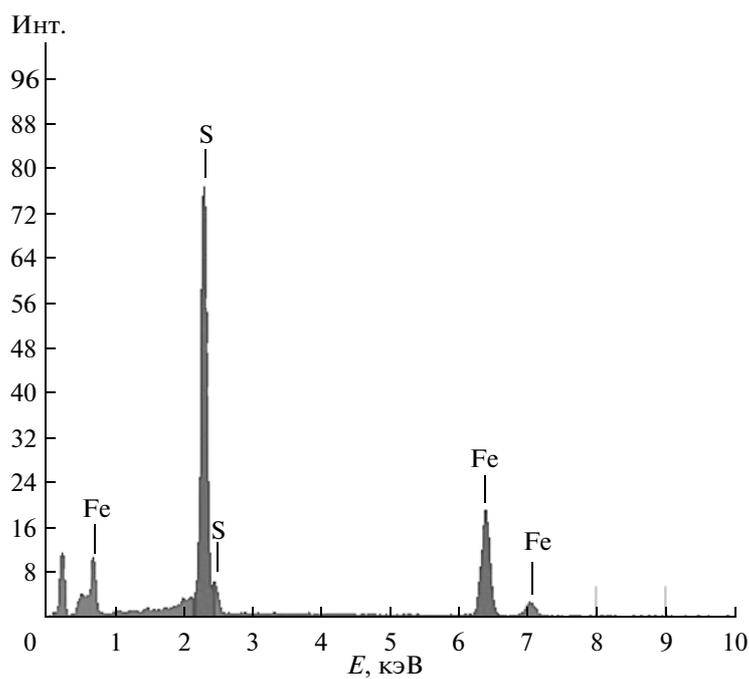
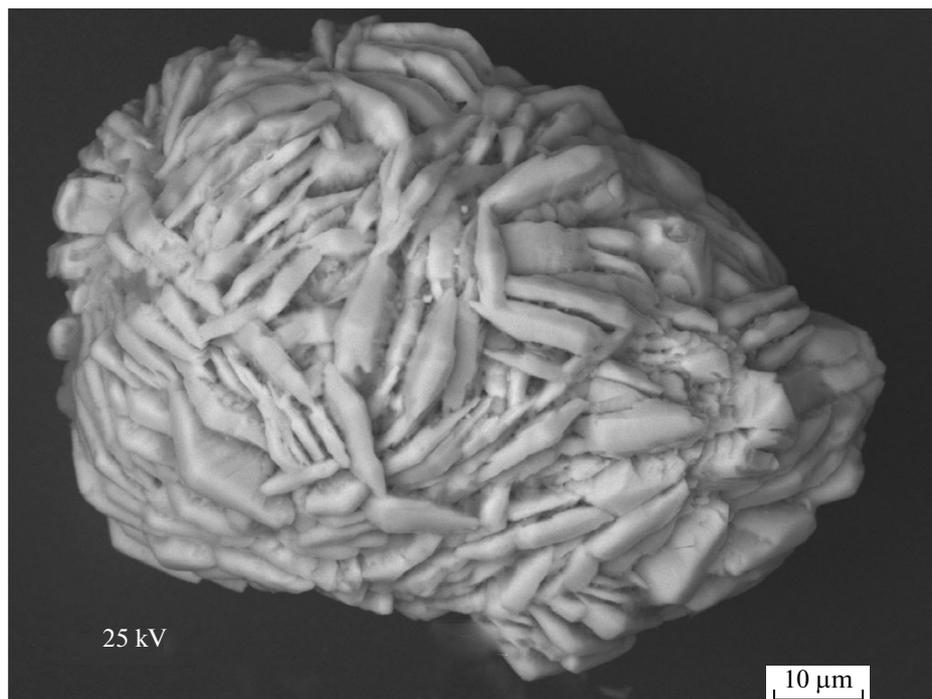
на Кудрявый [14], а также в пробах лунного реголита [15]. Как продукты эруптивного цикла вулканизма следует, по-видимому, рассматривать и находки шариков самородного железа и оксидов железа в гидротермально-измененных поро-



**Рис. 9.** Нарост агрегата кристаллов сульфида железа (белое) на агрегат более сложного состава и их ЭДС (*a*, *b*) (проба 4585).



**Рис. 10.** Шариковидное зерно, состоящее из агрегата мелкотаблитчатых кристалликов сульфида железа и его ЭДС (проба 4585).



**Рис. 11.** Зерно, состоящее из агрегата клиновидных (ромбоэдрических?) кристалликов сульфида железа и его ЭДС (проба 4585).

дах, вскрытых при разбурировании современной гидротермальной системы вулкана Баранский на о. Итуруп [12].

Две субмикронные округлые частицы углерода в ассоциации с титаномagnetитом, обнаруженные нами, пока можно рассматривать как своеобразный

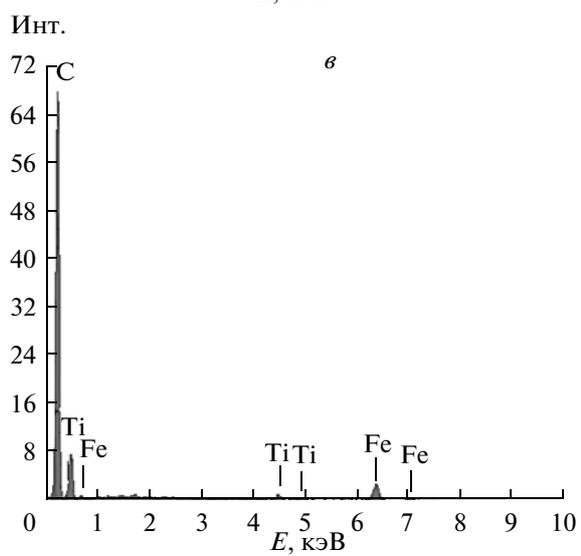
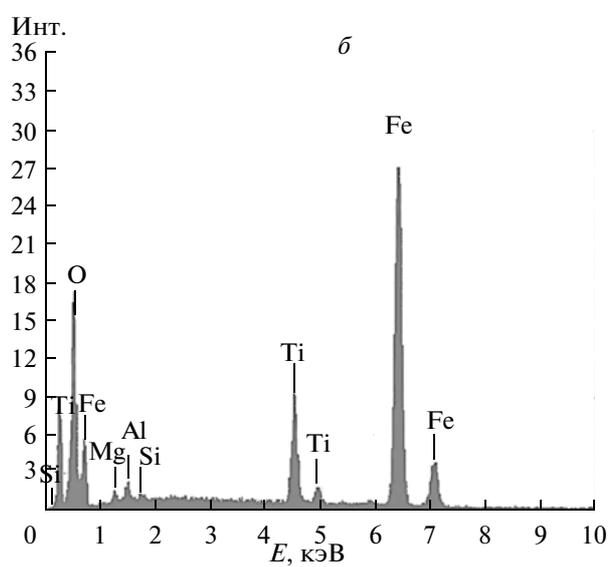
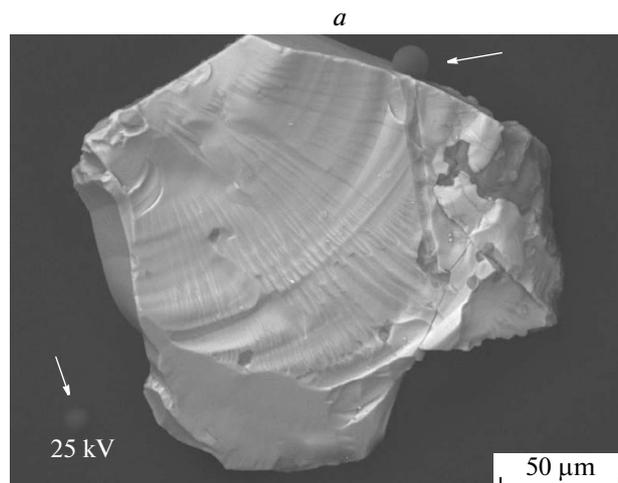


Рис. 12. Скол зерна титаномагнетита (*a*) со сферами высокоуглеродистых частиц на поверхности и их ЭДС (*б*, *в*).

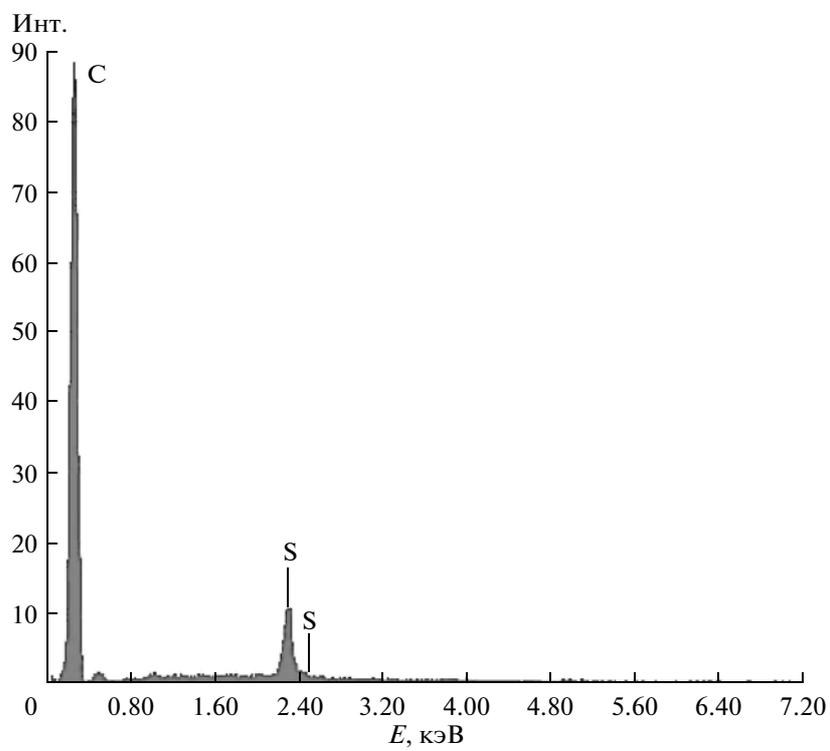
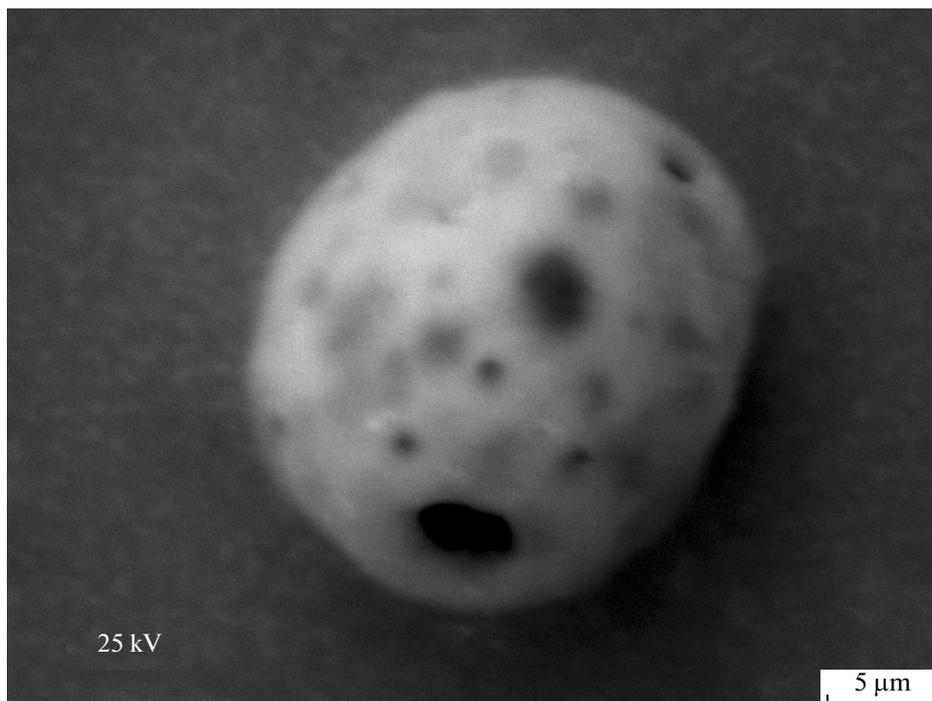


Рис. 13. Сферическая частичка серы и ее ЭДС.

артефакт. Но следует иметь в виду, что алмазы в базальтоидах Камчатки уже описаны [9].

В свете наших данных можно предположить, что отделение флюидной фазы от магматического расплава, т.е. процесс магматической дистилляции при извержении протекает одновременно с образованием частиц пепла на глубине непосредственно в канале вулкана. В связи с этим, не вышедшие на поверхность продукты магматической дистилляции, вместе с сопутствующими им кластическими образованиями, по-видимому, можно считать теми флюидизатами, о которых пишет И.И. Голубева [3].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные новые данные о широком разнообразии рудных компонентов и их форм проявления в андезитовых пеплах подтверждают сделанные нами ранее [7] выводы о высокой вариабельности состава и физико-химических свойств флюидных систем андезитовых вулканов на фоне их постоянных петрогенных характеристик. Специфические минеральные парагенезисы, а также часто обнаруживаемые в составе одной и той же пробы пепла разновалентные (от максимально восстановленных до максимально окисленных) состояния рудных компонентов свидетельствуют о сложной окислительно-восстановительной обстановке в зоне флюидного транспорта и, по-видимому, о чрезвычайной гетерогенности условий газотранспортных реакций в самой пеплово-газовой колонне в процессе ее извержения. При этом значительное место в транспорте рудного вещества имеет перенос элементов в металлической форме, возможно, в виде кластеров или их агрегатов. Учитывая огромные массы пирокластического материала, поставляемого на поверхность Земли при эксплозивных извержениях вулканов, количество рудных компонентов в самородной форме, поступающих в зону седиментации, также весьма существенно.

Дальнейшие исследования и расчеты количественных характеристик рудных фаз в составе пеплов и условий их гипергенной аккумуляции могут дать развитие новому направлению в теории формирования месторождений полезных ископаемых и установлении критериев их поиска.

Авторы выражают благодарность своим коллегам В.И. Андрееву, Я.Д. Муравьеву, А.А. Овсянникову, Е.Н. Грибу и М.Е. Зеленскому за своевременный отбор и предоставление проб вулканических пеплов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 05-05-64789 и 06-05-65215.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников В.А. Пирокластика современных базальтовых извержений. Владивосток: Дальнаука, 1996. 160 с.
2. Главатских С.Ф. Самородные металлы и интерметаллические соединения в продуктах эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 2. С. 433–437.
3. Голубева И.И. Магматогенные флюидизатно-эксплозивные образования Севера Урала. Екатеринбург: УРО РАН, 2003. 139 с.
4. Гуценко И.И. К механизму образования пирокластического материала // Тр. Лабор. вулканол. АН СССР. 1962. Вып. 22. С. 131–141.
5. Гуценко И.И. Пеплы Северной Камчатки. М.: Наука, 1965. 144 с.
6. Карпов Г.А., Штеренберг Л.Е., Золотарев Б.П., Ерощев-Шак В.А. Рудные минералы в пеплах вулкана Карымский (извержение – январь 1996 г.) // Вулканология и сейсмология. 1999. № 2. С. 24–28.
7. Карпов Г.А., Мохов А.В. Акцессорные самородные рудные минералы эруптивных пеплов андезитовых вулканов Камчатки // Вулканология и сейсмология. 2004. № 4. С. 41–49.
8. Колонин Г.Р., Федорова Ж.Н., Войцеховская М.Б. Возможность и условия образования самородных металлов из газотермального флюида // Тез. докл. Всесоюз. конф. “Самородное элементообразование в эндогенных процессах”. Ч. II. Якутск. 1985. С. 38–40.
9. Кутыев Ф.Ш., Кутыева Г.В. Алмазы в базальтоидах Камчатки // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 183–186.
10. Муравьев Я.Д., Федотов С.А., Будников В.А. и др. Вулканическая деятельность в Карымском центре в 1996 г.: вершинное извержение Карымского вулкана и фреатомагматическое извержение в кальдере Академии Наук // Вулканология и сейсмология. 1997. № 5. С. 38–70.
11. Округин В.М. О рудных минералах в продуктах БТТИ // Вулканология и сейсмология. 1979. № 2. С. 67.
12. Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Сандимирова Е.И. Рудные и силикатные магнитные шарики как индикаторы структуры флюидного режима и минералорудообразования в современной гидротермальной системе Баранского (о-в Итуруп) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 31–40.
13. Широков В.А. Оценка массы и объема тефры при вулканических извержениях // Вулканология и сейсмология. 1982. № 5. С. 24–34.
14. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А. Луна под микроскопом. М.: Наука, 2007. 127 с.
15. Yudovskaya M.A., Distler V.V., Chaplygin I.V. et al. Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: evidence from the Kudryavy volcano, Kurile islands. Miner Deposita. 2006. V. 40. P. 828–848.

## **Microparticles of Native Metals, Sulfides, and Oxides in the Andesitic Ashes of Karymskii Volcano**

**G. A. Karpov<sup>1</sup>, A. V. Mokhov<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Institute of Volcanology and Seismology, Far East Division, Russian Academy of Sciences,  
Petropavlovsk-Kamchatskii, 683006, Russia*

*<sup>2</sup>Institute of Ore Geology, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119017, Russia*

New data are presented bearing on accessory mineral phases identified in the ashes of the erupting Karymskii Volcano; the phases consist of fine particles of native metals (Al, Fe, Zn), of intermetallic compounds, iron sulfides and oxides, and carbon compounds. A long observational series revealed the prevalence of native Al and Fe in the ash; in spite of their submicron size, these mostly occur in coarse-grained ash discharges. One notes the conjunction of iron oxide and sulfide with one and the same size, probably indicating an extremely heterogeneous environment of gas transport reactions during the eruption. These findings of native metals and carbon compounds may indicate the existence of periods of nightly reducing environments in the system that supplies fluids to Karymskii Volcano.