

Е. К. СЕРАФИМОВА

**МИНЕРАЛОГИЯ
ВОЗГОНОВ
ВУЛКАНОВ
КАМЧАТКИ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
Институт вулканологии

551.26

Е. К. СЕРАФИМОВА

МИНЕРАЛОГИЯ
ВОЗГОНОВ
ВУЛКАНОВ
КАМЧАТКИ

3125



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1979



С е р а ф и м о в а Е.К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М., "Наука", 1979.

В настоящей работе рассматривается процесс околофумарольного минералообразования наряду с изучением химического состава фумарольных газов и измененных пород на активнейших вулканах Камчатки. Результаты исследований минерального состава и геохимической специализации возгонов в постэруптивном процессе вулканов представляют дополнительные сведения об условиях переноса металлов в газоидных растворах и соответственно формировании рудных месторождений.

Ответственный редактор

С.И. НАБОКО

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к металлогении областей активного вулканизма. Непосредственное наблюдение минералообразования из высокотемпературных вулканических газов как в ходе извержения, так и в периоды постэруптивной стадии развития вулканов, позволяет объяснить процессы газового переноса микроэлементов летучими реальными магм. Многие исследователи, изучавшие постэруптивные процессы, обращали внимание главным образом на состав вулканических газов. В настоящей работе основное внимание уделено образованию возгонов, так как только планомерное и систематическое изучение химического состава возгонов одновременно с анализами газов и конденсатов может дать полную информацию о составе вулканических эманаций и об источнике вещества возгонов. Результаты исследования особенностей распределения редких и рассеянных элементов в них в зависимости от состава лавы и динамики извержения, от стадии эруптивного цикла — представляют дополнительные сведения об условиях переноса металлов и участии этого процесса в образовании рудных месторождений.

Под возгонами понимаются твердые вещества, отложенные в зоне фумарол. Они могут образоваться из фумарольных газов при их охлаждении или в результате реакции газов между собой, или при воздействии их на изверженные породы. Изучение возгонов параллельно с газовым составом может способствовать решению вопроса о прогнозировании извержений некоторых вулканов.

Настоящая работа является результатом десятилетних исследований автора на вулканах различного типа как в периоды их покоя, так и во время извержения.

В результате исследований на вулканах Камчатки автор определил и детально охарактеризовал 40 минералов, при этом 10 из них были обнаружены в составе вулканических возгонов впервые. Был открыт новый минерал — щербинаит.

Постэруптивные процессы на вулканах протекают различно в зависимости от особенностей поступления магмы. Поэтому при рассмотрении их на отдельных вулканах необходимо помнить, что сравнение возможно только в том случае, если постэруптивные процессы протекают аналогично. В вулканологической же литературе при описании отдельных вулканов редко приводится характеристика постэруптивного процесса во всем

его развитию. Все это затрудняло подбор материала для сравнения, и автор вынужден был использовать в работе, в основном, свой фактический материал.

Химические анализы газов, конденсатов, возгонов, положенные в основу данной работы, выполнены автором и лаборантом Камчатской вулканостанции С.Ф. Поповой. Материал был собран во время полевых работ 1962–1963 и 1966–1971 гг.

Автор выражает большую благодарность И.Т. Кирсанову, Л.А. Башариной, В.В. Петровой, Р.Л. Дунин-Барковскому, Т.П. Кирсановой, И.А. Маркову, В.А. Подтабачному, Н.П. Смелову и всем товарищам по работе, оказавшим практическую помощь и сделавшим ценные замечания.

Особенно многим автор обязан С.И. Набоко, под влиянием которой сформировались основные идеи настоящей монографии.

История исследования возгонов

Первыми наиболее многосторонними исследованиями по минералогии возгонов явились работы А. Лакруа (Lacroix, 1907) и Ф. Замбонини (Zambonini, 1935). Ими изучались новообразования на вулканах Италии, где на лавовых потоках были найдены: галит, сильвин, нашатырь с примесью меди, цинка, молибдена, железа и других металлов. Е. Аллен и Е. Цисс (Allen and Zies, 1923) и Дж. Шиплей (Shipley, 1920) определили ряд возгонов, образованных на отложениях агломератового потока Долины Десяти Тысяч Дымов вулкана Катмаи (гипс, галит, квасцы, фосфаты кальция, магнетит, вивианит, пирит, опал и др). По данным Цисса, фумаролы с температурой до 650° С выносили огромные массы хлористого и фтористого водорода. Около фумарол отлагались сульфиды свинца, цинка, меди, железа. Температура фумарольных газов, из которых вдоль трещин и в порах пород отлагался кристаллический магнетит, была 239°С. Химические анализы отложений магнетита показали присутствие в них в незначительных количествах свинца, меди, молибдена, цинка, никеля и других металлов. Здесь же у выхода фумарольного газа с температурой 274°С был обнаружен "синий молибден" состава $Mo_3O_8 \cdot H_2O$ (Vander-villet, 1942).

В последние годы Г. Тазиевым совместно с минералогами Корсини и Мартини проводились систематические отборы газовых проб и сопутствующих им возгонов на вулкане Этна (Италия). В 1966 г. им удалось обнаружить небольшие скопления касситерита, отмеченного на вулканах впервые (Elskens, Tazieff, Tonani, 1970). Большой вклад в дело изучения минералогии возгонов внесли японские вулканологи А. Каяма и др. (Kayama, Murozuma, Okura, Uzumase, Osaka, 1963). Они предложили метод прогнозирования извержения вулканов по изменению состава возгонов.

На вулканах Татаяма и Эсан были найдены никелевые возгоны с содержанием никеля до 3%. Возгоны состояли из смеси алуногена, нашатыря, серы (Makoto, 1957).

Р. Стойбер изучал возгоны фумарол Центральной Америки. По его данным, температура фумарол колебалась в широких пределах. Самая высокая (562°C) связана с лавовым конусом Сант-Ягито в Гватемале. Фумаролы в интервале температур $120\text{--}200^{\circ}\text{C}$ отлагали гематит и фториды. С более высокотемпературными фумаролами ($> 500^{\circ}\text{C}$) связывалось образование натриевых и натрово-алюминиевых сульфатов. В возгонах были определены следы Ti , Bi , Pb , Cu , Zn , Ni , V , Mo , иногда V в форме окислов. Содержание металлов менялось не только от вулкана к вулкану, но и от фумаролы к фумароле. Установлено, что все тяжелые металлы (кроме Fe и Mn) приурочены к отложениям фумарол, образовавшимся при температуре $> 200^{\circ}\text{C}$ (Stoiber, 1965).

Интересные работы по изучению состава частичек вулканического газа были начаты Р. Кадлом и его соавторами (Cadle, Wartburg, Frank, Rodge, 1967, 1968) на вулкане Халемаумау (Килауза). По запаху газ напоминал сернистый, цвет его менялся от голубоватого в кратере до белого снаружи. Были произведены оптические, электронномикроскопические и химические исследования твердых и жидких частиц вулканического газа, которые показали, что более 95% в нем составляют капельки серной кислоты с примесью катионов аммония и кальция. Среди твердых частиц определены мельчайшие игольчатые кристаллы нашатыря, в меньшей мере серы и гипса.

Работа А.Н. Заварицкого (1935), посвященная вулкану Аваче, является первым русским исследованием по минералогии возгонов. В этой работе приведено тридцать химических анализов возгонов с их минералогической характеристикой. Выделены следующие минералы: сера, марказит, сассолин, гипс, ангидрит, тенардит, вольтаит, алуноген, галотрихит, пикерингит. Планомерные исследования возгонов начались с момента образования Ключевской вулканостанции на Камчатке в 1935 г. К ранним работам по возгону относятся исследования В.С. Кулакова, Ф.М. Дитерихса, А.Е. Святловского на прорыве Туйла—Киргурич извержения 1932 г. Экспедицией В.С. Кулакова были собраны и качественно, с небольшим количеством оптических замеров, определены минералы в возгонах, главным образом нашатырь. Многие минералы вследствие тонкоагрегатного строения были расшифрованы не однозначно (Кулаков, 1934).

С.А. Боровик, В.И. Влодавец (1938), анализируя образцы возгонов Туйлы и Биокося сбора 1936 г., определили в них только нашатырь и гипс. Главная масса минералов, судя по их количественному анализу, приходилась на хлористые и частично фтористые соединения.

Первыми исследователями, изучавшими возгоны параллельно с отбором и анализом вулканических газов, были А.П. Троицкий, З.И. Иванов и С.И. Набоко. Объектом их изучения явились побочные кратеры вулкана Ключевского (исследования 1935—1937 гг.). Работы З.И. Иванова (1941) и А.П. Троицкого (1937) носили чисто химический характер. Минералогический состав возгонов определялся на основе качественного химичес-

кого анализа. Определено было несколько минералов: нашатырь, галит, сера, атакамит (хлорид меди). В работе С.И. Набоко (1947), посвященной извержению Билюкая — побочного кратера Ключевского вулкана (1938 г.), приведены данные по условиям образования возгонов, даны оптические характеристики минералов-возгонов, сопровождаемые качественным химическим анализом. Впервые была сделана попытка подойти к определению возгонов комплексно: для ряда образцов выполнены полные химические и термические анализы. Все это позволило С.И. Набоко расширить список минералов-возгонов. Среди фторидов впервые был описан ральстонит. На основании минералогических и химических признаков дана классификация фумарол, выделено шесть типов, из которых пять связаны с лавовыми потоками, а шестой (фумаролы группы серы) приурочен к взрывным кратерам.

Большой фактический материал по возгонам был собран Б.И. Пийпом в 1945—47 гг. (Пийп, 1956) при изучении извержения Юбилейного прорыва на Ключевском вулкане. По газовому и температурному режиму, а также по их местонахождению, все фумаролы были разбиты на восемь групп. В работе приведена полная оптическая характеристика минералов. В возгонах впервые были определены: тенорит, тридимит, афтиталит, малладрит, гиератит, флюорит. К сожалению, вследствие применения только оптического метода исследования, некоторые минералы определены не однозначно.

Л.Г. Кваша (1954) исследовала несколько образцов, отобранных А.Н. Заварицким в 1946 г. на Юбилейном прорыве. В работе довольно тщательно показана методика исследования возгонов. Для выяснения их однородности она впервые применила метод облучения возгонов катодными лучами.

В 1959 г. была опубликована обобщающая работа С.И. Набоко "Вулканические эксгалляции и продукты их реакции". В ней приводятся данные по всем вулканам Камчатки, Курильских островов и мира, изученных к тому времени. Наряду с подробным анализом газового состава эксгалляций дана характеристика минералообразования на фумаролах. В 1962—1965 гг. произошло очередное извержение Карымского вулкана, сопровождающееся излиянием лавовых потоков дацитового состава. Б.В. Ивановым (1870) совместно с Н.А. Зиненко (ВИМС) было собрано и исследовано большое количество возгонов с лавовых потоков. Применяя метод рентгенофазового анализа, Н.А. Зиненко определила в составе возгонов следующие минералы: ральстонит, флюорит, хиолит, малладрит, сульфогалит, веберит, фторид алюминия, криолит, криптогалит, галит, сильвин, нашатырь, ангидрит, бассанит, астраханит, селенит, гипс. К сожалению, использование только одного метода при расшифровке возгонов не всегда себя оправдывает.

Всего в результате многолетних наблюдений за процессом возгонообразования на вулканах мира было выделено свыше 150 минералов, при-

чем многие из них были встречены только на вулканах. Возможно, что количество минералов несколько завышено, так как многие исследователи при диагностике минералов применяли метод перекристаллизации возгонов, в результате чего в лабораторных условиях образовывались новые минералы. С 1965 г. изучением возгонообразования, с параллельным отбором газовых проб и конденсатов, занимался автор настоящей работы.

Методы анализа возгонов

Основными определяющими факторами образования возгонов являются: резкая смена температуры фумарольных газов (верхний предел ее 800–1000° С, нижний — 50–100° С), спад давления до атмосферного и наличие воды. Резкая смена температуры и давления, колебания в химическом составе и скорости выделения фумарольных газов способствуют образованию очень тонкой смеси многих минералов. Изучение их представляет большие трудности и требует применения комплекса методов. В данной работе при изучении вещественного состава возгонов применялись: качественный, фазовый химический, приближенно-количественный спектральный, рентгенометрический и дифференциально-термический анализы, оптические методы определения минералов, в том числе иммерсионный.

Качественная характеристика возгонов. Предварительно все образцы возгонов испытывались на растворимость их в воде и в различных кислотах. Затем методами качественного химического анализа в них определились анионы F^- , Cl^- , SO_4^{2-} и катионы Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и др. В дальнейшем образцы возгонов нагревались в калильной трубке Пенфильда (с параллельным определением воды).

Фазовый химический анализ, проводился для определения количественных отношений между отдельными минералами, составляющими возгон. Анализ основывался на различной растворимости минералов в воде. Первоначально возгон растворялся в горячей воде; если растворение шло медленно, добавлялись кислоты. Применялись методы анализа соляных пород, изложенные в руководствах: "Анализ минерального сырья" (редакторы Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевский, 1959), "Методы анализа рассолов и солей" (редактор Ю.В. Морачевский, 1964).

Спектральный анализ. Основная часть спектральных анализов была выполнена в Институте вулканологии на приборе марки ИСП-28 аналитиками А.М. Сапожниковой и О.А. Шаниной и в Институте геологии и геофизики СО АН СССР, в г. Новосибирске, аналитик Н. Резников.

Дифференциально-термический анализ возгонов проводился в Институте вулканологии на приборе Дериватограф аналитиками А.В. Мясниковым и автором данной работы. Были получены дифференциальные кривые для ряда минералов, по которым уточнялось количество гигроскопической и связанной воды, четко определялось наличие или

отсутствие сернистых соединений магния, алюминия и др. Метод ДТА может быть применен при диагностике минерального состава возгонов только в комплексе с другими методами.

Рентгенометрический анализ. Основная часть рентгенограмм отснята и расшифрована в рентгенометрической лаборатории Института вулканологии на приборе марки УРС-60 аналитиками В.И. Васильченко и Э.И. Гребзды. Режим съемки Fe-излучение; Mn-фильтр.

Применение метода полностью оправдало себя при расшифровке раскристаллизованных возгонов. Однако часть образцов осталась не идентифицированной.

Оптические методы исследования. Диагностика минерального состава возгонов осуществлялась прежде всего иммерсионными определениями показателей преломления. При этом использовался метод фокального экранирования, разработанный в ВИМСе Ю.А. Черкасовым (1957) и уточненный В.Г. Фекличевым (1963). Многие минералы определялись в капле воды под микроскопом по методу В.А. Вахромеевой (1954). При наблюдении под микроскопом за растворением в воде соляных минералов обнаруживались некоторые их особенности, например, фигуры растворения. Отдельные минералы в возгонах смешанного состава диагностировались по скорости растворения.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЯ ВОЗГОНОВ НА ВУЛКАНАХ КАМЧАТКИ

Особенности образования возгонов на различных вулканах в зависимости от их состояния

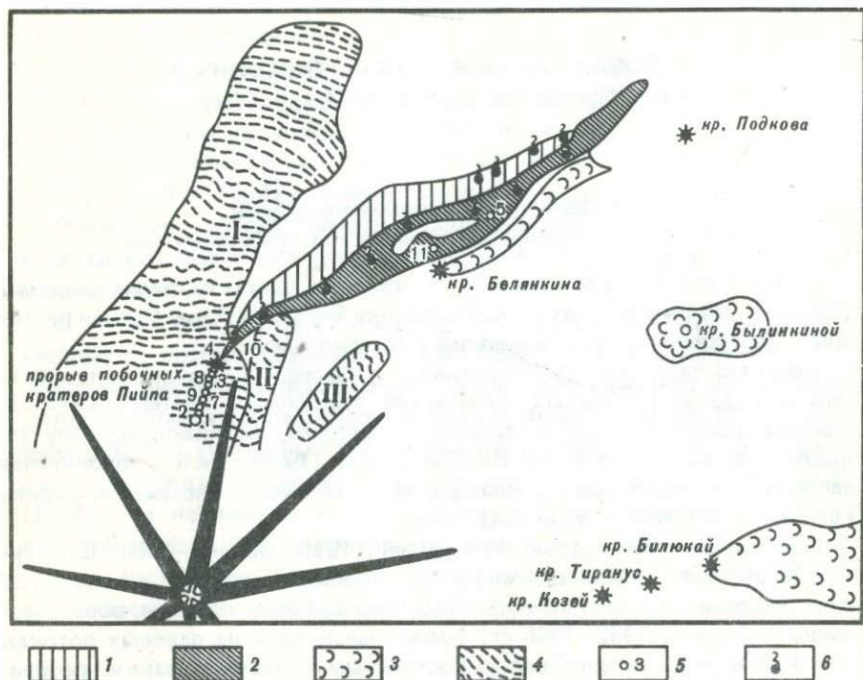
Ключевской вулкан является одним из самых высоких (4850 м) действующих вулканов материка Европы и Азии. Вулкан расположен на правом берегу р. Камчатки у поселка Ключи.

Характер пароксизмальной активности Ключевского вулкана проявляется в виде терминальных извержений вершинного кратера, часто заканчивающихся прорывом побочных кратеров, изливающих лаву андезито-базальтового состава. По Б.И. Пийпу (1956) частое проявление деятельности вне главного кратера характеризует Ключевской вулкан как вулкан с извержениями типа Этны.

Предыдущими исследователями (Пийп, 1956; Набоко, 1959; Башарина, 1963) был собран огромный фактический материал по изучению вулканических эксгаляций на 16 побочных кратерах вулкана, образовавшихся за период 1932—1956 гг. Фумарольные газы на лавовых потоках всех кратеров характеризовались постоянным составом с резким преобладанием галоидных газов. В возгонах были определены следующие минералы: галит, сильвин, хлориды железа и меди, нашатырь, ральстонит. Образование нашатыря на лавовых потоках (Набоко, 1959) происходило только в тех случаях, когда лавовый поток перекрывал растительную зону. В эксплозивных и эффузивных кратерах наблюдалось изменение состава фумарольных газов во времени: в первых — сернистые сменялись углекислыми, во вторых — галоидные сменялись сернистыми, затем углекислыми. В возгонах преобладающими минералами были: галит, сильвин, тенардит, афтиталит, тенорит, гематит, тримит, хлориды железа и меди, фториды и сульфаты кальция, магния, алюминия.

В октябре 1966 г. на северном склоне Ключевского вулкана на высоте 2000—2100 м по радиальной трещине субмеридионального простирания (рис. 1, 2) произошел новый прорыв побочных кратеров, названных в честь Б.И. Пийпа — вулканолога, первого директора Института вулканологии. В результате извержения на склоне вулкана образовалось восемь эксплозивных воронок диаметром 50—200 м, шлаковый конус высотой 80 м с кратером на вершине и лавовый поток длиной 10—12 км, шириной 0,3 км и мощностью 3—30 м. На склоны вулкана за все время извержения излилось около $0,1 \text{ км}^3$ лавы и было выброшено, примерно, $0,1 \text{ км}^3$ обломочного материала (Кирсанов, 1968). После окончания извержения в течение многих лет на Прорыве Пийпа отмечалась активная постэруптивная деятельность.

Эксплозивные воронки. Прогретые площадки и сравнительно активные фумаролы были приурочены к экструзивным выходам базальтов, расположенным на дне первой и в западном борту четвертой во-



Р и с. 1. Схема расположения Прорыва Пийпа (вулкан Ключевской)

1 — лава первого цикла извержения; 2 — лава второго цикла извержения; 3 — лавовые потоки предыдущих извержений побочных кратеров; 4 — ледники: I — Эмман, II — Володавца, III — Сопочный; 5 — номера фумарол; 6 — фумарольные площадки на лавовом потоке (схему составил И.Т. Кирсанов)

ренок, к обрывистым бортам седьмой и восьмой воронок. В январе 1967 г. температура отдельных фумарольных струй колебалась от 90 до 400°С, на отдельных участках на глубине 30–50 см доходила до 600°С. Мощность и высота подъема парогазовых струй была различной. Скорость выхода фумарольных газов достигала 20–50 м/сек. Весной 1967 г. во время бурного таяния снега и льда вода стала поступать в трещину прорыва; сразу же активизировались существующие фумаролы и образовались новые. Появились концентрические и поперечные трещины, рассекающие борта и внутренние стенки воронок. Температура резко повысилась и в отдельных трещинах доходила до 800°С. Усилилось выделение газов, и стал активно развиваться процесс окисления пород. Активное возгонобразование шло на прогретых до 50–100°С фумарольных площадках и было представлено смесью водных сульфатов. В зимний период 1967–1968 гг. основная часть фумарольных площадок была покрыта снегом. К июлю 1968 г. фумарольная деятельность верхних эксплозивных воронок резко сократилась, в основном, за счет замыва их поверхностными водами. Большая часть внутренних склонов находилась под снегом. Активная фумарольная деятельность в воронках на склонах шлакового конуса была приурочена к их гребням

и к внутренним стенкам, разбитым глубокими трещинами. Температура на глубине 20–30 см изменялась в пределах $200 \div 750^{\circ}\text{C}$. В возгонах были определены: ангидрит, гипс, тенардит. В августе 1971 г. почти все воронки были заполнены снегом, за исключением седьмой и восьмой. Небольшие прогретые площадки с температурой $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ были приурочены к кромкам взрывных воронок. В восьмой воронке сохранилась площадка с температурой фумарольных газов $90\text{--}170^{\circ}\text{C}$ (табл. 1). По трещинам шло активное образование ангидрита и сульфата магния.

Таким образом, возгонообразование на фумарольных площадках взрывных воронок носило резко выраженный сульфатный характер. Налеты галита и ральстонита были приурочены к высокотемпературным выходам ($500\text{--}700^{\circ}\text{C}$). Возгоны хлорида железа наблюдались чаще и были связаны с более низкотемпературными (до 300°C) фумарольными проявлениями. Среди сульфатов определены: ангидрит, гипс, алуноген, астраханит, эпсомит, миллозевичит, глауберит, кизерит, мирабелит, тенардит.

Ш л а к о в ы й к о н у с. Спустя несколько месяцев после извержения большая часть шлакового конуса была покрыта снегом кроме самой верхней кромки, где наблюдались высокотемпературные фумаролы ($> 500^{\circ}\text{C}$). В мае—июне 1967 г. фумарольная деятельность была приурочена к концентрическим трещинам конуса. Скорость выходящих газов на отдельных участках была различной. Температура у дневной поверхности — $80\text{--}600^{\circ}\text{C}$, на глубине 0,5 м — 700°C . Среди минералов-возгонов преобладали: ральстонит, моллизит, опал. Одновременно с образованием тонких налетов возгонов на поверхности шлаков происходил активный газовый метасоматоз шлаков. В июне 1968 г. характер проявления фумарольной деятельности не изменился. Среди возгонов появились галит и тенардит, часто выступавшие в роли цемента. В августе 1971 г. наиболее



Р и с. 2. Общий вид взрывных воронок и шлакового конуса Прорыва Пийла. Фото И.Т. Кирсанова

Таблица 1

Изменения температуры выходящих газов на режимных фумаролах Прорыва

№ фумаролы	Место расположения режимных фумарол	Время наблюдения; t°C (замеры на глубине 5–10 см от дневной поверхности)		
		1967		
		январь	март	май
1	Верхняя взрывная воронка 1	320	300	300
2	Эксплозивная воронка	4 150	120	100
	То же	5	Фумарольной площадки не было	
3	"	8 500	500	500
4	Конус, СЗ вершина	—	—	500
4а	Конус, ЮВ вершина	—	—	—
6	Лавовая бокка	—	500	500
8	Трещина у ЮВ основания шлакового конуса	Фумарол нет		
9	Гребень между взрывными воронками 6 и 7	Фумарол нет		
5а	Лавовый поток, центральная часть; шлаколавовый материал мощностью до 15 м	—	—	—
5	Лавовый поток	—	300	300
—	Нашатырные фумаролы	1966 г., октябрь	300	—

Примечание. 0 (нуль) означает, что фумарола перестала существовать

высокотемпературные площадки располагались на СЗ вершине конуса. Температура их менялась в широких пределах от 120 до 400°C (табл. 1). Возгоны были представлены фторидами и хлоридами алюминия, железа, натрия; опалом, ангидритом, гематитом.

Лавовые бокки. С начала извержения побочных кратеров основными источниками излияния лавы были юго-восточное и западное жерла и лавовые бокки, расположенные в северной части кратера. После извержения на месте лавовых бокк образовались куполовидные поднятия, расчлененные зияющими трещинами (в последующие этапы постэруптивной деятельности эти поднятия условно были названы "лавовыми бокками"). В начале после извержения раскаленные породы наблюдались здесь на глубине 30–50 см. В начале января 1967 г. в трещинах лавовых бокк отмечались газовые взрывы, к ним же было приурочено активное газовыделение. Температура выходящих газов в июле 1967 г. была > 500°C, в июле 1968 г. ≈ 350°C (табл. 1). Стенки трещин были инкрустированы

Пийпа (вулкан Ключевской)

Время наблюдения; t°C (замеры на глубине 5–10 см от дневной поверхности)				
1967		июль 1968 г.	август 1969 г.	август 1971 г.
июнь	август			
—	250	0	0	0
100	120	90	98	98
	500	100	0	0
500	500	350	420	170
	500	300	500	340
700	450	480	300	140
—	280	120	250	140
—	91	250	100	0
90	600	300	80	0
—	700	до 700	200	120
130	150	110	0	0
—	250	0	0	0

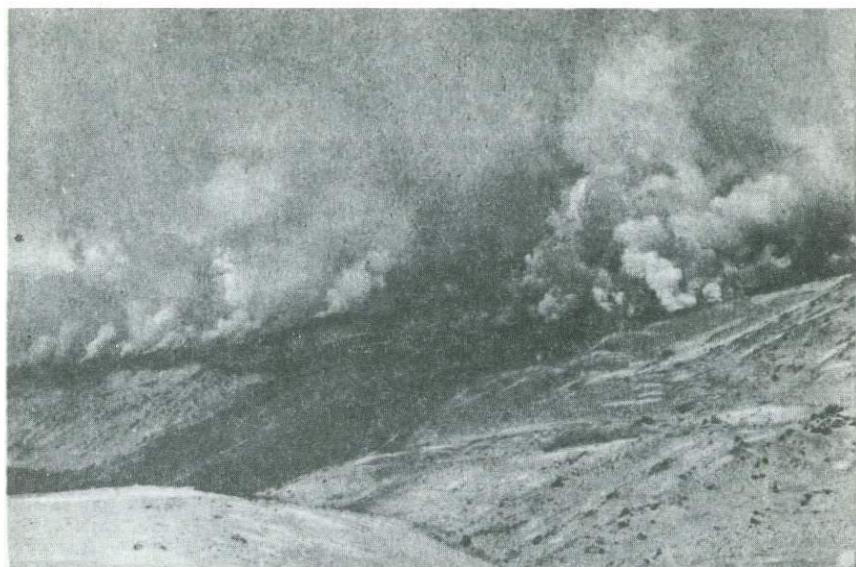
корками сильвинита. У дневной поверхности (до 250°C) образовывались корочки сильвинита с хлоридом меди. По стенкам трещинок с температурой от 40 до 80°C отлагался тенардит. В августе 1971 г. температура фумарольных газов снизилась до 140°C, по стенкам трещин в небольшом количестве образовывался ангидрит.

Лавовый поток. Фумарольная деятельность на лавовом потоке характеризуется двумя периодами: формированием лавового потока и его консолидацией.

Время формирования лавового потока (октябрь 1966 г. — январь 1967 г.). В движущейся части лавового потока обособленных фумарол не было. На громадных глыбах по трещинам образовывались тонкие налеты-выпоты желтого, канареечно-желтого и белоснежного цветов. Из-за сильной гигроскопичности налетов минералогическое определение их было затруднено. Качественно в них были определены хлориды натрия, железа, алюминия.

Первые фумаролы, образовавшиеся на лавовом потоке, были приурочены к контакту бортовых валов с промерзшей почвой или снегом. По характеру газовыделений и возгонообразований выделялось три типа фумарол. Пароводяные фумаролы образовывались на контакте лавового потока с промерзшей почвой или снегом. Их газы имели молочно-белый цвет, запах отсутствовал, температура была 150–200°C (рис. 3). На фумарольных площадках, на глыбах и обломках лавы оседал тонкий налет хлорида железа желто-зеленого цвета, сильно гигроскопичного; эти фумаролы быстро исчезли. Хлористо-фтористые фумаролы были приурочены к остановившейся части лавового потока. Температура выходящих газов составляла 150–500°C, в большом количестве они отмечались в верхней части лавового потока у СЗ основания конуса. Во время посещения в октябре 1966 г. температура в местах выходов газов была около 100°C. Выходы слабо парили, характеризовались запахом хлористого водорода. На темно-сером фоне лавового потока яркими желтыми пятнами выделялись фумарольные площадки. Тонкая пленка желто-бурых и желто-зеленых возгонов состояла из ральстонита и молизита. В середине октября в бортовом валу, вблизи истока лавового потока, был собран белоснежный галит тонкоигольчатого габитуса; в пробирке после отбора он быстро съеживался и превращался в комочки светло-серого цвета. Температура осаждения возгона составляла 500°C (в глубине трещины была видна светящаяся лава). Нашатырные фумаролы были обнаружены только в конце октября, спустя 15–20 дней после начала излияния лавы, в западном борту лавового потока, т.е. там, где лавовый поток перекрыл растительную зону (абсолютная высота 1700 м, мощность почвенного слоя 15–25 см). Фумаролы были приурочены к мощным навалам лавового материала (10–15 м), количество образовавшегося нашатыря было небольшое. Была обнаружена лишь одна площадка размером 2×4 м, где по всей ее поверхности наблюдался вновь образованный рыхлый слой нашатыря бледно-коричневого цвета, мощностью до 5 см. Температура газов, выходящих по всей площадке до глубины 10 см, была в пределах 250–300°C. Газ имел резкий удушливый запах горького миндаля (запах горького миндаля характерен для цианистого газа). Остывание поверхности лавового потока происходило быстро, через месяц после начала извержения бортовые валы лавового потока были покрыты снегом.

Время консолидации лавового потока. Прекращение движения лавы совпало с зимним периодом и весь поток покрыл снег. Лишь кое-где на поверхности потока отмечались редкие парогазовые струи и прогретые площадки. В апреле–мае 1967 г., с началом таяния снега и поступления поверхностных вод в виде ручьев под лавовый поток (при своем движении он занял русло р. Киргурич), на потоке резко увеличилось количество фумарол. Температура фумарольных газов колебалась в пределах 100–700°C. Возгоны были представлены нашатырем и фторидами кальция, магния, железа и алюминия, образующими плотные корочки, бугорчатые и розеткоподобные наплывы. К 1971 г. на поверхности лавового потока сохранилось небольшое количество фумарольных площадок с температурой 50–60°C (табл. 1). Устья фумарол были покрыты термофильным мхом нежно-зеленого цвета.



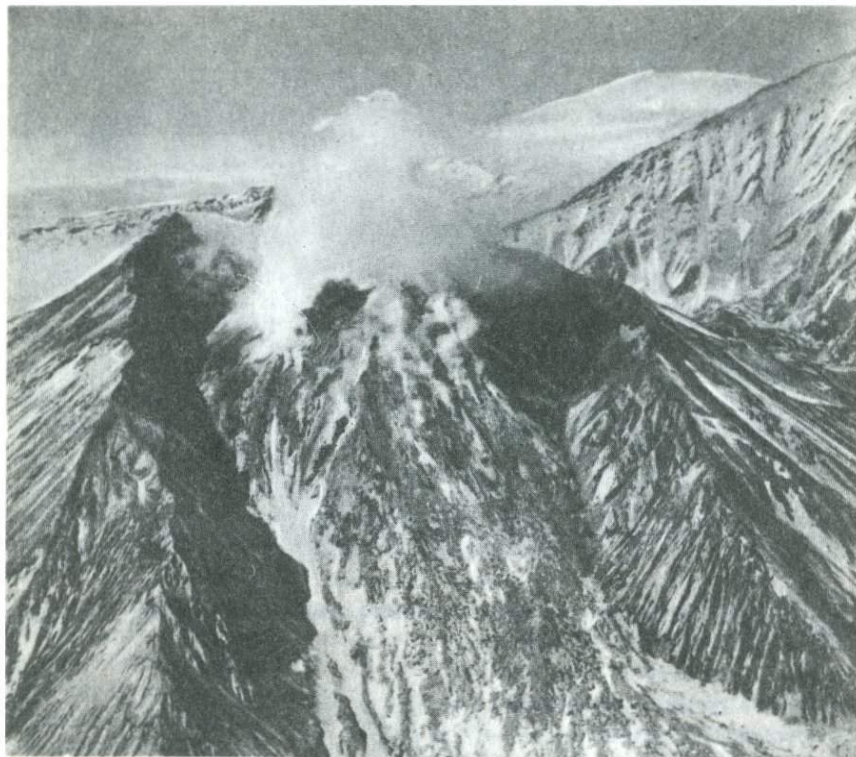
Р и с. 3. Фумарольная деятельность на лавовом потоке Прорыва Пийпа (октябрь–ноябрь 1966 г.). Фото И.Т. Кирсанова

В 1967 году на фумарольных площадках лавовых потоков более ранних прорывов — кратера Былинкиной (1951 г., температура фумарольных газов 25–40°C), кратера Белянкина (1953 г., $t^{\circ} = 28^{\circ}\text{C}$), кратера Кржижановского (1957 г., $t = 25\text{--}50^{\circ}\text{C}$) — не было обнаружено гипса, минерала характерного для низкотемпературных фумарольных площадок эксплозивных кратеров. Следовательно, при остывании лавовых потоков на них не происходило образования сульфатных минералов и фумарольные газы отлагали возгоны существенно галоидного состава: галит, молизит, ральстонит, флюорит, криптогалит, эльпасолит, нашатырь и продукты галоидного метасоматоза: афвилит и гидроокислы железа.

Безымянный вулкан входит в состав Ключевской группы вулканов. Долгое время его считали потухшим. 22 октября 1955 г. началось его извержение, а 30 марта 1956 г. произошел мощный взрыв, в результате которого вершина вулкана была уничтожена и на ее месте образовался кратер диаметром 1,5 км, глубиной до 600 м.

В последующие годы эруптивная деятельность вулкана Безымянного была связана с формированием внутрикратерного экструзивного купола Нового (1956), сопровождаемого взрывами с образованием раскаленных лавин (Горшков, Богоявленская, 1965) (рис. 4).

Вершина купола Нового. К моменту наблюдения (1966–1967 гг.) вершина купола представляла собой довольно ровную площадку, засыпанную пеплом, с отдельными экструзивными монолитными породами и вновь растущими обелисками небольших размеров. Фумарольная деятельность была приурочена к трещинам, секущим обелиски. Наибольшее количество фумарол с температурой газов до 700°C располагалось у ос-



Р и с. 4. Фумарольная деятельность на куполе Новом (вулкан Безымянный) в 1967 г. Фото В.А. Подтабачного

нования обелисков. Поверхность обелисков и стенки трещин были покрыты сталактитоподобными пористыми образованиями белоснежного цвета, представленными сульфатами кальция, магния, алюминия с большим количеством опала, серы и фторидов алюминия. В одной из трещин с температурой 500°C отлагался афтиталит. Фумарольные площадки с температурой от 100 до 300°C были покрыты пеплом, цементированным возгонами сульфатов, серы, опала.

Весной 1966 г. в западной части вершины купола, на месте бывшего воронкообразного кратера, начал выжиматься обелиск Чинь-Чинь. К августу 1966 г. его ЮВ часть достигла высоты 60 – 75 м. С поверхности обелиска интенсивно выделялись газы, имеющие температуру 700°C . Возгоны — сталактитоподобные, пористые образования светло-желтого цвета — были представлены миллозевичитом. В стороне от высокотемпературных выходов на поверхности холодных глыб оседали тонкопленчатые возгоны желто-зеленых хлоридов железа.

К лету 1967 г. рост обелиска Чинь-Чинь прекратился. Свежий материал продолжал поступать, но выход его сместился несколько к востоку, где стал формироваться новый обелиск Наутилус. В 1968 г. выжатая на поверхность значительная масса Наутилуса раздвинула тело купола Нового.

Вершина купола Нового вытянулась в субширотном направлении и поверхность его увеличилась. В 1969—1971 гг. вулкан продолжал находиться в стадии чисто экструзивного извержения: продолжалось выжимание Наутилуса и новой экструзии Октябрь, занявшей южную и восточную часть вершины купола Нового (Кирсанова, Кирсанов, 1971). Возросшая активность вулкана затрудняла, а впоследствии сделала невозможным проведение режимных наблюдений на куполе Новом.

На склонах купола Нового площадки высокотемпературных выходов были приурочены к трем участкам трещинных зон северного, северо-восточного и юго-западного склонов и привершинной части купола. В крупноглыбовой осыпи, занимающей юго-восточный и восточный склоны купола, выходы фумарольных газов были редкими. Температура их достигала 100°C , состав был пароводяной, количество со временем резко уменьшилось.

Наиболее активные фумарольные выходы располагались в привершинной части купола, где они были приурочены к трещинам, пересекающим монолитное тело купола. Температура их колебалась от 80 до 700°C , выходы газов были слабые, чуть парящие. Возгоны в виде плотных корок желтого и светло-желтого цвета цементировали трещинки и часто возвышались над устьями фумарол в виде небольших конусов. Возгоны состояли из ралльстонита, опала, гематита, ангидрита. Здесь же, у фумарол с температурой выходящих газов до 250°C , образовывались водяно-прозрачные кристаллики сассолина (Серафимова, 1970).

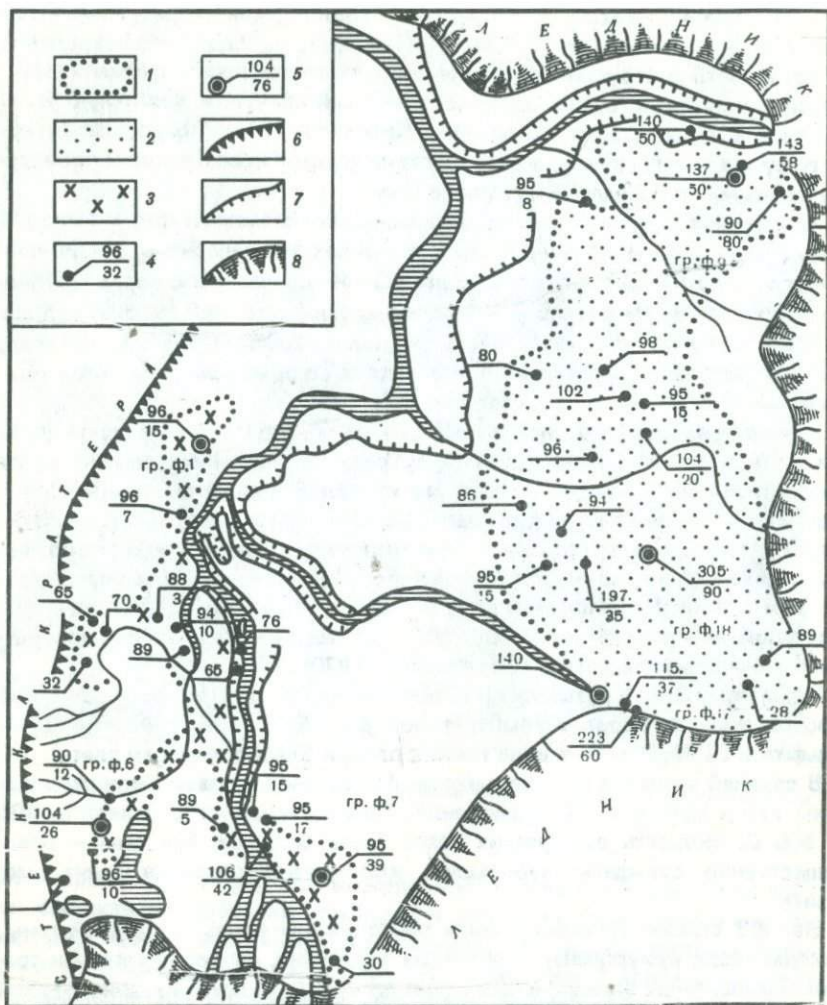
Ниже по склону в развалах глыб встречались выходы преимущественно паро-водяных фумарол с температурой до 100°C , с возгонами водных сульфатов Ca, Mg, Fe, Al в виде тонких пленок бледно-зеленого цвета.

В средней части СВ купола выходы фумарольных газов были расположены вдоль трещины СЗ направления. Температура их составляла от 200 до 500°C , скорость выходящих газов была большая. Возгоны — преимущественно сульфаты с небольшим количеством хлоридов (галит, молизит).

На ЮЗ склоне фумаролы были расположены вдоль трещинной зоны, выходы газов приурочены к останцам экструзий, разбитых сериями трещин. Температура фумарольных газов до 700°C , скорость газовых струй небольшая, но количество их огромное. Возгоны представлены в основном сульфатами алюминия, кальция, магния, железа, и опалитизированными породами. На стенках одной из трещин были обнаружены тонковолокнистые скопления щербинаита (Борисенко и др., 1970).

Необходимо отметить, что уже к 1971 г. все режимные площадки, описанные выше, перестали существовать, так как купол Новый, вследствие усилившейся экструзивной деятельности, сильно изменил свою морфологию. Многочисленные каменные лавины, скатывающиеся с его вершины, погребли под собой режимные фумарольные площадки.

М у т н о в с к и й в у л к а н — один из активнейших вулканов Камчатки. За последние 60 лет было отмечено 10 извержений, которые носили чисто эксплозивный характер и сопровождалась усилением газовой деятельности и выбросами пепла. Вулкан расположен к югу от Авачинской бухты, представляет собой сложный конусообразный массив с активной



Р и с. 5. Схема фумарольных полей северо-восточного кратера Мутновского вулкана (1963 г.). Составили Б.В. Поляк, Е.А. Вакин, И.Т. Кирсанов

1 — границы фумарольных полей; 2 — I фумарольное поле, 3 — II фумарольное поле, 4—5 — отдельные фумарольные струи (числитель — температура °С, знаменатель — скорость м/сек); 4 — эпизодические измерения; 5 — режимные фумаролы; 6 — стенки кратера; 7 — границы каньона р. Вулканной; 8 — ледник

северо-западной частью. Последняя состоит из двух конусов, вершины которых венчаются кратерами диаметром 1,5—2 км. Фумарольная деятельность вулкана в настоящее время полностью сосредоточена на термальных полях большого северо-восточного кратера, на северных склонах конуса и наиболее мощная — в субтерминальном кратере, так называемой Активной воронке. В северо-восточном большом кратере расположены три фумарольных поля (рис. 5).

I фумарольное поле находится на правом берегу р. Вулканной, на границе с ледником. Площадь его равна 32000 м². Выходы парогазовых струй распределены по всей площадке неравномерно, наиболее активная фумарольная деятельность проявляется на участках Южный (гр. фумарол 18, 20) и Северный (гр. фумарол 9).

На участке Южном сосредоточены самые активные и высокотемпературные фумаролы, со скоростью выходов парогазовых струй, достигающей 90 м/сек и температурой 300°C. Устья фумарол окружены белоснежной каймой нашатыря. Отложения кристаллической серы отмечались у фумарол с температурой до 120°C. Участки, прогретые до 90°C, были покрыты ковром мохообразных возгонов, представленных смесью алуногена, галотрихита и пиккерингита с небольшим количеством серы.

На участке Северном температура выходов паро-газовых струй не превышала 100–120°C, скорость — 50 м/сек. Устья фумарол были окаймлены мелкокристаллической серой, с зеленоватым оттенком. Вся парящая площадь с температурой 60–90°C была покрыта возгонами алуногена.

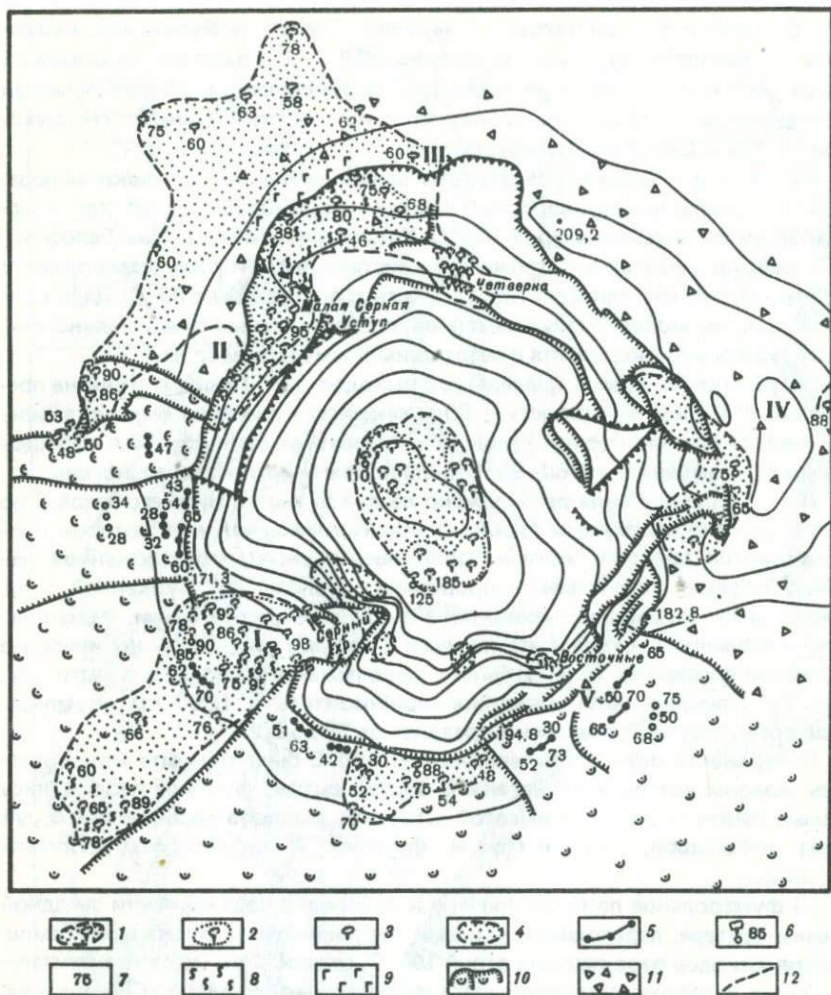
II фумарольное поле расположено на дне бывшего Нижнего озера. Дно озера сложено перебитым пирокластическим материалом, в котором прослеживаются прослойки песка и пепла, насыщенные переотложенной серой. Озерные отложения прорезаны руслом р. Вулканной, причем многие фумаролы находятся в русле или рядом с ним. Фумарольная деятельность отмечалась по всей площади дна озера, но наиболее активные фумаролы (6 и 7) были сосредоточены в южной его части (см. рис. 5). Площадь поля равнялась приблизительно 8000 км², температура поверхности изменялась в пределах от 20 до 80°C.

Поверхность поля с температурой 70–90°C была покрыта мохообразным ковром возгонов алуногена. В местах выхода фумарол наблюдались серные башенки до 0,5 м высотой. Скорость выходов парогазовых струй была небольшой, лишь в группе фумарол 7 скорость газа достигала 54 м/сек.

III фумарольное поле приурочено к трещине в верхней части западной стенки кратера, переходящей в левый борт каньона р. Вулканной. Температура выходов паро-газовых струй 100°C, скорость выходов незначительна. Устья фумарол инкрустированы кристаллической серой (Серафимова, 1966).

Активная воронка является субтерминальным кратером, врезанным в тело Мутновского вулкана. Размер внешней части воронки по длинной оси равен 380 м, по короткой 150–170 м. Стенки воронки в верхней части всюду отвесные, высота их 200–300 м. Дно воронки имеет форму чаши, вытянутой в северо-восточном направлении. Из этой воронки в конце декабря 1960 г. — начале января 1961 г. произошло последнее извержение вулкана, имевшее чисто взрывной характер.

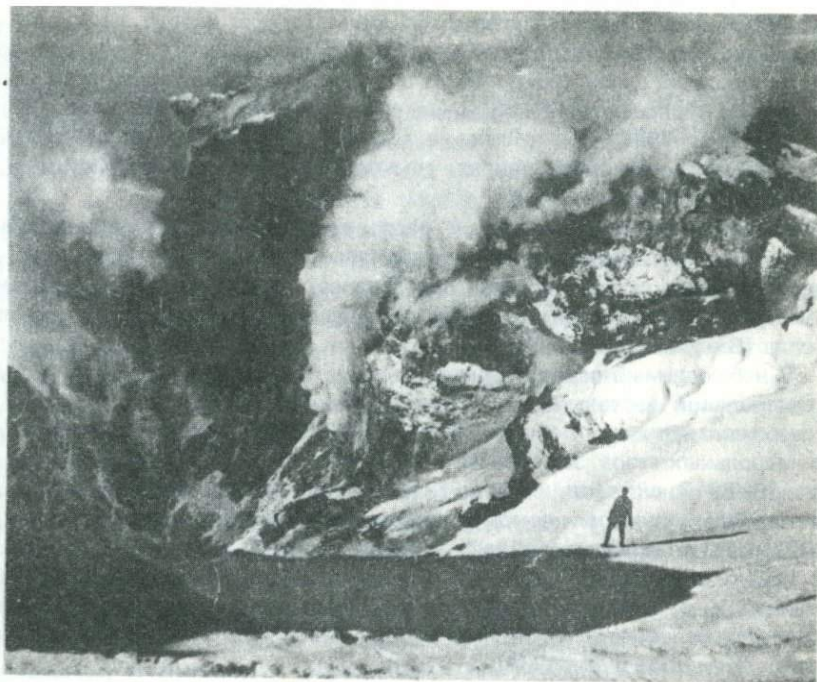
Фумарольная деятельность приурочена к многочисленным трещинам в дне и стенках воронки. Температура фумарольных газов изменялась в широких пределах (80–900°C). Бесцветные газовые струи с ревом вырывались из многочисленных трещин, заполняя всю полость активной воронки клубами белого цвета и поднимались над кратером на высоту более одного километра. Центральные части всех активных выходов были лише-



Р и с. 6. Схема расположения fumarольных полей на Авачинском вулкане (август–сентябрь 1962 г.). Составил И.Т. Кирсанов

1 – fumarольные поля; 2–3 – постоянно действующие fumarольные струи; 4 – парящие fumarольные площадки с t газов 2–50°C; 5 – fumarолы, приуроченные к трещинам на лавовых потоках; 6 – место отбора проб газов; 7 – температура fumarольных газов; 8 – площадки, покрытые возгонами серы; 9 – площадки с гипсом и водными сульфатами; 10 – лавовый поток на вершине конуса; 11 – участок вершины конуса, сложенный пирокластическим материалом; 12 – границы fumarольных полей

ны каких-либо возгонов, а в их периферических частях с температурой до 100–150°C поверхность участков была покрыта большим количеством возгонов, представленных в основном серой и алуногеном. Строение воронки и ее постоянная сильная загазованность создавали условия, невыносимые для проведения исследований (Вакин и др., 1966).



Р и с. 7. Стенки кратера Авачинского вулкана. Фото В.А. Подтабачного

А в а ч и н с к и й в у л к а н расположен в 30 км к-северо-востоку от гор. Петропавловска-Камчатского, является одним из наиболее активных вулканов Камчатки. Последнее извержение его наблюдалось в 1945 г. В течение лета 1962 г. автор с группой сотрудников Института вулканологии изучал фумарольную деятельность на его склонах. Вулкан находился в спокойном состоянии, деятельность его проявлялась в различной интенсивности выделения газов. Расположение фумарольных площадок приведено на схеме (рис. 6).

Фумаролы дна кратера сконцентрированы в его центральной части, где они образуют одно сравнительно большое фумарольное поле. Наиболее активные выходы, расположенные по периферии поля, встречаются в его южной части, восточной и северо-западной. Температура газов на выходе в периферийных частях южного участка колебалась в пределах $140-185^{\circ}\text{C}$, северо-западного — $115-125^{\circ}\text{C}$. В центральных участках поля температура была значительно выше, так как периодически наблюдалось свечение фумарольных площадок.

На внутренних склонах кратера фумаролы располагались горизонтальными рядами и были приурочены к границам между пластами лав (рис. 7).

На внешних склонах конуса, в его верхней прикратерной части, также отмечались довольно многочисленные фумарольные проявления, но активность их была значительно слабее, чем в кратере. Наиболее активные

фумарольные поля располагались на юго-западном склоне, на продолжении Серного гребня. У кромки кратера активные участки поля были покрыты мощным слоем серы (10—20 см). Температура фумарольных газов изменялась в пределах 50—95°C. Отдельные участки склонов купола были прогреты до 75°C. Кроме серы, в возгонах определены: алуноген, гипс, опал, галотрихит, пиккерингит, гематит, лимонит, пирит (Кирсанов, и др. 1964).

К о р я к с к и й в у л к а н расположен рядом с Авачинским вулканом, активность его проявляется значительно реже. В 1956—1957 гг. на северо-западном склоне вулкана образовалась трещина, из которой в течение трех-четырёх месяцев происходили периодические выбросы газов и пепла (Влодавец, Пийп, 1957).

В наблюдаемый период времени вулкан находился в стадии спокойной фумарольной деятельности. Фумаролы были приурочены к трещине на северо-западном склоне на высоте 3150—3200 м и к кратеру. Температура фумарольных газов, замеренная на выходе (1962 г.), изменялась в пределах 30—86°C, скорость их была значительной. Рев фумарол слышен издалека. Устья фумарол покрыты желтовато-зелеными налетами серы. В 1961 г. А.П. Горшков отобрал нашатырь около устья одной из фумарол. В 1962 г. образований нашатыря отмечено не было. Поверхность парящих площадок, с температурой около 30°C, была покрыта возгонами белого, желтого, беловато-зеленого цвета (алуноген, галотрихит, пиккерингит, гипс) (Кирсанов и др., 1964).

Как показали наши наблюдения, в межпароксизмальную стадию на фумарольных площадках, расположенных в кратерах и на склонах вулканов, в возгонах преобладали в основном сернистые соединения.

Морфология возгонов

В результате быстрой кристаллизации минералов из паро-газовой фазы образуются всевозможные морфологические разности поли- и мономинеральных агрегатов. Морфология возгонов зависит не только от сингонии соответствующих минеральных образований, но и в существенной мере от условий их отложения (температуры, скорости и локализации фумарольных струй). Состав лавы и ее летучих, стадия эруптивного цикла не оказывает влияния на облик минеральных агрегатов. Поэтому можно типизировать морфологию возгонов независимо от объекта исследования. В слабо парящих фумаролах на открытой поверхности образуются агрегаты в виде пушистого налета, заполняющего шероховатости обломков.

В мощных фумаролах, на стенках трещин в лавовом потоке, т.е. в изолированных участках, образуются плотные мелко- и среднезернистые агрегаты, иногда друзы (нашатырь, рис. 8, см. прилож. табл. I в конце книги).

На сильно парящих площадках на дневной поверхности (или на небольшой глубине) на мелкозернистом субстрате образуются тонковолокнистые, шестоватые агрегаты. На поверхности отдельных обломков лавы в этих же условиях образуются грибообразные лишайникоподобные, узорчатые землястые массы. На слабо прогретых фумарольных площадках образуются выцветы причудливых форм.

Температуры кристаллизации многих минералов, встречающихся в возгонах, близки между собой, поэтому возгоны представлены тонкой смесью многих минералов. Резкий перепад температуры приводит обычно к образованию аморфных агрегатов.

Многокомпонентный состав фумарольных газов способствует образованию групп определенных минералов. Так, по лабораторным данным Р. Браунса (1904) в присутствии хлористого магния из растворов сульфата магния вместо эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) образуется кизерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Из чистого раствора сульфата натрия кристаллизуется глауберит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), в присутствии хлористого натрия выделяется тенардит (Na_2SO_4).

Подобные закономерности наблюдались и при образовании возгонов.

Хлорид аммония в присутствии хлоридов металлов кристаллизуется в виде кубов, а в случае их отсутствия — в виде дендритов.

Наиболее характерные агрегатные формы выделения возгонов: зернистые, тонковолокнистые (шестоватые), натечные, землястые, налеты и примазки, выпоты (табл. 2).

Зернистые агрегаты — характерны для возгонов хлоридов. По величине слагающих зерен возгоны бывают средне- и мелкозернистые и чаще всего представлены рыхлыми скоплениями. Здесь можно выделить следующие формы:

- 1) изометрическая форма (редкая) — кубы сильвинита и нашатыря;
- 2) вытянутые в одном направлении (призматические, столбчатые, шестоватые, игольчатые) — образования серы, селенита, нашатыря, галита, сульфатов, окиси ванадия;
- 3) пластинчатые и чешуйчатые кристаллики — гипс, ангидрит, гематит, тенорит, сассолин;
- 4) сложные формы кристаллов — кристаллические дендриты имеющие широкое распространение (нашатырь, сильвинит, галит, сера).

Образование дендритов — один из интересных моментов в кристалломорфии минералов возгонов. В.Д. Кузнецов (1953) отмечал: "при резкой смене температур кристаллы растут всегда в виде конгломератов длинных, сильно искаженных нитей и игл, или в виде причудливых кристаллов — дендритов". Дендритная форма является следствием не только высокой концентрации паро-газовой фазы, но и большой скорости осаждения минерала. Вершины и ребра кристаллов растут быстрее, чем грани (рис. 9, 10, см. прилож. табл. I, II в конце книги). Скелетные формы кристаллов появляются в том случае, когда питание растущего кристалла происходит путем диффузии паров и без их перемешивания (рис. 11, см. прилож. табл. II в конце книги).

Основным элементом строения дендритных образований является сочетание отдельных лучей, исходящих из общего центра по направлению одной из осей симметрии третьего порядка. В сростках один из лучей основной, вдоль него нарастают отдельные элементы сростков сложного строения. При этом боковые кристаллики развиваются в направлении осей третьего порядка, лишь в одну сторону от центра кристалла (в виде елочек). Иногда на вершинах дендровидных кристалликов образуются октаэдры (рис. 12, см. прилож. табл. III в конце книги).

Таблица 2

Типы минеральных агрегатов среди возгонов

Группы минералов, минерал	Место выхода и $t^{\circ}\text{C}$ fumarольных газов	Тип агрегатов	Приуроченность к вулканам
1	2	3	4
Серя	Открытые площадки; мелкие трещины; 40–130°	Мелкозернистые: тонкоигольчатые, призматические кристаллики, дендритные пластинки	На всех вулканах
Гематит	Стенки высокотемпературных трещин, 200–700°С	Мелкочешуйчатые образования в виде тонкораспыленной примеси в возгонах, измененных породах; глобулы на поверхности микроканальчиков в пористых сульфатах	Ключевской, Безымянный, Мутновский
Гематит, гидроокислы железа	Низкотемпературные fumarольные площадки, $\approx 100^{\circ}\text{C}$	Тонкопленчатые налеты, примазки, мелкочешуйчатые пластинки	На всех вулканах
Окись ванадия	Стенки высокотемпературных трещин, 300–700°С	Тонкоигольчатые кристаллы (дендритной формы при больших увеличениях)	Безымянный
α -кристобалит	То же	Отдельные зерна микроскопических размеров	Ключевской, Безымянный
Опал	Открытые площадки; пустоты в измененных породах; мелкие трещины, 50–150°С	Рыхлые землистые массы; плотные корочки с сосцевидной поверхностью; тонковолокнистые образования с перламутровым блеском	На всех вулканах
Сассолин	Открытые площадки, $\geq 150^{\circ}\text{C}$	Мелкие водянoproзрачные чешуйки	Безымянный
Гипс	Открытые площадки; мелкие трещины, 40–100°С	Пластинчатые кристаллики, образующие радиально-лучистые агрегаты	На всех вулканах
Ангидрит	Стенки высокотемпературных трещин, 700°С	Мелкозернистые—чешуйчатые, тонкопластинчатые кристаллики	Ключевской, Безымянный, Авача Мутновский
Сульфаты	То же, 100–700°С	Пеноподобные, пористые или плотные сталактиты сферической формы, иногда с дюновидной поверхностью	То же

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4
Водные сульфаты	Дневная поверхность, 30–100°С	Тонковолокнистые, шестоватые рыхлые агрегаты, землистые массы — грибообразной и лишайникообразной формы; выцветы	На всех вулканах
Сильвинит (галит+сильвин)	Стенки трещинок; дневная поверхность, 100–250°С	Дендритные образования, плотные мелкозернистые корочки	Ключевской
Галит	Стенки трещин; поверхность огромных глыб, 500°С	Тонкоигольчатые, мелкозернистые агрегаты, часто в ассоциации с тенардитом	Ключевской, Безымянный
Хлориды железа	Дневная поверхность; стенки трещин, 20–500°С	Тонкопленчатые налеты на поверхности трещин, на отдельных зернах минеральных агрегатов; гелеподобное вещество, при повышении температуры $> 100^{\circ}\text{C}$ начинает течь	На всех вулканах
Нашатырь	То же, 150–300°С	Очень рыхлые мелкозернистые агрегаты дендритной формы или плотные корочки мелких хорошо образованных кристаллов	Ключевской, Мутновский, Корякский
Фториды Al, Ca, Fe	Дневная поверхность, 100–500°С	Налеты в виде тонких корочек, скорлуповатые образования с почковидной поверхностью или шлакоподобные	Ключевской, Безымянный

Рыхлые скопления тонковолокнистых агрегатов широко распространены среди водных сульфатов. Агрегаты сульфатов представлены рыхлыми скоплениями (рис. 13, см. прилож. табл. III в конце книги), занимающими значительные площади, мощность образования (по высоте) — 0,3–2 см. Образование водных сульфатов происходило в пропариваемых участках (80–100°С) на дневной поверхности или на глубине 5–10 см.

Механизм образования тонковолокнистых агрегатов сходен с таковым, предложенным Шмидтом (цитируется по Бакли, 1954): "Если раствор поднимается сквозь поры в мелкозернистом субстрате вверх, то, когда он достигает поверхности, начинается его испарение из мелких отверстий, имеющих в поперечном сечении $\geq 0,01$ мм. При этом отдельные кристаллы покрывают все эти поры-отверстия и создаются условия для образования волокнистых кристалликов. Раствор достигает поверхности благодаря

капиллярным силам и зерно, раз возникнув, продолжает расти снизу. Если раствор поступает слишком быстро, то образуется сплошной слой кристаллов" (стр. 335).

Агрегаты натечно-пенopodobной формы характерны как для сульфатов, кристаллизующихся из высокотемпературных фумарольных струй, так и для фторидов.

Сульфаты образуют пеноподобные, легкие, хрупкие агрегаты шарообразной формы (рис. 14, см. прилож. табл. IV в конце книги); скрытокристаллические с огромным количеством пор, самым беспорядочным образом пронизывающих массу возгона. Мелкие поры обычно округлой формы, более крупные — бесформенные или овальные (рис. 15, см. прилож. табл. IV в конце книги). На стенках полостей наблюдалось большое количество шариков. Стенки полостей в основном тонкие. Подобная текстура вероятно, могла образоваться в результате мгновенного выделения большой массы газов при осаждении возгонов.

Фтористые соединения образуют тонкие скорлуповатые корочки с внутренними рыхлыми слоями и внешними плотными. На их внешней поверхности часто наблюдались скопления розеткоподобных образований или гроздьевидных сферических.

Землистые массы — мягкие мучнистые скопления с неразличимыми кристаллическими образованиями. Примером могут служить образования сульфатов, фторидов, гидроокислов железа.

Налеты и примазки встречаются в виде тонких пленок на поверхности кристаллов и часто заполняют шероховатости породы. Представлены фторидами и хлоридами железа, тонкими чешуйками тенорита на кристаллах сильвинита (см. рис. 11).

Выпоты встречаются на слабопарящих фумарольных площадках в виде очень тонкой корочки или спорадически рассеянных моховидных и пушистых образований (водные сульфаты). В дождливую погоду они исчезают, в сухую вновь появляются.

Агрегаты шлакоподобные характерны только для фторидов (рис. 16, см. прилож. табл. V в конце книги).

МИНЕРАЛОГИЯ ВОЗГОНОВ

Минеральный и химический состав возгонов определяются множеством факторов, которые в той или иной степени контролируют условия среды их образования, а именно, составом изверженной лавы, характером эруптивного процесса, временем отбора образцов на фоне постэруптивного процесса, местом расположения фумарольных площадок и скоростью истечения фумарольных газов. Химический состав возгонов не отличается большим разнообразием. Ведущими компонентами в них являются петрогенные элементы и аммоний. В основном это соли галоидных и серной кислот. Однако в результате взаимодействия выше перечисленных факторов в возгонах образуются различные ассоциации минералов. Определенные минерального состава возгонов часто осложняется тем, что во многих случаях на данную группу совместно образованных при одних условиях минералов накладываются минеральные ассоциации, обязанные своим происхождением изменению условий. Причем, нередко новообразования развиваются за счет ранее образованных минералов. Необходимо отметить, что химический состав возгонов не всегда отражает состав фумарольных газов. Возгоны андезито-базальтовых потоков Ключевского вулкана характеризуются большим температурным интервалом и преимущественно галоидным составом как и их газы. В то же время на андезито-дацитовом куполе "Новом вулкане Безымянного, в эксплозивных воронках и на шлаковом конусе Прорыва Пийпа при существенно галоидном составе кислой части фумарольных газов на фоне больших содержаний сернистых соединений образуются в основном сульфатные возгоны. На фумарольных площадках (с t газов до 150°C) вулканов, находящихся в течение длительного времени в состоянии покоя, образуются сульфатные возгоны и элементарная сера. В некоторых случаях, при температуре фумарольных газов 150÷200°C, образуется нашатырь.

Минералы возгонов в основном являются кристаллическими продуктами химических реакций. Поэтому наиболее рациональной может быть классификация их по химическому составу и кристаллической структуре. Как и С.И. Набоко (1959), мы распределили минералы, встречающиеся в возгонах, по типу химического соединения и типу химической связи между структурными единицами. В табл. 3 представлены минералы, определенные в вулканических возгонах. В работе описывается открытый автором минерал, получивший название щербинаит. Впервые, в составе вулканических возгонов был выделен ряд минералов: α — кристобалит, хлорид меди, графтонит, фторид алюминия, высокотемпературный алуноген, афвилит. Целый ряд минералов: кридит, селлаит, массикот, оп-

Таблица 3

Минеральный состав возгонов на отдельных вулканах

Минеральный состав	Вулканы			
	Ключевской, Прорыв Пийпа	Безымян- ный, Купол Новый	Мутновский	Авачинский, Корякский
1	2	3	4	5
Элементы:				
Сера S	+	+	+	+
Окислы:				
Тенорит CuO	+	-	-	-
Гематит Fe ₂ O ₃	+	+	+	+
Опал SiO ₂ · nH ₂ O	+	+	+	+
α-кристобалит SiO ₂	+	+	-	-
Щербинаит V ₂ O ₅	-	+	-	-
Массикот PbO	-	+	-	-
Гидроокислы				
Сассолин В(OH) ₃	-	+	-	-
Хлориды:				
Галит NaCl	+	+	-	-
Сильвинит nNaCl · KCl (n = 2-3)	+	-	-	-
Нашатырь NH ₄ Cl	+	-	+	-
Лавренсит FeCl ₂	+	+	+	+
Молизит FeCl ₃	+	+	+	+
Хлормагнезит MgCl ₂	+	-	-	-
Хлорид меди CuCl	+	-	-	-
Фториды:				
Флюорит CaF ₂	+	-	-	-
α-ральстонит Na _x (Mg _x Al _{6-x})[F ₁₂ (OH) ₆] _y · · nH ₂ O	+	+	-	-
Криптогалит (NH ₄) ₂ SiF ₆	+	-	-	-
Кридит Ca ₃ Al ₂ (F, OH) ₁₀ (SO ₄) ₄ · · 2H ₂ O	+	-	-	-
Геарксутит CaAlF ₄ (OH) · H ₂ O	+	-	-	-
Селлаит MgF ₂	+	-	-	-
Эльпасолит K ₂ NaAlF ₆	+	-	-	-
Фторид алюминия AlF ₃	-	+	-	-

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5
Сульфаты:				
Тенардит Na_2SO_4	+	+	-	-
Ангидрит CaSO_4	+	+	-	-
Афтиталит $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	-	+	-	-
Миллозивечит $(\text{Fe}, \text{Al})_2 [\text{SO}_4]_3$	-	+	+	+
Высокотемпературный алуноген $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 4 \div 12$	+	+	-	-
Глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$	+	-	-	-
Водные сульфаты:				
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	+	+	+
Полигалит $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	-	-	-
Кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+	-	-	-
Астраханит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	+	+	-	-
Эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+	+	-	-
Алуноген $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	+	+	+	+
Галотрихит $\text{FeAl}_2 (\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	-	+	+	+
Сульфиды:				
Пирит FeS_2	-	-	+	-
Марказит FeS_2	-	-	+	-
Фосфаты:				
Графтонит $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3 [\text{PO}_4]_2$	+	-	-	-
Силикаты:				
Афвилит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+	-	-	-

ределенных в возгонах зарубежными исследователями, на вулканах Камчатки ранее не был установлен.

Наш вклад в общий список минералов-возгонов Камчатки (77) составляет 10 минералов.

При значительном списке разновидностей минералов-возгонов, перечень наиболее часто встречающихся минералов невелик. Среди них, в первую очередь, надо назвать высокотемпературные: α — кристобалит, гематит, тенардит, галит, ангидрит, ральстонит, сульфат алюминия и низкотемпературные: сера, опал, гипс, алуноген.

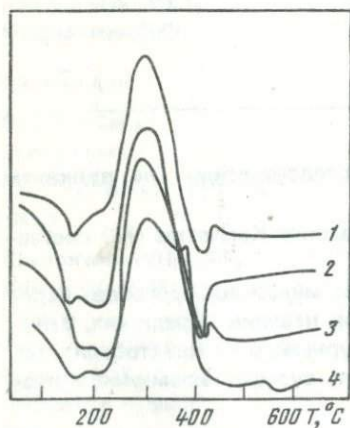
Самородные элементы

С е р а S образуется повсеместно на всех вулканах в виде тонких корочек, чешуек, натечных сталактитов, реже представлена плотными агрегатами тонкозернистого строения. На спокойно парящих фумарольных площадках часто наблюдается тонкая "изморозь" кристалликов серы. В некоторых случаях (вулканы Авачинский, Мутновский) вокруг устьев фумарол сформированы небольшие конусы, состоящие из плотной серы с кратерами на вершинах, мощностью до 0,5 м (рис. 17, см. прилож. табл. V в конце книги). Кратеры серных конусов почти целиком заполнены серой желтого цвета. Внешние склоны конусов могут быть гладкими или бугристыми. Обычно температура фумарольных газов, замеренная в кратерах конусов, не превышала 100–120°C. При повышении температуры до 200–230°C из кратеров вытекали небольшие потоки серы.

Вулканическая сера обладает разнообразным цветом: от янтарно-желтого до грязно-зеленого. Он зависит от механических примесей, от присутствия в сере селена, а также от температуры фумарольных газов. Сера, образованная низкотемпературными фумарольными газами (до 100°C), обычно янтарно-желтого цвета, а высокотемпературными (200°C) — коричневатого-желтого цвета. По характеру образования сера камчатских вулканов ничем не отличается от серы курильских вулканов, морфологию которых детально изучил Е.К. Лазаренко (1965). В основной массе бипирамидальных тонкоигольчатых кристаллов серы широко представлены скелетные формы (рис. 18, см. прилож. табл. VI в конце книги), а также дендритные пластинки. Кристаллы вулканической серы в основном развиты по (001), не сдвойникованы (Лазаренко и др., 1965).

На рентгенограммах присутствуют все главные линии серы, основные: 3,83 (10) — 3,20 (6) — 2,85 (3) — 2,12 (3) — 1,903 (7).

Анализ кривых ДТА (рис. 19) отдельных образцов серы, образовавшихся в результате осаждения из фумарольных газов, имеющих широкий температурный диапазон, с различным габитусом кристаллов, пока-



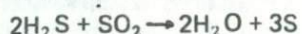
Р и с. 19. Дифференциальные термические кривые вулканической серы

Условия съемки: ДТА — 1/10; ДТГ — 1/5; ТГ — 800/200 (200 мг серы, 600 мг Al_2O_3); тигель корундовый

1 — вулкан Авачинский, дно кратера, температура фумарольных газов — 92°C, сера тонкоигольчатая, рыхлая, желтого цвета; 2 — вулкан Мутновский, активная воронка, температура фумарольных газов 150°C, сера кристаллическая, массивная, оранжевого цвета; 3 — вулкан Мутновский, северо-восточное фумарольное поле, температура фумарольных газов 90°C, сера тонкоигольчатая желтого цвета; 4 — вулкан Безымянный, купол Новый, температура фумарольных газов 600°C; зерна серы чечевицеобразной, скорлуповатой формы, желтого цвета

зал их идентичность. На кривых ДТА отсутствуют экзо-эффекты ($-$) 98°C — переход α формы в β форму, все остальные эффекты отвечают стандартам серы (Иванова и др., 1974).

Сера может быть образована в процессе охлаждения фумарольных газов, в том случае, когда газы содержат пары элементарной серы, или в результате реакций между газами. В этом случае по О. Дейнесу (1938) реакции идут следующим путем:



Обычно сера встречается в мономинеральных агрегатах, но иногда она находится в ассоциации с гипсом или опалом, в последнем случае она представляет собой основную массу породы — опалолита. Спектрально в образцах эксгалационной серы обнаружены следы петрогенных элементов.

Окислы

Тенорит CuO . Мелкие чешуйчатые скопления тенорита были отмечены нами только в районе лавовой бокки Прорыва Пийпа (вулкан Ключевской). Здесь на глубине 15–20 см, по трещинам в лавовом потоке (температура выходящих газов $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$), шло интенсивное образование дендровидных кристаллов сильвинитов, края которых были оторочены черной каймой.

При больших увеличениях обнаружилось, что кайма состоит из чешуй черного непрозрачного минерала (см. рис. 11). Основная масса возгона растворилась в воде полностью, мелкие же чешуйки минерала остались без изменения. Магнитными свойствами он не обладает. В возгоне было определено спектрально более 1% меди.

Расчет рентгенограммы черных чешуек показал, что они полностью совпадают с данными для тенорита (табл. 4) (Михеев, 1957).

Впервые тенорит был определен в возгонах Юбилейного прорыва побочного извержения Ключевского вулкана 1945 г.

Вероятно, он образуется в результате гидролиза хлористых соединений меди: $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuO} + 2\text{HCl}$

Гематит Fe_2O_3 часто присутствует в возгонах в виде тонко распыленных частичек, окрашивая последние в красновато-вишневый цвет. Микроскопически в проходящем свете частички гематита имеют черный, а в скрещенных николях темновишневый цвет. Гематит, образующийся из высокотемпературных газов ($> 700^{\circ}\text{C}$) часто встречается в виде глобулей (рис. 20, см. прилож. табл. VI в конце книги).

Главные линии на рентгенограммах гематита из возгонов: 2,69 (10), 2,51 (10) — 1,83 (8) — 1,69 (10) — 1,48 (8) — 1,45 (9), совпадают со стандартами для гематита (Михеев, 1975).

Гематит широко представлен на всех вулканах. Он может быть как эксгалационным, так и образованным в результате газового метасоматоза пород. Встречается гематит в ассоциации с теноритом, ральстонитом, опалом, высокотемпературным алуногеном.

Таблица 4

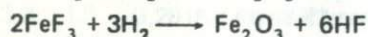
Межплоскостные расстояния тенорита из возгонов сильвинита (обр. 50п)

50 п		Тенорит (Минералогия, т. II, вып. 2)		50 п		Тенорит (Минералогия, т. II, вып. 2)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
10	5,673 *	—	—	5	1,369	7	1,370
5	2,776	4	2,737	—	—	4	1,298
10	2,537	10	2,513	6	1,264	6	1,258
10	2,336	9	2,307	1	1,197	—	—
3	2,292	—	—	1	1,17	4	1,163
2	2,063	2	1,954	2	1,16	—	—
5	1,88	7	1,852	—	—	3	1,149
4	1,719	3	1,704	2	1,12	3	1,116
4	1,587	4	1,575	1	1,09	4	1,086
6	1,507	7	1,500	1	1,07	2	1,07
5	1,420	2	1,411	1	1,048	—	—
—	—	4	1,401	1	1,02	3	1,03

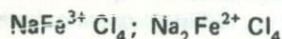
Примечание. Аналитик Г. Кутыева, УРС-60;

* Линия боталлакита.

Многие исследователи объясняют генезис гематита в вулканическом (Бетехтин, 1953; Набоко, 1959; Пийп, 1956) процессе результатом гидролиза галоидных соединений железа в присутствии паров воды.



или вследствие гидролиза комплексных соединений.



Массикот PbO (?) определен в возгонах только рентгенометрически. Основные линии на рентгенограмме массикота из возгонов: 3,13 (10), 2,94 (5), 2,76 (2), 2,38 (1), 2,06 (1), 1,28 (5) совпадают со стандартами для массикота (Михеев, 1957), но слабо выражены. Морфологически массикот представлен чешуйчатыми выделениями, размером $\approx 0,1-0,05$ мм, черного цвета. Спектральным анализом в образце возгона было определено $> 1\%$ свинца. Небольшое количество возгона не позволило провести комплексный минеральный анализ.

Щербинаит V_2O_5 . Кристаллическая пятиокись ванадия определена нами (Борисенко, Серафимова и др., 1970) в возгонах со стенок высокотемпературной (500–550°C) трещины, на ЮЗ склоне купола Нового. Щербинаит состоит из мелких иголочек, которые не связаны между собой и легко отделяются друг от друга. Длина отдельных иголочек $\leq 1,5$ мм, толщина $\leq 0,1$ мм, они легко расщепляются по длине, ломкие; цвет желтовато-зеленый; блеск стеклянный. Под бинокулярной лупой иго-

лочки просвечивают. При больших увеличениях, в иммерсии видно дендровидное строение отдельных иголок (рис. 21, см. прилож. табл. VII в конце книги), что очень характерно для минералов, образованных из газовой фазы. Показатель преломления — 2,42 определен В.Г. Фекличевым (ИМГРЭ) по рефракции. Удельный вес минерала — 3,2 г/см³, а пятиокиси ванадия — 3,36 г/см³. Химический анализ выполнен из микронавески М.Е. Казаковой: V₂O₅ — 39,0; Na₂O — 3,90; п.п.п. — 12,50; нераст. ост. — 42,0, в пересчете на формулу V₂O₅ · 6,5 H₂O.

Щербинаит легко растворяется в разбавленной HCl или HNO₃. Результаты расчета рентгенограммы порошка щербинаита (табл. 5) показали, что они хорошо совпадают с данными универсальной картотеки ASTM, для искусственной пятиокиси ванадия. Симметрия минерала ромбическая. Параметры решетки, вычисленные на основе данных рентгенограммы порошка: a = 4,34, b = 11,53; c = 3,57 Å, очень близки к параметрам искусственной пятиокиси ванадия: a = 4,36; b = 11,48; c = 3,55 Å.

Образованию щербинаита, вероятнее всего, способствовал вынос ванадия фумарольными газами в виде его соединений с галогенами. Состав газов, из которых образовалась кристаллическая окись ванадия, выражался формулой H₂O > CO₂ > HF + HCl > SO₂. Известно, что VF₅ сублимирует при температуре 110°С (Справочник химика, т. II). Если допустить, что ванадий выносился фумарольными газами в виде молекул VF₅, то на дневной поверхности, где температура резко падает,

Таблица 5

Межплоскостные расстояния обр. 322

322		V ₂ O ₅ (ASTM)		322		V ₂ O ₅ (ASTM)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
22	5,726	40	5,76	—	—	5	1,840
100	4,339	100	4,38	20	1,7819	3	1,778
28	4,067	35	4,09	10	1,7582	30	1,757
—	—	7	3,48	20	1,6487	11	1,648
28	3,411	90	3,40	—	—	7	1,632
50	2,883	65	2,88	—	—	9	1,5764
22	2,760	35	2,76	22	1,5618	11	1,5640
10	2,687	15	2,687	—	—	3	1,5396
20	2,608	40	2,610	10	1,5171	17	1,5149
—	—	7	2,492	—	—	11	1,5124
—	—	7	2,405	20	1,4945	17	1,4925
24	2,176	17	2,185	14	1,4412	5	1,4421
—	—	11	2,147	12	1,3585	—	—
—	—	3	2,042	12	1,3477	—	—
16	1,993	17	1,992	10	1,3369	—	—
22	1,9199	25	1,919	16	1,2691	—	—
22	1,8901	17	1,900	10	1,2530	—	—
20	1,8602	13	1,864	—	—	—	—

Примечание. Аналитик И.Г. Шумяцкая, ИМГРЭ, Москва, Fe k_α 2R = 114мм. Камера РКУ.

выделение V_2O_5 в виде игольчатых кристаллов может идти следующим образом:



Группа кремнезема α -кристобалит $SiO_2 \cdot nH_2O$ в вулканических возгонах Камчатки определен впервые автором. Находки его единичны. α -кристобалит был обнаружен в возгонах, образованных высокотемпературными фумарольными газами ($> 500^\circ C$) на куполе Новом, в ассоциации с миллозивечитом и тенардитом (обр. 305). Возгон хорошо растворялся в воде, нерастворимый остаток был представлен зернами неправильной формы, прозрачными, с показателем преломления $N = 1,484 \pm 0,002$, двупреломление низкое, по данным оптических замеров это α -кристобалит. На рентгенограмме образца 305 (табл. 32) основные линии кристобалита присутствуют, но из-за несовершенства его структуры некоторые линии отсутствуют, или выражены нечетко. Химическим анализом в образце 305 было определено 7,75% SiO_2 . В ряде случаев α -кристобалит определялся в возгонах фторидов и хлоридов.

Предыдущие исследователи — Б.И. Пийп (1956) и С.И. Набоко (1959) в возгонах высокотемпературных фумарольных газов ($> 700^\circ C$) определили тридимит. В экспериментальных работах (Синельников, 1956) показано, что при обжиге кристобалита ($1000-1400^\circ C$) последний полностью переходит в тридимит. Наши данные по многократным замерам температур фумарольных газов показали, что за короткий промежуток времени (3—4 часа) температура фумарольного газа изменяется в широких пределах от 500 до 900—1000 $^\circ C$. Возможно, что в какой-то момент из газовой струи может сублимироваться тридимит, но более вероятно образование α -кристобалита.

О п а л $SiO_2 \cdot nH_2O$ в минеральном составе возгонов занимает одно из первых мест, часто выступает в роли цемента; в разрезах опализированных пород наблюдаются линзы чистейшего опала. Агрегатное состояние его различно: от рыхлых землистых масс, до плотных корочек с сосцевидной поверхностью. В линзах опал представлен тонковолокнистой массой, с перламутровым блеском. Цвет почти всегда белый, иногда желтоватый, обычно непрозрачный. Показатель преломления изменяется в различных образцах в небольших пределах $N = 1,444-1,460$.

Химический анализ приведен в табл. 6. Помимо SiO_2 и H_2O определены в небольших количествах Al_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO , K_2O и Fe_2O_3 (остаток измененной лавы). Количество воды в опалах изменяется от 1 до 9% (табл. 7). На кривых нагревания опалов вулканического происхождения (рис. 22) видно, что вода удаляется опалом равномерно до $250^\circ C$, затем ход кривой идет ровной линией. Несколько отличается кривая ДТГ образца 319, на ней экзотермический эффект потери воды фиксируется при $125^\circ C$. Несмотря на то, что на кривых нагревания нет экзотермических эффектов, характеризующих переход опалов в кристобаллит, все опалы после прокаливания на рентгенограммах дают линии кристобалита.

Генезис опала можно представить по следующей схеме. Огромные количества галоидных газов в смеси с сернистыми, углекислыми и парами

Таблица 6

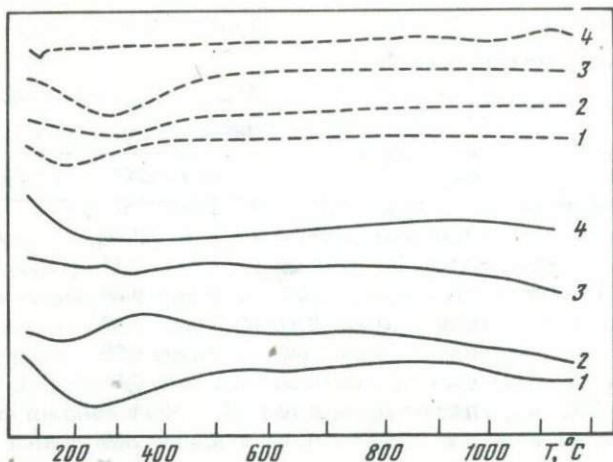
Химический состав опалов, вес. %

Компоненты	Номер образца			
	66	71	301	319
SiO ₂	82,30	84,34	82,84	99,30
TiO ₂	0,17	0,05	0,11	—
Al ₂ O ₃	2,47	0,00	3,84	0,00
Fe ₂ O ₃	0,28	0,47	2,40	0,00
FeO	0,35	0,43	0,95	0,00
MnO	—	0,01	0,01	0,00
MgO	0,82	0,76	1,45	0,00
CaO	0,81	0,39	2,09	0,00
Na ₂ O	1,15	0,97	1,05	0,00
K ₂ O	0,51	0,76	0,49	0,00
H ₂ O ⁺	5,56	2,88	1,33	
H ₂ O ⁻	3,14	4,03	1,33	1,03
SO ₃	—	0,00	0,31	0,00
S _{общ.}	0,98	—	—	—
S _{элемент.}	1,66	4,40	—	—
F	—	0,40	1,75	0,00
Σ	101,13	99,96	99,95	100,33
F = O ₂	—	0,17	0,74	—
Σ	—	99,79	99,21	—

Таблица 7

Химический анализ опалов, пересчитанный на SiO₂ и H₂O

Компоненты	66 вес. %	71 вес. %	301 вес. %	319 вес. %
	мол. вес × 1000	мол. вес × 1000	мол. вес × 1000	мол. вес × 1000
SiO ₂	<u>90,44</u> 1505	<u>92,43</u> 1568	<u>96,89</u> 1603	<u>99,30</u> 1653
H ₂ O	<u>9,56</u> 531	<u>7,57</u> 420	<u>3,11</u> 173	<u>1,03</u> 57
Формула:	SiO ₂ · 0,3H ₂ O	SiO ₂ · 0,25H ₂ O	SiO ₂ · 0,1H ₂ O	SiO ₂ · 0,03 H ₂ O



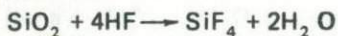
Р и с. 22. Дифференциальные термические кривые опалов ДТГ — прерывистая линия, ДТА — сплошная линия

Условия съемки: ДТА — 1/10, ДТГ — 1/5, ТГ — 800—1000/200; тигель корундовый

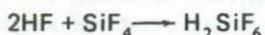
1 — обр. 71, опалитизированная порода; 2 — обр. 67, опалитизированная порода; 3 — обр. 301, плотные корочки опалов, 4 — обр. 319, рыхлые, слоноподобные тонкочешуйчатые образования

воды при высоких температурах (на некоторой глубине), активно взаимодействуют с боковыми породами, вернее с составляющими их отдельными минералами (см. табл. 6, обр. 66, 71).

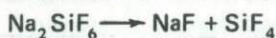
Химическая активность по отношению к силикатным породам у HF намного больше (в присутствии H_2O), чем у остальных компонентов фумарольных газов. HF воздействует на двуокись кремния и силикаты:



В результате реакции между SiF_4 и HF в растворе образуется комплексная кремнефтористоводородная кислота:



H_2SiF_6 легко образует фторсиликаты, которые при высоких температурах разлагаются на SiF_4 и фтористый металл.



Очень часто опал находится в ассоциации с α -ральстонитом, серой, гематитом. Несомненно, что огромные количества $SiO_2 \cdot nH_2O$ могут переноситься в паровой фазе с больших глубин. В последнем случае он заполняет все поры и трещинки в боковых породах и часто образует линзы чистого опала (обр. 319). Возможность такого переноса доказана экспериментальными работами Н.И. Хитарова (1944), установившего летучесть кремнезема, как в парах воды в области докритических температур, так и в газовой фазе в надкритической области. Основная масса опалов образуется в результате газового метасоматоза вмещающих пород.

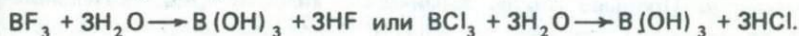
В конденсатах фумарольных газов купола Нового, несмотря на значительные содержания HF в газе и обилие околофумарольных образований опала, кремнекислота отсутствовала. Ряд исследователей, в том числе Л.А. Башарина (1963), считают, что количество кремнекислоты в конденсатах находится в прямой зависимости от содержания HF в фумарольных газах. Подобная закономерность наблюдалась на лавовых потоках вулкана Ключевского, где в фумарольных газах резко преобладали галоидные газы. В то же время в газах купола Нового наблюдалось очень много сернистых соединений, о чем подробно будет сказано ниже. Сернистые соединения, реагируя между собой в газовой фазе, образуют элементарную серу, которая в свою очередь, видимо, способствует быстрой коагуляции кремнекислоты и выпадению ее из парогазовой фазы, до выхода на дневную поверхность. Примером этому служит часто наблюдаемый парагенезис опала с серой.

Опаловый кристобалит $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — разновидность опала, постоянно встречающаяся в вулканических возгонах. Опалы не всегда рентгеноаморфны; часто это кристаллический агрегат, сложенный субмикроскопическими кристаллитами (Дэна и др., 1966), идентифицируется только рентгенометрически. Для опалового кристобалита характерно присутствие большого количества адсорбционной воды (3—9,5%).

Гидроокислы

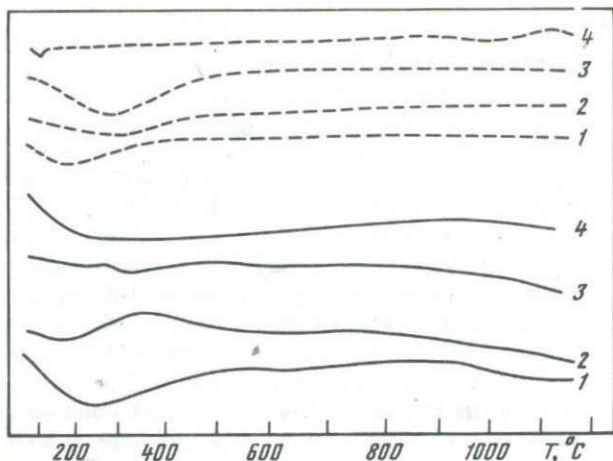
Сассолин $\text{B}(\text{OH})_3$ был определен в возгонах купола Нового (Серафимова, 1970). Устья фумарол, с температурой фумарольных газов не превышающей 150°C , были покрыты бахромчатым налетом водянопрозрачных чешуек с перламутровым блеском. В случае выхода более высокотемпературных газов, сассолин отлагался на некотором удалении от фумаролы, образуя бахромчатые обрамления на плотных корочках возгонов, представленных фторидами и опалом. Оптические свойства сассолина обычные. Микроскопически это тонкочешуйчатые, бесцветные, слюдоподобные кристаллики с совершенной спайностью, оптически отрицательные, с показателями преломления: $n_g = 1,459$, $n_p = 1,340$ (рис. 23, см. прилож. табл. VII в конце книги).

Химический состав сассолина B_2O_3 — 53,58; Na_2O — 1,81; K_2O — 0,41; H_2O — 44,20. Главные линии на рентгенограмме: 6,06(7) — 3,50(6) — 3,19(10) — 2,24(6) — 1,586(5). Термограммы вулканического сассолина идентичны его стандартам (Иванова и др., 1974). Образованию сассолина вероятнее всего способствовал вынос бора в виде его галоидных соединений BF_3 и BCl_3 , которые легко вступают в реакцию с водой:



Хлориды

Это наименее представленная группа среди минералов-возгонов. Известно, что в газовой фазе хлориды почти всех элементов более летучи и более устойчивы, чем сопутствующие им сульфаты. Однако SO_2 легко окисляется до SO_3 при высоких температурах в присутствии катали-



Р и с. 22. Дифференциальные термические кривые опалов ДТГ — прерывистая линия, ДТА — сплошная линия

Условия съемки: ДТА — 1/10, ДТГ — 1/5, ТГ — 800–1000/200; тигель корундовый

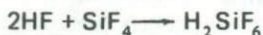
1 — обр. 71, опалитизированная порода; 2 — обр. 67, опалитизированная порода; 3 — обр. 301, плотные корочки опалов, 4 — обр. 319, рыхлые, слюдоподобные тонкокешучатые образования

воды при высоких температурах (на некоторой глубине), активно взаимодействуют с боковыми породами, вернее с составляющими их отдельными минералами (см. табл. 6, обр. 66, 71).

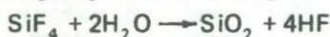
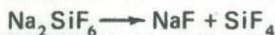
Химическая активность по отношению к силикатным породам у HF намного больше (в присутствии H_2O), чем у остальных компонентов фумарольных газов. HF воздействует на двуокись кремния и силикаты:



В результате реакции между SiF_4 и HF в растворе образуется комплексная кремнефтористоводородная кислота:



H_2SiF_6 легко образует фторсиликаты, которые при высоких температурах разлагаются на SiF_4 и фтористый металл.



Очень часто опал находится в ассоциации с α -ральстонитом, серой, гематитом. Несомненно, что огромные количества $SiO_2 \cdot nH_2O$ могут переноситься в паровой фазе с больших глубин. В последнем случае он заполняет все поры и трещинки в боковых породах и часто образует линзы чистого опала (обр. 319). Возможность такого переноса доказана экспериментальными работами Н.И. Хитарова (1944), установившего летучесть кремнезема, как в парах воды в области докритических температур, так и в газовой фазе в надкритической области. Основная масса опалов образуется в результате газового метасоматоза вмещающих пород.

В конденсатах фумарольных газов купола Нового, несмотря на значительные содержания HF в газе и обилие околофумарольных образований опала, кремнекислота отсутствовала. Ряд исследователей, в том числе Л.А. Башарина (1963), считают, что количество кремнекислоты в конденсатах находится в прямой зависимости от содержания HF в фумарольных газах. Подобная закономерность наблюдалась на лавовых потоках вулкана Ключевского, где в фумарольных газах резко преобладали галоидные газы. В то же время в газах купола Нового наблюдалось очень много сернистых соединений, о чем подробно будет сказано ниже. Сернистые соединения, реагируя между собой в газовой фазе, образуют элементарную серу, которая в свою очередь, видимо, способствует быстрой коагуляции кремнекислоты и выпадению ее из парогазовой фазы, до выхода на дневную поверхность. Примером этому служит часто наблюдаемый парагенезис опала с серой.

Опаловый кристобалит $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — разновидность опала, постоянно встречающаяся в вулканических возгонах. Опалы не всегда рентгеноаморфны; часто это кристаллический агрегат, сложенный субмикроскопическими кристаллитами (Дэна и др., 1966), идентифицируется только рентгенометрически. Для опалового кристобалита характерно присутствие большого количества адсорбционной воды (3—9,5%).

Гидроокислы

Сассолин $\text{B}(\text{OH})_3$ был определен в возгонах купола Нового (Серафимова, 1970). Устья фумарол, с температурой фумарольных газов не превышающей 150°C , были покрыты бахромчатым налетом воднопрозрачных чешуек с перламутровым блеском. В случае выхода более высокотемпературных газов, сассолин отлагался на некотором удалении от фумаролы, образуя бахромчатые обрамления на плотных корочках возгонов, представленных фторидами и опалом. Оптические свойства сассолина обычные. Микроскопически это тонкочешуйчатые, бесцветные, слюдоподобные кристаллики с совершенной спайностью, оптически отрицательные, с показателями преломления: $n_g = 1,459$, $n_p = 1,340$ (рис. 23, см. прилож. табл. VII в конце книги).

Химический состав сассолина B_2O_3 — 53,58; Na_2O — 1,81; K_2O — 0,41; H_2O — 44,20. Главные линии на рентгенограмме: 6,06(7) — 3,50(6) — 3,19(10) — 2,24(6) — 1,586(5). Термограммы вулканического сассолина идентичны его стандартам (Иванова и др., 1974). Образованию сассолина вероятнее всего способствовал вынос бора в виде его галоидных соединений BF_3 и BCl_3 , которые легко вступают в реакцию с водой:



Хлориды

Это наименее представленная группа среди минералов-возгонов. Известно, что в газовой фазе хлориды почти всех элементов более летучи и более устойчивы, чем сопутствующие им сульфаты. Однако SO_2 легко окисляется до SO_3 при высоких температурах в присутствии катали-

Таблица 8

Химический состав хлоридов (на 100% без нерастворимого остатка)

Компоненты	Вулкан Ключевской, Прорыв Пийпа				
	Лавовая бокка			Лавовый поток	
	153	156	11к	29	30
NH ₄	0,05	0,10	0,07	11,25	27,19
Na	25,69	23,48	28,07	0,61	0,09
K	17,32	19,63	18,94	0,16	0,02
Mg	0,34	0,00	2,87	0,30	0,00
Ca	0,37	0,68	0,35	0,60	0,07
Fe	0,00	0,00	0,00	1,71	0,10
Al	0,62	0,51	0,38	1,09	0,06
SO ₄	1,32	1,18	1,02	0,00	0,002
Cl	51,40	50,40	45,89	52,89	62,35
F	0,22	0,77	0,08	3,51	1,20
Cu	1,53	2,13	—	—	—
H ₂ O	1,14	1,12	2,33	27,69	8,89
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Нераствори- мый остаток	3,43	2,45	5,00	14,51	0,49
Na/K	1,4	1,20	1,4	3,8	4,5
Ca/Mg	1,0	—	0,12	2,0	—
Fe/Al	—	—	—	1,5	1,6

Примечание. Na и K определены методом пламенной фотометрии; аналитики

ческих количеств Cu, Zn, V и других переходных элементов, а также воды. При воздействии сернистого газа на возгоны хлоридного состава последние преобразуются в сульфат-хлоридные и сульфатные соединения. Поэтому в присутствии даже незначительных количеств соединений серы в фумарольном газе возгоны почти всегда представлена сернистыми соединениями.

На рассматриваемых вулканах хлориды широко распространены только на Прорыве Пийпа. Химические анализы представительных возгонов хлоридов приведены в табл. 8. Отношение натрия к калию в возгонах хлоридов изменялось обычно в широких пределах (см. табл. 8). В возгонах нашатыря (обр. № 29—233) оно подобно их отношению в исходных лавах (2,9—3,2), в галитах содержание натрия в десять раз превышало содержание калия и только в районе лавовой бокки найдены образования сильвинита, где количества натрия и калия равны (табл. 8, 9). При сравнении химического и минералогического состава возгонов

Вулкан Ключевской, Прорыв Пийпа				Вулкан Мутновский
Лавовый поток			Эксплозивная воронка 1	СВ фумароль- ное поле
31	34	233	43	Нашатырь
27,09	22,09	25,23	0,00	32,00
0,64	0,05	0,56	0,98	0,00
0,17	0,02	0,17	0,09	0,00
0,00	0,00	0,83	6,38	0,00
1,70	0,00	0,37	0,22	0,00
12,94	0,11	3,09	14,20	0,00
0,00	0,10	1,30	1,00	0,00
0,00	0,00	0,86	18,14	0,70
50,54	63,57	54,71	24,08	61,50
4,89	0,19	4,72	—	—
—	—	—	—	—
1,98	13,87	7,96	34,42	5,80
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
18,03	2,12	4,59	10,44	—
3,8	2,5	3,30	10,00	—
—	—	0,40	0,03	—
—	1,1	2,30	14,20	—

С.Ф. Попова, Е.К. Серафимова

на Прорыве Пийпа только в районе лавовой бокки были определены сильвинит и медистые минералы; это позволяет считать, что здесь в формировании состава фумарольных газов, возможно, участвовали ювенильные компоненты газов магматического очага, богатые хлоридами калия и меди.

В то же время на лавовом потоке фумарольные газы формировались за счет окклюдированных газов. В редких случаях на лавовом потоке образовывался галит, чаще всего он отмечался в виде выпотов на поверхности огромных лавовых блоков. Подобные образования свидетельствуют о том, что возгоны галита являлись прямым сублиматом окклюдированных газов.

Отношение кальция к магнию изменялось в пределах 0,03—2,0. Железа в возгонах-хлоридах в 1,5—2 раза больше, чем алюминия. Спектрально в них определены Cu, V, Mo, Ag, Pb, Zn, Tl и др., причем в хлоридах из района лавовой бокки количества микроэлементов превышают их содержания в изверженных породах на два—три порядка.

Таблица 9

Химический состав лав

Компоненты	Вулкан Ключевской,					
	1	2	7	10	20	25
SiO ₂	52,48	53,46	53,45	53,40	53,24	52,54
TiO ₂	1,31	1,17	1,50	0,98	0,85	1,11
Al ₂ O ₃	17,82	17,65	17,69	17,11	18,70	16,98
Fe ₂ O ₃	2,68	3,02	2,08	2,21	3,61	2,65
FeO	5,86	5,40	6,92	6,57	5,66	6,49
MnO	0,25	0,17	0,26	0,22	0,23	0,21
MgO	5,43	4,90	5,00	5,30	4,38	6,17
CaO	8,80	8,23	7,83	8,65	8,24	8,85
Na ₂ O	3,70	3,74	3,53	3,53	3,32	3,74
K ₂ O	1,17	1,28	1,26	1,20	1,10	1,13
H ₂ O ⁻	0,08	0,08	0,12	0,02	0,07	0,03
H ₂ O ⁺	0,32	0,12	0,15	0,28	0,10	0,30
P ₂ O ₅	0,13	0,28	0,35	0,38	0,32	0,30
SO ₃	0,25	0,09	—	0,18	0,29	—
CO ₂	0,13	0,42	0,50	0,19	0,10	—
Σ	100,41	100,01	100,64	100,22	100,21	100,51
Na ₂ O/K ₂ O	3,16	2,92	2,80	2,94	3,01	3,30
CaO/MgO	1,62	1,67	1,56	1,63	1,88	1,43
Fe ₂ O ₃ + FeO/Al ₂ O ₃	0,47	0,47	0,50	0,51	0,49	0,53

Примечание. Обр. 126а — колл. И.Т. Кирсанова (неопубликованные материалы); обр. 583 — колл. Ю.М. Дубика; в знаменателе указано время образования экзструзии, из которой взят образец; аналитик Г.Ф. Некрасова

Г а л и т NaCl в чистом виде встречался очень редко. В районе лавовой бочки галит обычно находился в парагенезисе с сильвинитом, образуя гомогенную систему. На шлаковом конусе, по гребням эксплозивных воронок, на куполе Новом галит всегда ассоциировал с тенардитом. Наиболее распространенными агрегатами галита были: пушистые налеты тонкоиглольчатого габитуса, плотные корочки, цементирующие трещинки в лаве, плотные трубчатые и сферические образования натечной и каплевидной формы, агрегаты в виде выцветов-выпотов. Морфология агрегатов галита зависела от условий и места его образования. На стенках высокотемпературных трещин образовывались рыхлые агрегаты дендритов галита снежно-белого и светло-серого цвета (из-за примеси тенорита). На дневной поверхности шло образование плотных корочек, цементирующих трещинки в лавовом потоке, от белоснежного до изумрудно-зеленого цвета. В бортовых валах лавового потока, в районе лавовой бочки, на дневной поверхности у выхода фумарольных газов с темпе-

Прорыв Пийпа			Вулкан Безымянный, Купол Новый			
30	32	Средний состав	126 а 1963 г.	583 1965 г.	84 1966 г.	Средний состав
53,28	53,68	53,40	58,72	58,26	57,42	58,13
0,94	1,05	1,11	0,76	0,60	0,75	0,70
16,46	17,37	17,47	16,58	17,75	17,90	17,41
2,05	2,37	2,58	5,01	2,098	5,29	4,42
6,73	6,55	6,27	3,33	4,57	2,04	3,31
0,25	0,25	0,23	0,17	—	0,23	0,13
6,36	5,03	5,31	3,40	3,41	3,20	3,31
9,02	8,38	8,47	6,80	7,74	7,27	7,27
3,64	3,61	3,56	3,78	3,63	4,35	3,92
1,05	1,22	1,17	1,27	1,11	1,38	1,22
0,26	0,12	0,10	0,07	0,04	0,26	0,12
0,29	0,29	0,23	0,16	0,41	0,00	0,19
0,33	0,35	0,35	—	—	0,34	0,34
—	—	0,20	—	—	—	—
—	—	0,27	—	—	—	—
100,36	100,27	100,72	100,05	100,50	100,43	100,44
3,18	2,95	3,0	2,9	3,2	3,1	3,2
1,41	1,66	1,6	2,0	2,2	2,2	2,2
0,53	0,55	0,5	0,42	0,4	0,4	0,44

ратурой не ниже 700° образовались пушистые налеты галита белоснежного цвета. При отборе пушистые комочки съеживались и из белых становились светло-серыми. Кристаллы галита в основном кубические, мелкие, до 1–2 мм (рис. 24, см. прилож. табл. VIII в конце книги), иногда это агрегаты дендритов. Блеск стеклянный, цвет от белоснежного до изумрудного в присутствии хлоридов меди. Изотропный; N = 1,537–1,540. В случаях парагенезиса галита с тенардитом зерна галита мелкие, кубической формы, бесцветные, N = 1,541–1,544. Главные линии на рентгенограммах галита 2,81 (9); 1,99 (10); 1,259 (10); 1,15 (9); 0,99 (5) — присутствуют.

С и л ь в и н и т NaCl · KCl был встречен только на побочных прорывах вулкана Ключевского, NaCl (a = 6,33 Å), и KCl (a = 6,26 Å), могут образовываться во время кристаллизации смешанные кристаллы, так как параметры их кристаллических решеток близки. Но эти смешанные кристаллы могут быть получены только при быстром остывании. При тем-

пературе $> 500^{\circ}\text{C}$ образуется ряд двойных солей, показатели преломления которых изменяются прямо пропорционально содержанию компонентов. При охлаждении они распадаются на галит и сильвин (Минералы, т. II, 1963). Действительно, в наших образцах микроскопически возгоны сильвинита представлены микрокристаллами прямоугольной формы (рис. 25, см. прилож. табл. VIII в конце книги) с мозаичной структурой, или дендритами (см. рис. 9). Зерна изотропные, показатели преломления различных зерен отличаются друг от друга, и значения их колеблются в пределах $N = 1,52 \div 1,53$. Вещество зерен неоднородно; в них содержится примесь другого минерала, расположенного закономерно относительно граней минерала-хозяина (рис. 26, см. прилож. табл. IX в конце книги). Показатель преломления включений много ниже показателя преломления основной массы (в иммерсионном препарате они имеют розоватый цвет по сравнению с бесцветной основной массой зерен). Нередко цвет зерен темно-серый, что обусловлено присутствием тонкочешуйчатого тенорита (CuO). Иногда зерна как бы присыпаны мелкими кристалликами зеленоватого цвета, с высокими цветами интерференции — хлоридов меди. Часто в зернах сильвинита наблюдались скопления газовой-жидких включений (рис. 27, см. прилож. табл. IX в конце книги).

Химический анализ возгонов сильвинита, отобранных в районе лавовой бокки, приведен в табл. 8. Отношения натрия и калия выдерживаются в пределах от 2 до 2,5. Это отношение несколько ниже отношения щелочей в лавах Прорыва Пийпа (см. табл. 9). Некоторые образцы сильвинита анализировались несколько раз, с интервалом во времени от 0,5 до 1 года. Получились весьма интересные результаты: содержание иона Cl^- — во времени уменьшилось на фоне сохранения содержания щелочей (табл. 10). Небольшое количество возгона (около 10 г) было растерто и помещено в стеклянный бюкс с притертой крышкой. Все определения, с интервалом во времени, проводились из одной и той же средней пробы. Постепенное уменьшение количества хлора можно связать с тем, что он находился в зернах сильвинита в виде газовой-жидких включений. Это

Таблица 10

Изменение содержания хлора в образцах сильвинита за время хранения, вес. %

№ пробы, дата анализа	Cl	Na	K
153			
Март, 1967 г.	62,92	25,69	17,32
Август, 1968 г.	51,40	25,69	17,32
Июнь, 1969 г.	41,87	25,69	17,32
156			
Март, 1967 г.	58,40	23,48	19,63
Август, 1968 г.	50,40	23,48	19,63
Июнь, 1969 г.	41,83	23,48	19,63

Таблица 11

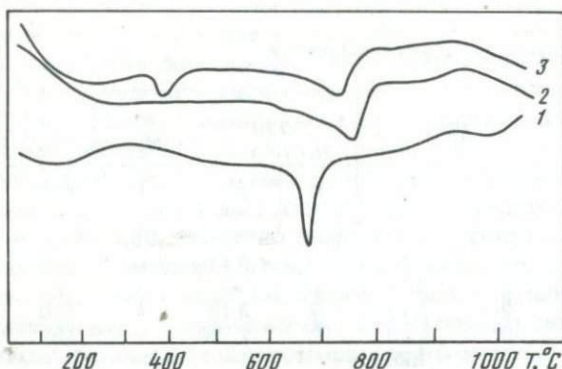
Межплоскостные расстояния сильвинитов

153		156		210		Галит (Михеев, 1957)		Сильвин (Михеев, 1957)	
1	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
—	—	—	—	1	3,41	—	—	—	—
8	3,134	5	3,15	—	—	—	—	8	3,158
—	—	2	3,10	9	3,10	4	3,10	—	—
—	—	10	2,80	10	2,798	9	2,81	—	—
6	2,23	3	2,22	—	—	—	—	9	2,22
—	—	Сл.	2,20	6	2,20	—	—	—	—
10	1,997	4	1,99	8	1,99	10	1,99	—	—
3	1,817	1	1,812	—	—	—	—	7	1,816
—	—	—	—	4	1,802	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1	1,697	—	—
5	1,628	2	1,625	6	1,628	6	1,625	—	—
2	1,573	—	—	4	1,564	—	—	6	1,57
7	1,407	1	1,407	5	1,409	4	1,407	10	1,403
—	—	—	—	2	1,399	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1	1,29	9	1,282
—	—	—	—	—	—	10	1,259	—	—
—	—	—	—	—	—	10	1,149	—	—
—	—	—	—	—	—	6	0,994	7	1,109
—	—	—	—	—	—	10	0,938	10	1,045

согласуется и с микроскопическими наблюдениями. Рентгенограммы сильвинита (табл. 11) сходны между собой. Линии галита проявлялись всегда, а линии сильвина — только в случаях хорошо выраженных морфологически кристаллов последнего.

На термограммах сильвинита (рис. 28) четко выражен эндоэффект плавления сильвинита ($725-730^{\circ}\text{C}$), но по сравнению с эффектом плавления смеси чистых солей хлористого натрия и калия (680°C) он смещен вправо. Возможно, что этот сдвиг происходит из-за присутствия в сильвините хлорида меди ($\geq 1\%$). На термограмме 3 эндоэффект 390°C , видимо, соответствует дегидратации возгона и переходу хлорида меди в окись меди, за счет гидролиза кристаллизационной водой.

Молизит FeCl_3 и лавренсит FeCl_2 на описываемых вулканах встречаются повсеместно. В возгонах Прорыва Пийпа в ранний пост-эруптивный период отмечалось большое количество хлоридов железа. На парящих fumarольных площадках, у высокотемпературных трещин (до 300°C) в районе эксплозивных воронок образовывались небольшие ручейки темно-бурой густой жидкости хлорного железа. На холодных участках fumarольных площадок ручейки застывали, образуя микроскопические подобию селевых потоков. Хлориды железа в широком температурном интервале находятся в возгонах совместно с опалом, ральстонитом, нашатырем, водными сульфатами железа. Они покрывают тонкой пленкой желтого цвета зерна отдельных минералов, чем затрудняют



Р и с. 28. Дифференциальные термические кривые сильвинитов

Условия съемки: ДТА — 1/10; ДТГ — 1/5; ТГ — 800/200 (400 мг — образец, 400 мг — прокаленная окись алюминия)

1 — искусственная смесь NaCl и KCl в отношении 1:1; потеря веса — 4,4%; 2 — сильвинит, обр. 153 (Cu — 1,53%), потеря веса — 4,4%; 3 — сильвинит, обр. 211 (Cu — 7,82%), потеря веса — 11%

диагностику последних. Молизит и лавренсит сильно гигроскопичны, поэтому микроскопическое исследование их практически невозможно. Цвет минералов: светло-зеленый, желтый, буро-желтый. Образование большей части хлоридов железа происходит в результате метасоматоза лав и шлаков фумарольными газами.

Н а ш а т ы р ь NH_4Cl . Образование нашатыря на вулканах приурочено к лавовым потокам и в некоторых случаях к кратерам вулканов, находящимся долгое время в межпароксизмальной стадии. Возгоны нашатыря микроскопически имели хорошо выраженное кристаллическое строение. Обычно это образования дендритной формы, на вершинах которых развиваются октаэдры (см. рис. 12).

Морфология агрегатов нашатыря зависела от условий его сублимации. По трещинам с температурой фумарольных газов $150\text{--}200^\circ\text{C}$ формировались корочки нашатыря желтого и светло-желтого цвета с друзами хорошо образованных, белоснежных и прозрачных кристалликов (см. рис. 8), высотой не более толщины подстилающей корочки. На открытых фумарольных площадках с температурой $250\text{--}300^\circ\text{C}$ образовывались рыхлые массы мелких кристалликов дендритной формы, бледно-коричневого цвета.

Часто в кристаллах нашатыря наблюдались включения газовой-жидких пузырьков (рис. 29, см. прилож. табл. X в конце книги) в форме вытянутых и длинных канальцев и включения мелких зерен прямоугольной формы с $N = 1,33 \div 1,38$, представленных фторидами (криптогалит?).

В проходящем свете нашатырь бесцветен, изотропен, $N = 1,638\text{--}1,641$. Нередко зерна нашатыря покрыты бурой или желто-бурой пленкой хлоридов железа. В присутствии хлоридов железа на поверхности плотных корочек нашатыря образовались его же розеткоподобные наросты.

Результаты химического анализа возгонов нашатыря не соответствует их теоретическому составу ($\text{NH}_4\text{—}33,72$; $\text{Cl—}66,28$). В химических

анализах нашатыря (см. табл. 8) после пересчета их на минералы обнаруживается избыток хлора или аммония из-за большого количества газовой-жидких включений. Содержание хлора в образцах нашатыря во времени заметно уменьшалось.

Обр. 29, март, 1967 г. — 52,89%
 июнь, 1969 г. — 33,04%
 Обр. 30, март, 1967 г. — 62,35%
 июнь, 1969 г. — 46,01%

Спектральным анализом в возгонах с нашатырем были определены Mn, Ti, V, Cu, Ba, Ni в количествах, не превышающих содержание последних в материале лавового потока.

В ассоциации с нашатырем в возгонах обычно находились криптогалит, α-ральстонит, флюорит, хлориды железа (табл. 12).

Таблица 12

Межплоскостные расстояния у нашатырей

29		234		Нашатырь (Михеев, 1957)		Флюорит (Михеев, 1957)		Криптогалит (ASTM, 7-13)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
—	—	4	5,578	—	—	—	—	—	—
—	—	3	4,94	—	—	—	—	—	—
1	4,82	—	—	—	—	—	—	100	4,84
5	3,85	3	3,868	8	3,857	—	—	—	—
—	—	7	3,13	—	—	7	3,14	—	—
1	3,01	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	3	2,945	—	—	—	—	17	2,97
10	2,73	10	2,71	10	2,73	—	—	—	—
—	—	3	2,468	—	—	—	—	—	—
1	2,41	—	—	—	—	—	—	45	2,42
5	2,22	—	—	5	2,229	—	—	—	—
—	—	3	2,17	—	—	—	—	—	—
2	2,08	—	—	—	—	—	—	3,3	2,10
—	—	3	2,04	—	—	—	—	—	—
8	1,93	10	1,925	9	1,93	10	1,928	3	1,93
—	—	4	1,869	—	—	—	—	3	1,877
—	—	4	1,817	—	—	—	—	—	—
—	—	5	1,74	—	—	—	—	—	—
6	1,727	0,5	1,72	7	1,72	—	—	—	—
—	—	5	1,640	—	—	7	1,644	—	—
10	1,575	6	1,573	9	1,577	—	—	—	—
—	—	3	1,539	—	—	—	—	—	—
7	1,364	0,5	1,369	7	1,365	4	1,363	—	—
6	1,288	—	—	5	1,287	—	—	—	—
8	1,221	—	—	7	1,221	1/2	1,226	2	1,21
4	1,165	—	—	4	1,165	—	—	2	1,16
4	1,114	—	—	3	1,114	5	1,117	2	1,12
4	1,072	—	—	2	1,070	3	1,05	2	1,09
9	1,033	—	—	7	1,032	—	—	1	1,04

На образование нашатыря на лавовых потоках нет общей точки зрения. Первые исследователи вулканических возгонов: Р. Бунзен (Bunsen, 1847), Ф. Замбонини (Zambonini, 1935), С.И. Набоко (1959), Л.А. Башарина (1963) считали азот нашатыря органическим продуктом, полученным в результате сгорания растительности, захороненной под лавовым потоком. По представлениям Е. Заммерфельда (Sommerfeldt, 1907) и Б.И. Пийпа (1956) азот нашатыря поглощался из воздуха и вместе с газами лавы синтезировался в аммонийные соли, следуя уравнению $N_2 + H_2 + 4H_2O + 2CO_2 = 2NH_4HCO_3$. Однако образование нашатыря на лавовых потоках всегда строго приурочено к участкам лавы, захоронившим растительную зону; это указывает на то, что для синтеза нашатыря необходимо присутствие органики. В то же время образование нашатыря фумарольными газами на вулканах Корякском и Мутновском на высоте 1500–2000 м можно считать эксгаляционным. Экспериментальными работами А.П. Виноградова (Виноградов и др., 1963) было показано, что $N-NH_3$ с большим трудом выделяются из горных пород при нагревании и летят с H_2O . Огромные количества аммония (350–450 мг/л) были определены в высокотемпературных (500°C) конденсатах фумарольных газов из Активной воронки вулкана Мутновского; образование возгонов нашатыря не происходило. В то же время, в северо-восточном кратере этого вулкана на фумарольных полях с температурой газов до 300°C нашатырь сублимировался. Содержание аммония в конденсатах было намного ниже (18–20 мг/л). Следовательно, изменение температуры фумарольных газов влияет на содержание в них аммония: с увеличением температуры количество аммония возрастает. Отсутствие нашатыря в возгонах вулкана Безымянного, возможно, объясняется тем, что вулкан постоянно находится в состоянии эксплозивно-экструзивного извержения и массы аммиака выносятся эксплозивными взрывами. При изучении аэрозольных частиц в вулканических газах вулкана Килауза, в 1965–1967 гг., отобранных из вершинного кратера, Р. Кэдл (Cadle, Frank, 1968) обнаружил большое количество аммония. И все же, несмотря на все эти данные, механизм образования аммония в вулканических газах все еще не ясен.

Хлормагнезит $MgCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Возгоны с хлормагнезитом были встречены только однажды в июне 1967 г., в районе Лавовой бочки на Прорыве Пийпа, в нише, названной нами Фантастическим гротом. Внутренние стенки ниши были покрыты толстой коркой возгонов от белоснежного цвета в глубине ниши, до зеленовато-оранжевого на выходе из нее. Стенки ниши в момент отбора возгонов были холодными. Возможно это были выпоты из лавового материала. Химический состав возгонов представлен смесью хлоридов натрия, калия и магния и сульфатов натрия и кальция (табл. 13). Микроскопически возгон темно-бурого цвета с отдельными зернами неправильной формы. Погасание зерен волнистое, цвета интерференции серые. В массе возгона выделяются зерна галита с $N = 1,540-1,541$. Отдельных зерен хлормагнезита найти не удалось. Оптическое изучение возгона было затруднено в силу большой гигроскопичности образца. Рентгенометрическим анализом в образцах установлены линии галита и тенардита, линий хлормагнезита нет. Термический анализ

Таблица 13

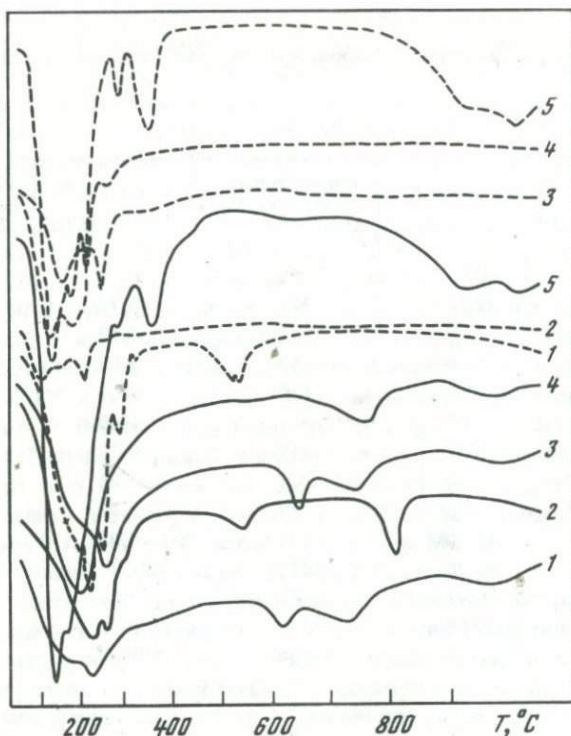
Химический анализ возгонов с хлоридом магния (на 100% без нерастворимого остатка)

Компоненты	167		170	
	Весовые %	Атомное количество $\times 1000$	вес. %	Атомное количество $\times 1000$
NH ₄	0,01	—	0,10	—
Na	22,81	992	15,75	685
K	3,37	86	1,53	39
Ca	0,56	13	1,99	49
Mg	2,69	110	7,03	289
Fe(II)	0,00	—	0,00	—
Fe(III)	1,02	18	0,52	9
Al	1,85	68	1,26	46
Cu	1,63	25	1,72	27
SO ₄	15,30	159	4,22	43
Cl	37,79	1066	39,54	1115
F	0,91	47	1,05	55
H ₂ O	12,06	670	25,29	1405
Σ	100,00	3254	100,00	3767
Минеральный состав, %:				
Галит	—	41,4	—	36,3
Сильвин	—	5,2	—	2,0
Хлормagneзит	—	10,1	—	23,0
Тенардит	—	14,6	—	—
Гипс	—	—	—	4,5

Примечание. Аналитик С.Ф. Попова

(рис. 30) серии образцов показал, что сульфата магния в возгонах нет. На кривых нагревания отсутствует эффект обратного полиморфного превращения сульфата магния (—), составляющий $\sim 1000^\circ\text{C}$. При пересчете химических анализов на минеральный состав оставались свободными значительные количества магния и хлора. На основании химического и термического анализов мы посчитали возможным выделить в минеральном составе возгонов хлормagneзит.

Хлорид меди CuCl. Образование хлорида меди наблюдалось в тесной ассоциации только с сильвинитом. Возгоны с хлоридом меди были найдены на Прорыве Пийпа. Агрегаты в виде плотных корочек изумрудно-зеленого, бирюзового цвета часто выполняли мелкие трещинки в лаве. Иногда корочки имели полосчатое строение: в нижней части они были белоснежного цвета, в верхней — цвет переходил в густой



Р и с. 30. Дифференциальные термические кривые хлорида магния

ДТГ — прерывистая линия, ДТА — сплошная линия

Условия съемки ДТА — 1/10; ДТГ — 1,5%; ТГ — 800/200 (200 мг образца, 600 мг/Al₂O₃); тигель корундовый.

1 — стандарт MgCl₂ · 6H₂O + NaCl (1 : 1), потеря веса 43,5%; 2 — обр. 167, потеря веса 24%; 3 — обр. 168, потеря веса 29,3%; 4 — обр. 170, потеря веса 48%; 5 — стандарт MgSO₄ · 7H₂O, потеря веса 61%

изумрудно-зеленый. В воде возгоны легко растворяются. Микроскопически основной является субмелкокристаллическая фаза, содержащая редкие зерна сивлинита кубической формы, бурого цвета и отдельные зерна медного минерала округлой формы (рис. 31, см. прилож. табл. X в конце книги), зеленоватого цвета с сильным плеохроизмом. Np — зеленовато-голубой, Ng — розовый. Удлинение положительное, погасение косое, 15–20°. Ng = 1,616 ± 0,001; Np = 1,540 ± 0,002. По показателям преломления минерал близок к сульфату меди — боннатиту (CuSO₄ · 3H₂O). Боннатит — моноклинный минерал с кристаллами коротко призматического облика. Спайность ясная по {010}, 2V = 75° (+). Np = 1,554; Nm = 1,577, Ng = 1,618. Цвет синий, в шлифе бесцветный. Пересчет химического анализа возгона на минералы (табл. 14) позволил нам предположить, что это хлориды меди. К тому же на рентгенограмме возгона (табл. 15) линий боннатита нет, как нет и полного набора основных

Таблица 14

Химический анализ сильвинита с хлоридом меди (обр. 211)

Компоненты	Весовые %	Атомное количество $\times 1000$	Гипс	Сульфат магния	Галит	Сильвин	Хлорид меди
Na	21,39	930	—	—	930	—	—
K	8,59	219	—	—	—	219	—
Ca	2,57	64	64	—	—	—	—
Mg	1,12	46	—	32	—	—	—
Cl	45,95	1297	—	—	930	219	(123)
SO ₄	9,43	98	64	32	—	—	—
Cu	7,82	123	—	—	—	—	123
H ₂ O	2,47	137	128	—	—	—	—
Нерастворимый остаток	0,13	—	—	—	—	—	—
Σ	99,50	2914	256	64	1860	438	246
Пересчет на отдельные минералы	—	100%	8,7%	2,3%	63,8%	19,0%	7,8%

Таблица 15

Межплоскостные расстояния, обр. 211

211		Галит (Михеев, 1957)		211		Галит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
5	5,79	—	—	1	1,580	—	—
8	3,18	2	3,24	6	1,420	4	1,407
10	2,83	10	2,81	3	1,283	1	1,291
1	2,479	—	—	10	1,260	10	1,259
5	2,29	—	—	8	1,154	10	1,149
6	2,22	—	—	3	1,118	—	—
9	2,00	10	1,99	2	1,087	2	1,083
3	1,812	—	—	8	1,048	—	—
1	1,710	1	1,697	6	0,998	—	—
6	1,628	6	1,625	6	0,994	6	0,994

линий, соответствующих известным минералам хлоридов меди (нантокиту, эриохальциту, атакамиту, боталлакиту).

Исследователи сороковых и пятидесятых годов (Дитерихс и др., 1948; Кваша, 1954; С.И. Набоко, 1959) отмечали присутствие хлорида меди на побочных прорывах Ключевского вулкана и выделяли атакамит

и гидромеланноталлит на основании химического и микроскопического анализов возгонов. С.И. Набоко (1959), как и Ф. Замбонини (Zambonini, 1935), считает, что образование хлоридов меди происходило из тенорита (CuO) при действии на него хлористого водорода. Мы предполагаем, что фумарольные газы выносят хлористые соединения меди, а на поверхности при больших температурах и достаточном количестве воды образуется тенорит.

Фториды

Минералы групп фторидов были обнаружены в возгонах на вулкане Ключевском и Безымянном. Возгоны фторидов отличаются сложным химическим и минеральным составом и тонкокристаллической структурой. Изучение их осложняется присутствием хлоридов железа, покрывающих зерна отдельных минералов тонкой пленкой. Отложение фторидов обычно происходило в некотором удалении от устьев фумарол, температура которых изменялась в больших пределах (80—700°C).

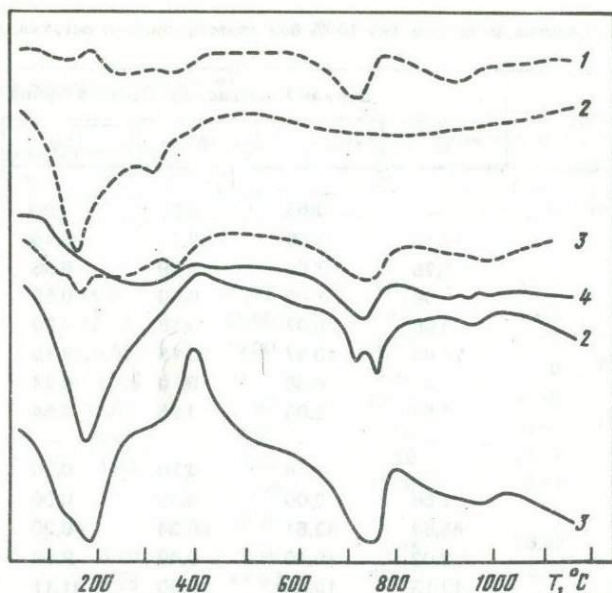
Агрегатная форма фтористых возгонов разнообразна: тонкопленчатые налеты, покрывающие неровности породы, скорлуповатые тонкослоистые натечные корочки с сосцевидной поверхностью, сфероидальные и шлакоподобные образования (см. рис. 16). Цвет белый или желто-белый; в присутствии гидроокислов железа темно-вишневый.

В результате оптических, рентгенометрических, химических анализов среди фторидов диагностированы: ральстонит, флюорит, криптогалит, селлаит, кридит, геарксутит, эльпазолит, фторид Al. Эти возгоны определены в единичных случаях на основании только рентгенометрических или химических анализов. Оптическими методами их присутствие не подтверждено, ввиду сложного состава и криптокристаллического строения фтористых возгонов. Мономинеральные образования возгонов фторидов встречаются редко. Обычно это смесь ральстонита, флюорита, кридита, селлаита и других.

Макрокомпонентный состав фторидов представлен алюминием, кальцием, магнием (табл. 16). Химический состав возгонов, условия их осаждения, парагенезис минералов указывают на то, что фториды образовались преимущественно в результате реакций фумарольных газов с породой. Это предположение было высказано ранее С.И. Набоко (1959), которая объясняла процесс образования фторидов на лавовых потоках метасоматозом лав. В возгонах-фторидах, по сравнению с исходными породами, повышенных содержаний микроэлементов не отмечалось.

Ральстонит $\text{Na}_x(\text{Mg}_x\text{Al}_{6-x})[\text{F}_{12}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ почти постоянно присутствует в возгонах-фторидах, особенно много его в возгонах, взятых с поверхности лавовых потоков; мономинеральных скоплений не образует.

Очень часто рентгенометрически в ассоциации с ральстонитом определялись флюорит, афвилит, кристобалит. Основным препятствием для полного и всестороннего исследования ральстонитов в возгонах является небольшое количество возгонов, образующихся в определенной точке,



Р и с. 33. Дифференциальные термические кривые ральстонитов ДТГ — прерывистая линия, ДТА — сплошная линия.

Условия съемки: ДТА — 1/10; ДТГ — 1/5; тигель платиновый.

1 — обр. 50, ТГ — 230/200, потеря веса 40%; 2 — обр. 150, ТГ — 400/200, потеря веса 40,25%; 3 — обр. 37, ТГ — 400/200, потеря веса 30%

и их агрегатное строение (тонкопленчатые налеты, покрывающие неровности околофумарольных пород).

Микроскопически возгоны с ральстонитом представлены массой субмикроскопических зерен неправильной формы, изредка образующих вытянутые непрозрачные призмочки темно-бурого цвета (рис. 32, см. прилож. табл. XI в конце книги). Большинство зерен изотропно. Показатель преломления бурых зерен равен $1,416 \div 1,430$; прозрачных — $1,386 \pm 0,002$. В некоторых образцах они обладают повышенным показателем преломления — $1,392 \pm 0,001$.

Рентгеновское изучение наших возгонов (табл. 17) показало их практическую идентичность с ральстонитами месторождения Ивигут (Гренландия) и Камчатки (Михеев, 1957; Степанов, Молева, 1962). Некоторые отклонения объясняются присутствием в возгонах примесей других минералов.

Сравнительный анализ возгонов с ральстонитом и ральстонитов других месторождений (Степанов, Молева, 1962) показал, что в ральстонитах вулканического происхождения много магния и фтора, но мало алюминия (табл. 18). Возможно и здесь фтор присутствует в виде газовых включений, как это отмечалось выше для сильвинитов и нашатыря.

Термограммы вулканических ральстонитов (рис. 33) также отличаются от термограмм ральстонитов, приведенных в работе В.И. Степанова и В.А. Молевой (1962). Это различие, вероятно, можно объяснить неоди-

Таблица 16

Химический состав фторидов (на 100% без нерастворимого остатка, растворение

Компоненты	Вулкан Ключевской, Прорыв Пийпа				
	37	35	49	150	268
NH ₃	—	5,68	0,00	0,00	—
CaO	11,10	13,05	8,17	6,46	31,78
MgO	9,75	7,69	4,29	6,56	13,93
K ₂ O	1,08	1,09	0,59	0,59	0,74
Na ₂ O	3,68	6,07	3,18	4,20	9,08
Al ₂ O ₃	24,48	13,57	23,15	19,78	6,81
FeO	—	0,36	0,10	0,24	0,00
Fe ₂ O ₃	3,32	5,06	4,26	1,54	0,52
TiO ₂	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	1,16	0,70	0,70	—
SO ₃	1,56	0,00	0,30	0,00	0,56
F	45,54	42,61	56,34	46,20	37,78
Cl	2,03	10,40	0,49	8,59	11,69
H ₂ O	17,13	10,35	15,90	21,11	5,03
As	—	—	—	—	—
Σ	119,57	118,77	118,20	115,99	117,92
Нерастворимый остаток	15,20	0,85	0,79	0,07	3,50
F = O ₂	19,17	17,89	23,65	19,40	15,87
Cl = O ₂	0,40	2,28	—	1,89	2,57
Σ	100,00	98,60	94,55	94,39	99,48
Na ₂ O/K ₂ O	3,41	5,56	5,38	7,11	12,27
CaO/MgO	1,13	1,69	1,90	0,98	2,11
Fe ₂ O ₃ + FeO/Al ₂ O ₃	0,13	0,39	0,18	0,08	0,07

Примечание. Обр. 72а — аналитик Г.Ф. Некрасова

наковыми методами проведения анализа. В нашем случае мы пользовались платиновыми тиглями, а В.И. Степанов и В.А. Молева указывают, что анализ ральстонитов проводился в стеклянных тиглях. Поэтому на кривых нагревания проявились дополнительные эффекты, как результат реакций фтора со стеклом.

Флюорит CaF₂ часто встречается в возгонах на эксплозивных воронках шлаковых конусов Ключевского вулкана. Мономинеральных скоплений не образует. Микроскопически в возгонах фторидов флюорит выделяется более высоким двупреломлением (N = 1,43) и прямоугольной формой зерен. Зерна непрозрачные, темно-бурого цвета. Рентгенометрическое изучение возгонов с флюоритом показало, что в ас-

в HCl 1:50 при сильном нагревании)

Вулкан Ключевской, Прорыв Пийпа			Вулкан Безымянный, Купол Новый		
295	409	511а	50	72а	302
—	—	—	—	—	—
6,44	15,60	10,91	11,21	9,65	12,79
5,77	12,49	44,80	7,82	2,63	2,95
0,50	0,67	0,00	1,57	1,07	0,36
5,00	7,15	0,73	5,22	7,20	1,62
19,21	31,80	4,62	23,23	19,10	13,91
0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00
1,13	4,48	3,62	1,28	12,82	1,56
—	—	0,00	0,00	0,41	0,00
—	—	0,20	—	—	—
0,00	3,20	0,00	1,44	33,52	38,64
48,00	28,68	48,63	52,80	10,77	12,07
0,42	4,59	0,00	—	—	—
—	6,50	2,76	14,00	2,66	20,20
—	—	—	—	0,47	—
86,47	115,16	117,03	118,57	100,93	104,10
—	26,48	1,75	19,70	4,37	1,58
20,16	12,07	20,46	22,22	4,53	5,08
0,09	—	—	—	—	—
66,31	102,07	96,77	96,35	96,40	99,02
100,0	10,67	—	3,32	6,72	4,50
1,12	1,24	0,24	1,43	3,66	4,33
0,05	0,14	0,74	0,05	0,70	0,11

социации с ним находятся: галит, кристобалит, зльпасолит (табл. 19, 20).

Криптогалит (NH₄)₂SiF₆ был обнаружен нами в возгонах нашатыря на лавовых потоках Прорыва Пийпа. Обычно он находился в основании корочек и друз нашатыря. При растворении последних в воде на месте оставались мелкие зерна овальной или призматической формы. Зерна бесцветные, изотропные с N = 1,366—1,369. По данным оптических исследований, это криптогалит. Химическим анализом во всех образцах нашатыря было определено от 0,2 до 5% фтора (см. табл. 8). Рентгенометрическое исследование также подтвердило его присутствие (см. табл. 12).

Таблица 17

Межплоскостные расстояния галльстонита

4		150		50		37	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
10	5,68	10	5,81	10	5,66	10	5,75
—	—	—	—	4	4,03	—	—
—	—	—	—	4	3,89	1	3,93
—	—	—	—	4	3,50	—	—
—	—	—	—	6	3,13	—	—
9	3,00	8	3,03	6	2,98	7	3,00
8	2,86	7	2,90	6	2,85	5	2,87
1	2,45	1,5	2,50	—	—	—	—
—	—	—	—	3	2,35	—	—
4	2,27	4	2,29	2	2,21	2	2,28
—	—	—	—	—	—	1	2,17
4	2,01	4	2,05	3	2,02	2	2,03
—	—	7	1,925	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3	1,91
7ш	1,897	—	—	3	1,896	—	—
—	—	7	1,764	—	—	—	—
1	1,745	—	—	4	1,747	3	1,75
—	—	1,5	1,690	—	—	—	—
2	1,677	—	—	—	—	1	1,676
2	1,572	1,5	1,578	—	—	1	1,565
5ш	1,498	4	1,503	—	—	1	1,495
1	1,433	1	1,439	—	—	—	—
—	—	3	1,398	—	—	—	—
1	1,387	—	—	—	—	1	1,385
5	1,290	3	1,299	—	—	1	1,289
1	1,241	1	1,246	—	—	—	—
4	1,170	1,5	1,175	—	—	—	—
—	—	1	1,146	—	—	—	—
3	1,138	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1,114	—	—	—	—
2	1,109	—	—	—	—	—	—
1	1,083	1	1,092	—	—	—	—
2	1,057	1	1,062	—	—	—	—
2	1,041	1	1,045	—	—	—	—
1	1,013	1	1,017	—	—	—	—
1	0,997	1	1,00	—	—	—	—
—	—	1,5	0,960	—	—	—	—
—	—	1	0,869	—	—	—	—
—	—	1	0,842	—	—	—	—
—	—	1	0,828	—	—	—	—
—	—	1	0,819	—	—	—	—

Примечание. 4 — Камчатка, колл. С.И. Набоко, неотфильтрованное Fe-излучение; $2R = 57,3$ мм; $d = 0,6$ мм; индицировано В.И. Степановым (Степанов, Молева, 1962); 150 — возгон с поверхности лавового потока Прорыва Пийпа, t в точке отбора 100°C , Си-излучение, камера РКД, $2R = 53,7$, аналитик Р.А. Александрова (ИМГРЗ); 37 — возгон с поверхности шлакового конуса Прорыва Пийпа, t в точке отбора $\approx 60^{\circ}\text{C}$, Fe-излучение, дифрактометр УРС-60, аналитик Васильченко В.В.; 50 — возгон, купол Новый, аналитик Васильченко В.В.

Таблица 18

Химические анализы ралстонитов (пересчитанные на 100% без флюорита, хлоридов железа)

Компоненты	Номер образца					
	37	49	150	50	6	8
MgO	12,38	5,19	8,00	9,54	5,98	7,36
K ₂ O	1,37	0,70	0,72	1,91	0,36	сл.
Na ₂ O	4,67	3,85	5,12	6,37	4,50	5,66
Al ₂ O ₃	31,08	28,00	24,13	28,34	44,86	45,34
F	48,26	60,26	51,50	55,14	39,36	40,48
H ₂ O	21,75	19,24	25,75	17,10	20,50	18,61
Σ	119,50	117,24	115,22	118,30	117,00	117,45
O = F ₂	-20,30	-20,96	-21,68	-23,21	-16,57	-17,04
Сумма	99,2	96,28	93,54	95,09	100,43	100,41
Показатель преломления	1,386	1,389	1,392	—	1,424	1,420

Примечание. 6 — Верхние Кайраты, Центральный Казахстан; 8 — Ивиггут, Гренландия (Степанов, Молева, 1962).

Таблица 19

Межплоскостные расстояния у образцов возгонов с флюоритом, Прорыв Пийла

268		152		Флюорит (Михеев, 1957)		Галит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
8	3,13	9	3,14	7	3,148	—	—
1	2,92	—	—	—	—	—	—
2	2,79	—	—	—	—	9	2,81
2	2,22	6	2,22	—	—	—	—
2	1,985	1	1,982	—	—	10	1,99
10	1,926	10	1,982	10	1,982	—	—
1	1,700	2	1,705	—	—	1	1,697
7	1,644	8	1,644	7	1,644	—	—
—	—	—	—	—	—	6	1,625
—	—	2	1,380	—	—	—	—
5	1,363	4	1,362	4	1,363	—	—
5	1,251	3	1,250	5	1,251	10	1,259
1	1,152	—	—	—	—	10	1,149
9	1,113	8	1,114	7	1,113	—	—
5	1,050	5	1,050	5	1,049	6	0,995

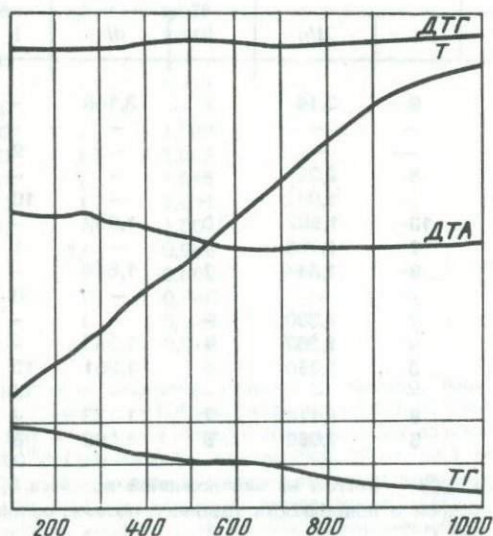
Примечание. 268 — возгон из взрывной воронки 8, t в точке отбора t = 250°C; 152 — возгон с поверхности лавового потока, основание возгона 150, t в точке отбора ≈ 100°C.

Таблица 20

Межплоскостные расстояния обр. 260

260		Флюорит (Михеев, 1957)		Кристаллит (Михеев, 1957)		Эльпасолит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
2	4,66	—	—	—	—	1	4,65
2	3,36	—	—	6	3,34	—	—
7	3,15	7	3,15	3	3,149	—	—
3	2,87	—	—	3	2,85	10	2,86
8	2,46	—	—	9	2,49	—	—
6	2,03	—	—	4	2,03	10	2,02
10	1,930	10	1,930	4	1,93	—	—
6	1,652	9	1,65	—	—	4	1,65
3	1,563	—	—	—	—	2	1,55
10	1,432	—	—	8	1,434	6	1,428
3	1,370	8	1,370	6	1,373	0,5	1,367
1	1,285	—	—	5	1,282	—	—
2	1,255	8	1,256	2	1,252	—	—
1	1,234	—	—	3	1,239	—	—
1	1,215	—	—	—	—	2	1,22
2	1,172	—	—	—	—	1	1,168
6	1,117	10	1,117	4	1,113	—	—
3	1,082	—	—	3	1,082	3	1,080
5	1,052	8	1,050	3	1,047	0,5	1,053

Примечание. Возгон с поверхности шлакового конуса Прорыва Пийпа, t° поверхности в точке отбора возгона 250° С



Р и с. 34. Дифференциальные кривые нагрева селлаита

Таблица 21

Межплоскостные расстояния у селлаита

511a		Селлаит (Минералы, т. II, вып. 1)		Флюорит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n
7	5,72	—	—	—	—
10	3,247	10	3,26	—	—
4	3,150	—	—	7	3,16
5	2,999	—	—	—	—
4	2,869	3	2,81	—	—
5	2,544	7	2,55	—	—
2	2,281	—	—	—	—
10	2,222	10	2,22	—	—
5	2,068	9	2,07	—	—
2	2,030	—	—	—	—
2	1,926	—	—	10	1,93
2	1,915	—	—	—	—
2	1,758	—	—	—	—
10	1,708	10	1,707	—	—
5	1,636	9	1,635	9	1,65
4	1,572	—	—	—	—
3	1,523	9	1,519	—	—
1	1,501	—	—	—	—
1	1,462	5	1,462	—	—
1	1,438	3	1,441	—	—
5	1,376	10	1,375	8	1,37
1	1,319	6	1,317	—	—
1	1,296	2	1,282	—	—
1	1,226	7	1,227	—	—

Примечание. Режим съемки; Со-излучение 15 kv, 6 ma, 2 мин; дифрактометр УРС-50; аналитик В.А. Шитов (ВСЕГЕИ)

Селлаит MgF_2 в возгонах встречается редко; определен нами впервые на Прорыве Пийпа летом 1971 г., спустя пять лет с момента его образования. Агрегаты возгонов с селлаитом обнаружены в развале сильно загипсованного материала в восьмой взрывной воронке. Они представлены влажными желвачками полусферической формы, радиальнолучистого строения, белоснежного цвета, по краям переходящего в серый, оранжевый или бурый. Внешняя сторона полусфер покрыта пленкой окислов железа (менее 1 мм). В основании многих полусфер, на контакте их с субстратом расположен тонкий (0,5–1 мм) пропласток ярко-зеленого цвета, вероятно, органического происхождения.

Вода в них находится в свободном состоянии и легко удаляется. Образец, оставленный на воздухе, за сутки потерял 35,5% воды. Теряя воду, образец становится хрупким, сохраняя радиально-лучистое строение агрегатов. В воде возгон не растворяется, даже при нагревании, но легко растворяется в разбавленной HCl , труднее в H_2SO_4 и HNO_3 .

Таблица 22

Химический анализ возгона 72 а

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества x 1000			
		Всего	Гематит	Ангидрит	Тенардит
CaO	9,65	172	—	172	—
MgO	2,63	64	—	—	—
K ₂ O	1,07	11	—	—	—
Na ₂ O	7,20	116	—	—	116
Al ₂ O ₃	19,10	186	—	—	—
FeO	0,41	5	—	—	—
Fe ₂ O ₃	12,82	81	81	—	—
TiO ₂	0,41	5	—	—	—
SO ₃	33,52	419	—	172	116
F	10,77	570	—	—	—
H ₂ O	2,66	144	—	—	—
As ₂ O ₃	0,57	—	—	—	—
Σ	100,93	1773			
O = F ₂	4,53	100%	4,5	19,5	13,13
Σ	96,40				

Таблица 22 (окончание)

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества x 1000			
		Сульфат магния	Алуноген	Фторид алюминия	Al ₂ O ₃
CaO	9,65	—	—	—	—
MgO	2,63	64	—	—	—
K ₂ O	1,07	—	—	—	—
Na ₂ O	7,20	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	19,10	—	32	94	60
FeO	0,41	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	12,82	—	—	—	—
TiO ₂	0,41	—	—	—	—
SO ₃	33,52	64	49	—	—
F	10,77	—	—	570	—
H ₂ O	2,66	—	128	—	—
As ₂ O ₃	0,57	—	—	—	—
Σ	100,93				
O = F ₂	4,53	7,24	11,78	37,5	3,38
Σ	96,40				

Примечание. Место отбора возгона — устье раскаленной трещины (>700°C), купол Новый

Межплоскостные расстояния, обр. 72а

l	d/n	l	d/n	l	d/n
1	4,38	2	2,07 (O- ·)	8	1,449 (+)
1	4,24	2	2,01 (+O)	2	1,394 (O)
2	4,00 (+)	1	1,93 (O)	1	1,365 (O-)
3	3,79 (O-)	1	1,88	1	1,344 (+)
10	3,49 (O ·)	8	1,859 (+O-)	3	1,320 (O-)
1	3,29	5	1,830 (+)	3	1,305 (+O-)
5	3,10 (O-)	6	1,764 (·)	5	1,277 (O-)
3	3,00 (+)	4	1,741 (O)	4	1,258 (+-)
7	2,81 (O-)	9	1,688 (+)	1	1,242
8	2,68 (+-)	6	1,642 (O)	5	1,215 (+O-)
7	2,50 (+ ·)	2	1,598 (+- ·)	8	1,165 (+O)
1	2,42 (+O)	2	1,582 (O ·)	9	1,106 (+)
7	2,31 (O-)	1	1,564 (O ·)	3	1,093 (-)
9	2,19 (+O-)	1	1,539 (-)	3	1,078 (-)
2	2,16	1	1,500 (-)	4	1,058 (+-)
2	2,11 (·)	9	1,482 (+O)	6	1,043 (-)

Примечание. (+) — линии гематита (Михеев, 1957); (O) — линии ангидрита (Михеев, 1957); (-) — линии тенардита (Михеев, 1957); (·) — линии AlF_3 (ASTM) (идентификация проведена автором)

При оптическом изучении возгона было обнаружено его тонкозернистое строение. Двупреломление низкое, порядка 0,005. Показатель преломления замерен средний, для белых разновидностей $1,389 \pm 0,006$, для окрашенных — $1,395 \pm 0,006$. Судя по этим замерам, возгон представляет собой селлаит. Из пересчета химического анализа (см. табл. 16, обр. 511а) на минеральный состав следует, что возгон представлен механической смесью селлаита и флюорита (в отношении 7:1). По данным рентгенометрического изучения (табл. 21), в образце линии селлаита соответствуют стандарту, присутствуют все основные линии флюорита, но они слабо выражены. Селлаит — термоинертный минерал, на кривой нагревания (рис. 34) нет термических эффектов, т.е. в данном интервале температур (от 20 до 1000°C) в селлаите не происходит каких-либо превращений. Селлаит в возгонах вулканов Камчатки был впервые встречен автором совместно с Л.П. Вергасовой. Аналогичные возгоны под названием замбонинит (Набоко, 1959) описала Ф.С. Староби (Starobi, 1929). Минеральные образования в виде узелков величиной с орех, найденные на лаве Этны в 1869 г. и содержащие внутри себя радиально-волоконистое вещество, она и считала новым минералом — замбонинитом. Удельный вес минерала — 2,98–3,00; $N = 1,405\text{--}1,411$. Минерал бесцветный, слабодвупреломляющий, погасание параллельно вытянутости. Впоследствии А. Феррари и Р. Курти (Ferrari, Curti, 1933) доказали, что это не однородный минерал, а механическая смесь флюорита и селлаита. Оптические исследования подтвердили, что это смесь пластинчато-волоконистого, анизотропного минерала с преломлением, более или менее сов-

падающим с таковым у селлаита, с зернистым минералом, включенным в первый.

Условия, приводящие к образованию селлаита в природе, не выяснены (Чухров, 1960). В нашем случае, возможно, образованию его скопленений способствовали микроорганизмы.

Фторид алюминия AlF_3 (?) отдельных минеральных скопленений не образует. В ряде образцов высокотемпературных сульфатов химическим анализом было обнаружено большое количество фтора. После пересчета химического анализа (табл. 22) одного из таких возгонов на минеральный состав, в соответствии с данными рентгенометрического анализа, мы посчитали возможным предположить, что оставшийся алюминий связан со фтором. На рентгенограмме (табл. 23) мы идентифицировали линии, характерные для искусственного соединения AlF_3 (данные ASTM). Описание его как отдельного минерала в литературе нами не встречено.

Сульфаты

На всех рассматриваемых вулканах минералы группы сульфатов встречаются в возгонах наиболее часто. Как уже говорилось выше, даже при небольшом количестве соединений серы в фумарольном газе образующиеся возгоны по своему составу будут сульфатами. В зависимости от условий осаждения мы разделяем сульфаты на высокотемпературные, образующиеся при температуре фумарольных газов $\geq 300^\circ C$ и низкотемпературные, когда температура фумарольных газов $< 300^\circ C$.

Высокотемпературные сульфаты обычно имеют сложный состав. Минералогически представлены тенардитом, ангидритом, афтиталитом, миллозевичитом, сульфатом алюминия в парагенезисе с кристобалитом, гематитом, фторидом алюминия. Агрегатная форма возгонов-сульфатов представлена пенистыми образованиями шарообразной или сталактитоподобной формы (см. рис. 17), пронизанными множеством пор (см. рис. 15).

При выходе фумарольных газов на дневную поверхность резко изменяются их физико-химические параметры и часть газов сублимируется в возгоны. Раскристаллизация возгонов происходит очень быстро и сопровождается бурными химическими реакциями как в фумарольном газе, так и между газом и возгонами. Вследствие этого, вероятно, и образуется пеноподобная текстура возгонов. Почти все высокотемпературные возгоны сложного минерального состава имеют скрытокристаллическую форму кристаллов. Микроскопически зерна угловатые, бесформенные с массой микровключений (рис. 35, 36, см. прилож. табл. XI и XII в конце книги), что делает практически невозможной их оптическую диагностику. Рентгенограммы, полученные для многих высокотемпературных сульфатов, настолько сложны, что трудно поддаются полной идентификации, в некоторых случаях она только частичная (табл. 24, 25). Макрокомпонентный состав возгонов представлен кальцием, магнием, натрием, калием, железом и алюминием. Отношения их между собой изменяются в широких пределах и не подчиняются какой-либо закономерности (табл. 26). После пересчета химических анализов сульфатов на минераль-

Таблица 24

Межплоскостные расстояния у высокотемпературных возгонов-сульфатов

72		310 а		72		310 а	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
—	—	2	7,73	—	—	1	1,937 (—)
1	7,23 (x)	—	—	2	1,917 (x)	—	—
1	6,79	—	—	2	1,870 (+Ox)	1	1,875 (O+x—)
1	6,19	—	—	—	—	5	1,819 (x)
2	5,87	—	—	—	—	7	1,785
2	5,42	1	5,44	—	—	3	1,765 (x)
1	5,05	—	—	3	1,70 (x)	—	—
—	—	1	4,85	2	1,640 (O—)	—	—
—	—	1	4,69	1	1,602 (—)	2	1,603 (—)
4	4,35 (x)	—	—	1	1,542 (+)	—	—
7	4,24 (O)	—	—	1	1,510	1	1,514
5	3,95 (x)	1	3,97 (x)	—	—	3	1,482 (—)
3	3,73	—	—	—	—	2	1,44
8	3,64 (x)	—	—	—	—	1	1,41 (O—)
10	3,51 (O—)	9	3,57 (O—)	—	—	4	1,36 (—)
7	3,37 (+x)	—	—	—	—	2	1,34
1	3,29	—	—	—	—	2	1,26
2	3,15 (+—)	5	3,13 (+—)	—	—	2	1,12
3	3,05 (x)	2	3,02 (x)	—	—	1	1,11
1	2,94 (O)	3	2,92 (O)	—	—	2	1,07
1	2,72 (+x)	2	2,77 (+x)	—	—	3	1,02 (—)
3	2,6 (O+x)	9	2,64 (O+x)	—	—	3	1,01
1	2,53	1	2,57	—	—	—	—
2	2,47 (x—)	—	—	—	—	—	—
6	2,34 (O+x)	5	2,35 (O+x—)	—	—	—	—
2	2,24 (+—)	2	2,26 (+—)	—	—	—	—
3	2,20 (Ox—)	2	2,19 (Ox—)	—	—	—	—
3	2,12	—	—	—	—	—	—
4	2,06 (O+x—)	2	2,03 (O+x—)	—	—	—	—

Примечание. Идентификация проведена автором: (O) — линии миллозивечита, (+) — линии тенардита, (x) — линии алуногена, (—) — линии ангидрита (Михеев, 1957).

ный состав по данным рентгенометрических и оптических исследований иногда остается в избытке большое количество сульфатной серы. Водная вытяжка из возгонов имеет $\text{pH} \geq 1$. Последние два обстоятельства указывают на то, что возгоны пропитаны серной кислотой. Спектрально в них определено: Ni, Co, V, Cr, Mo, Zr, Cu, Pb, Ag, Bi, As, Zn, Cd, Sn, Ga, Tl, Sc, причем количества V, Mo, W, Cu, Pb, Ag, Zn, Tl превышают содержания элементов в изверженных породах в десятки и сотни раз.

Тенардит Na_2SO_4 не образует мономинеральных скоплений, а находится в парагенезисе с галитом и как примесь — во всех образцах высокотемпературных сульфатов. В иммерсии, в проходящем свете, зерна тенардита бесцветные, форма их чаще неправильная, реже четырехуголь-

Таблица 25

Межплоскостные расстояния у высокотемпературного сульфатного возгона

204		204	
l	d/n	l	d/n
2	8,897	3	2,335
2	7,183	1	2,249
—	—	3	2,15
6	5,443	10	2,06
6	4,210	2	1,880
7	3,492	2	1,75
8	3,332	2	1,70
4	2,990	5	1,59
8	2,798	5	1,556
10	2,508	1	1,381
		1	1,335

ная. Цвета интерференции серые, белые, желтые, погасание волнистое. $N_g = 1,484$; $N_p = 1,471$. При парагенезисе тенардита с галитом отдельные зерна тенардита выделялись крайне редко. Цвет зерен темно-бурый, цвета интерференции серые, погасание волнистое из-за мозаичной структуры. Показатель преломления замерить трудно. У отдельных зерен он равен 1,477.

Химический анализ тенардита в смеси с галитом приведен в табл. 27. На рентгенограммах образцов возгонов 283 и 60 линии галита и тенардита идентифицированы. Предыдущие исследователи часто определяли тенардит в возгонах камчатских вулканов (Набоко, 1959).

Ангидрит CaSO_4 — минерал, широко распространенный в высокотемпературных возгонах. Обычно он образует мономинеральные агрегаты, но в некоторых случаях, в фумаролах с температурой до 250°C , встречается в ассоциации с опалом, а при более высоких температурах (500°C) — с тенардитом, сульфатом алюминия. В таких случаях ангидрит трудно диагностируется.

Агрегаты ангидрита часто в виде радиально лучистых звездочек белого или светло-розового цвета покрывают поверхность обломков пород у высокотемпературных трещин. На дневной поверхности ангидрит образует скопления сыпучих, рыхлых, мелкокристаллических зерен бледно-коричневого цвета призматической, иногда веерообразной или тонковолокнистой формы (рис. 37, см. прилож. табл. XII в конце книги). Ангидрит хорошо диагностируется оптическими методами, он бесцветен, редко окрашен в светло-коричневый цвет, имеет волнистое погасание. Большинство зерен имеет $N_p \geq 1,570$, $N_g \geq 1,614$. Химический состав мономинеральных агрегатов ангидрита в весовых процентах (обр. 282): $\text{CaO} - 39,19$; $\text{MgO} - 5,02$; $\text{SO}_3 - 54,43$; $\text{H}_2\text{O} - 0,62\%$. На рентгенограммах основные линии ангидрита: 3,461 (10); 2,83 (3); 2,318 (5); 2,209

(4); 1,867 (5); 1,743 (8); 1,647 (7); 1,573 (5). Ангидрит термоинертный минерал. Термограммы вулканического ангидрита ничем не отличаются от приводимых стандартов (Иванова и др., 1974).

Афтиталит (глазерит) $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ редко встречаемый в вулканических возгонах минерал. Нами он обнаружен лишь в одном случае на вершине купола Нового (вулкан Безымянный), на поверхности высокотемпературной трещины ($\geq 700^\circ\text{C}$) в виде пластинчатых наростов медово-желтого цвета. До отбора возгон был пластичным, после отбора и охлаждения он изменил окраску — стал нежно-голубым и из пластичного — хрупким. Пластинки возгона имели причудливую дендритную форму (рис. 38), характерную для возгонов, образующихся из газовых струй. В иммерсии — бесцветные или желтовато-зеленые зерна таблитчатой, шестиугольной формы, переполненные микроскопическими включениями (рис. 38, см. прилож. табл. XIII в конце книги); $\text{Ng} = 1,501\text{--}1,498$, $\text{Np} = 1,488$. Химический состав возгона (табл. 28) соответствует формуле минерала $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Отношение Na/K в возгоне равно 2:1, а в лаве — 4:1 (в атомных количествах). Химический состав афтиталита зависит от преобладания натрия или калия в исходной магме. На вулкане Везувий, где развиты калиевые лавы, в афтиталите преобладает калий; на вулканах Килауза, Безымянном, Шивелуче и Ключевском, сложенных натровыми лавами, в афтиталите преобладает натрий (табл. 29). Эта закономерность была показана в работе Г. Вашингтона и Н. Мервина (Washington, Merwin, 1921). Реферат работы приведен в работе Б.И. Пийпа (Пийп, 1956, стр. 283). Авторы описали афтиталит вулкана Килауза, отобранный Джаггаром со стенок трещины с температурой $> 800^\circ\text{C}$. По представлениям авторов афтиталит является изоморфной смесью двух минералов: Na_2SO_4 — тенардита и K_2SO_4 — арканита. Смешимости в вулканических условиях способствует образование при высоких температурах (200°C для тенардита и 600° для арканита) гексагональных модификаций для этих сульфатов, ромбических в обычных условиях. Рентгенограммы афтиталита приведены в табл. 30. Основные линии нашего минерала и афтиталита с Везувия совпали, но, так как последний существенно калиевый, межплоскостные расстояния их не всегда идентичны.

Афтиталит — минерал, редко встречаемый в возгонах. Б.И. Пийп (1956) и С.И. Набоко (1959), изучавшие вулканические экспансии, отмечали единичные находки афтиталита в возгонах Ключевского вулкана (эксплозивная воронка, Юбилейный прорыв) и вулкана Шивелуч. Вероятно, для его обособления необходимо наличие многих факторов, а главное — равных количеств натрия и калия в фумарольных газах.

Миллозевичит $(\text{Fe}, \text{Al})_2[\text{SO}_4]_3$ — определен нами в высокотемпературных возгонах-сульфатах на куполе Новый и Прорыве Пийпа. Возгон (обр. 305), содержащий 32% миллозевичита в ассоциации с кристобалитом, тенардитом и алуногеном, был собран на стенках трещины, из которой выделялся фумарольный газ с температурой $\geq 500^\circ\text{C}$. Фумарола была расположена на новой экструзии Чинь-Чинь. По внешнему виду возгоны — это небольшие сталактитоподобные образования, свисающие со стенок трещины — цвет их светло-серый с фиолетовым оттенком; внутри возгоны пористы, а сверху покрыты тонкой сплошной корочкой. Возгон

Таблица 26

Химический состав высокотемпературных сульфатов (на 100% без нерастворимого

Компоненты	Вулкан Ключевской, Прорыв Пийпа			
	№ образца			
	185	204	426	249
CaO	0,63	0,64	12,91	11,49
MgO	4,59	9,09	2,92	7,69
MnO	—	2,41	—	—
K ₂ O	2,47	2,39	0,83	3,70
Na ₂ O	19,97	4,35	3,41	13,68
Al ₂ O ₃	0,00	1,81	4,63	3,75
FeO	17,57	0,00	0,00	0,25
Fe ₂ O ₃	5,55	14,94	2,47	3,89
TiO ₂	—	—	—	—
SO ₃	39,30	51,25	45,40	20,08
F	0,00	0,07	1,28	41,56
Cl	0,00	0,00	0,78	0,00
H ₂ O	9,92	13,05	25,93	9,03
As	—	—	—	—
Сумма	100,00	100,00	100,56	114,11
F = O ₂	—	—	0,48	17,25
Cl = O ₂	—	—	0,15	—
Сумма	100,00	100,00	99,93	96,76
Нерастворимый остаток	9,80	12,40	4,80	10,10
Na ₂ O/K ₂ O	8,08	1,82	4,10	3,69
CaO/MgO	0,13	0,07	4,42	1,49
Fe ₂ O ₃ + FeO/Al ₂ O ₃	—	8,25	0,53	1,04

Примечание. 185, 204 — аналитик С.Ф. Попова; 72 — аналитик Г.Ф. Некрасова

частично растворялся в горячей воде (рН раствора ≈ 1) и хорошо — в горячей соляной кислоте (HCl 1:1).

Замерить показатели преломления миллозевичита, а также и других минералов, составляющих возгон, в иммерсии не представилось возможным из-за отсутствия хорошо выраженных кристаллов. Микроскопически это масса зерен неправильной формы темно-бурого цвета. В скрещенных николях видно мозаичное строение зерен. Химический состав возгона представлен сульфатами железа и алюминия (табл. 31). После расчета химического анализа на минералы (на основании рентгенометрического анализа (табл. 32)) осталось большое количество свободного сульфата. После пересчета его на серную кислоту получилось 24,5% H₂SO₄ от общего минерального состава.

остатка, растворение в HCl 1:50)

	Вулкан Безымянный, Купол Новый						
	№ образца						
	72	310	310а	313	320	528	302
	1,49	10,25	2,09	4,40	10,36	5,38	12,83
	2,03	4,59	1,84	2,65	2,06	0,00	2,96
	0,03	0,07	0,04	0,05	0,03	—	—
	2,60	2,50	8,17	2,13	1,30	3,97	0,36
	4,78	9,28	8,92	5,00	2,42	4,96	1,63
	13,43	21,96	11,80	13,81	9,25	23,85	13,96
	0,41	2,29	0,24	0,13	0,00	0,00	0,00
	4,59	8,28	3,24	5,37	4,69	12,23	1,58
	0,76	0,33	0,21	0,50	0,49	—	—
	50,45	29,71	48,05	47,29	43,67	35,95	38,79
	0,77	0,37	0,02	0,05	0,04	0,00	12,11
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	18,70	10,37	14,13	17,56	25,67	15,32	20,28
	0,48	—	1,03	0,80	—	—	—
	100,12	100,00	100,00	99,75	99,97	101,66	104,50
	—	0,07	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	100,12	99,93	100,00	99,75	99,98	101,66	99,94
	3,10	48,40	3,76	18,75	19,62	0,41	1,48
	1,83	3,71	1,09	2,34	1,86	1,24	4,62
	0,73	2,23	1,18	1,66	5,02	—	4,33
	0,37	0,48	0,29	0,40	0,50	0,51	0,11

Сульфат алюминия Al₂(SO₄)₃ · nH₂O (n = 4–12) находится в преобладающих количествах (30–60% от минерального состава) во всех высокотемпературных возгонах сульфатов, наряду с миллозевичитом, тенардитом, ангидритом. Как и миллозевичит он оптически не определяем, присутствие его выводится на основании расчета химических анализов (см. табл. 26 и рентгенограмму; см. табл. 24).

Низкотемпературные сульфаты, за исключением гипса, редко образуют мономинеральные соединения и в основном представлены водными сульфатами, которые всегда образуются в районе низкотемпературных (60–150°C) fumarольных площадок, расположенных на дне и в боковых стенках кратеров, взрывных воронок, на склонах взрывных куполов, на агломератовых потоках. На лавовых потоках ба-

Таблица 27

Химический анализ смеси тенардита и галита, вес. %

Компоненты	283	60
Al_2O_3	0,06	1,17
Fe_2O_3	0,00	0,20
FeO	0,00	0,00
MnO	—	1,77
MgO	0,32	3,51
CaO	4,70	0,33
Na_2O	37,30	31,95
K_2O	1,56	0,06
SO_3	46,63	45,98
F	0,00	0,62
Cl	12,90	8,43
H_2O	0,20	5,05
Нерастворимый остаток	0,00	2,24
Сумма	103,72	101,56
$C = F_2$	—	-0,26
$O = Cl_2$	-2,84	-1,84
Сумма	100,88	99,68
Минеральный состав, %:		
Галит	19,3	20,0
Тенардит	59,4	45,0

Примечание. 283 — Прорыв Пийла, взрывчатая воронка, t° фумарольн. газов $> 500^\circ C$; 60 — СВ склон купола Нового, t° фумарольн. газов $> 500^\circ C$.

зальтового и андезито-базальтового состава мы не обнаруживали отложений водных сульфатов. В отложении низкотемпературных сульфатов на фумарольных площадках наблюдалась следующая зональность — на глубине 5—15 см образовывались гипс и сера, а на дневной поверхности кристаллизовался алуноген в смеси с эпсомитом, астраханитом, галотрихитом и другими минералами. Микрокомпонентный состав возгонов представлен петрогенными компонентами, отношения которых изменяются в широких пределах без каких-либо закономерностей (табл. 33). Макроскопическое исследование низкотемпературных сульфатов проводилось нами по методу, предложенному В.А. Вахромеевой (1954). Ведущим методом при диагностике низкотемпературных сульфатов был рентгенометрический метод. Из-за полиминерального состава возгонов применение дифференциального термического анализа оказалось неэффективным.

Таблица 28

Химический анализ афтиталита, обр. 308

Компоненты	Весовые %	Атомное количество x 1000	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
Si	0,00	—	—	—
Al	0,31	12	—	—
Fe (II)	0,44	8	—	—
Mn	—	—	—	—
Mg	0,49	20	—	—
Ca	3,75	94	—	—
Na	17,76	773	773	—
K	15,11	387	—	387
H ₂ O	2,68	149	—	—
SO ₄	57,59	599	387	194
F	0,00	0,00	—	—
Cl	0,00	0,00	—	—
Pb	1,00	5	—	—
Cu	0,10	2	—	—
Zn	0,20	3	—	—
Σ	99,43	2053	1160	581

Формула: 2Na₂SO₄ · K₂SO₄

Примечание. Pb, Cu, Zn определены количественным спектральным анализом

Таблица 29

Химический анализ афтиталита (Дэна Дж. и др., 1953)

Компоненты	Вулкан Килауэа (Гавайи)		Везувий, 1870 г.		Везувий	
	%	Атомное количество x 1000	%	Атомное количество x 1000	%	Атомное количество x 1000
Na	16,89	735	8,61	374	7,16	312
K	19,68	503	31,85	815	30,56	783
SO ₄	61,79	643	58,25	606	57,45	592
Прочие	1,64	—	1,29	—	4,83	—
Σ	100,00	—	100,00	—	100,00	—
Формула:	1,5Na ₂ SO ₄ · K ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄ · 2,5K ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄ · 2K ₂ SO ₄	
N:	Ng = 1,492	Np = 1,487		Ng = 1,501 — 1,499		Np = 1,493 — 1,487

Таблица 30

Межплоскостные расстояния у афтиталита

308		Афтиталит (Михеев, 1957)		308		Афтиталит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
—	—	4	7,20	—	—	—	—
—	—	2	5,00	—	—	—	—
3	3,97	6	4,07	2	1,607	—	—
—	—	2	3,47	—	—	4	1,578
—	—	6	3,18	—	—	4	1,54
5	2,86	10	2,90	3	1,499	—	—
10	2,78	2	2,73	—	—	2	1,472
2	2,62	—	—	—	—	5	1,420
1	2,36	2	2,46	4	1,394	—	—
1	2,28	—	—	—	—	4	1,363
—	—	2	2,16	—	—	2	1,308
9	1,992	—	—	—	—	4	1,285
2	1,854	4	1,84	2	1,275	—	—
—	—	4	1,77	4	1,256	—	—
1	1,672	—	—	2	1,233	—	—
—	—	6	1,65	—	—	—	—
2	1,624	—	—	—	—	—	—

Таблица 31

Химический анализ обр. 305 (без нерастворимого остатка и $\text{SiO}_2 = 7,75\%$)

Компоненты	Весовые %	Атомное количество x 1000	Миллозевичит	Тенардит	Алуноген	Остаток SO_4
Al	5,66	210	123	—	87	—
Fe (III)	6,86	123	123	—	—	—
Fe (II)	0,28	5	—	—	—	—
Mg	0,00	0,00	—	—	—	—
Ca	0,78	19	—	—	—	—
Na	1,61	70	—	70	—	—
K	0,56	15	—	—	—	—
H_2O	10,87	604	—	—	352	233
SO_4	73,59	766	369	35	129	233
As	сл.	—	—	—	—	—
Σ	100,21	1812	615	105	568	466
Минеральный состав, %		100,0	32,16	5,5	29,7	24,40

Т а б л и ц а 32

Межплоскостные расстояния, обр. 305

305		Миллозевицит (Михеев, 1957)		Тенардит (Михеев, 1957)		Кристаллит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
—	—	—	—	8	4,62	—	—
3	4,43	—	—	—	—	—	—
6	4,21	5	4,23	—	—	—	—
7	4,00	—	—	—	—	10	4,03
—	—	—	—	4	3,84	—	—
9	3,64	—	—	—	—	—	—
10	3,47	10	3,50	4	3,45	—	—
2	3,24	—	—	—	—	—	—
3	3,13	—	—	8	3,10	6	3,13
1	2,98	8	2,92	—	—	—	—
3	2,82	—	—	10	2,82	7	2,83
1	2,69	9	2,65	6	2,63	—	—
2	2,47	—	—	—	—	8	2,48
2	2,31	6	2,35	6	2,31	—	—
2	2,20	6	2,22	4	2,21	5	2,112
1	2,14	—	—	—	—	—	—
1	2,07	—	—	6	2,07	—	—
1	2,04	6	2,03	—	—	5	2,02
—	—	4	1,95	—	—	6	1,924
1	1,902	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1,87	8	1,86	—	—
1	1,771	—	—	—	—	—	—
1	1,775	—	—	—	—	2	1,754
1	1,714	—	—	—	—	4	1,726
—	—	4	1,63	6	1,664	2	1,63
—	—	7	1,53	6	1,542	—	—
1	1,397	2	1,395	—	—	4	1,395
—	—	4	1,350	—	—	—	—
1	1,301	—	—	—	—	5	1,296
1	1,286	—	—	6	1,275	5	1,278
1	1,174	—	—	2	1,178	4	1,172
1	1,157	—	—	2	1,158	2	1,153
1	1,106	—	—	4	1,096	4	1,107

Водные сульфаты образуются в процессе остывания взрывчатого материала и развивающихся в нем вторичных химических процессов. При этом выделяются окклюзированные газы, представленные в основном углекислотой, сернистыми соединениями, хлором. В присутствии воды, взаимодействуя с породой, они выносят из нее кальций, магний, алюминий, железо, которые здесь же и оседают в виде возгонов. Все водные сульфаты, за исключением гипса, хорошо растворимы в воде. Атмосферные осадки растворяют возгоны, часть их снова попадает в более глубокие горизонты взрывчатого материала и участвует в его переработке. Таким образом в постэруптивном процессе происходит круговорот первично ювенильного материала.

Таблица 33. Химический состав низкотемпературных сульфатов (на 100% без нерастворимого остатка, растворение в HCl 1:50)

Компоненты	Прорыв П.йла						Вулкан Мутновский		
	Эксплозивные воронки					Лавовая бокка	СВ фумарольное поле		
	48	41	43	1а	511		165	6	6а
Na	0,24	0,73	0,98	1,27	3,45	28,16	0,83	0,30	1,68
K	0,07	0,07	0,09	0,04	0,30	3,14	0,13	0,05	0,70
Mg	0,49	0,58	0,22	5,65	11,05	3,24	0,32	0,06	0,60
Ca	23,59	0,55	6,38	0,00	1,94	0,56	0,16	0,15	0,14
Mn	—	—	0,39	0,25	—	—	—	—	—
Fe (II)	1,38	0,63	0,80	0,50	0,00	0,00	3,00	4,18	2,68
Fe (III)	3,74	0,25	13,50	0,50	1,91	0,00	2,38	0,53	2,46
Al	3,74	6,07	1,00	3,30	7,27	0,00	10,84	8,40	8,20
SO ₄	46,53	34,93	18,14	40,40	67,18	52,35	33,91	28,32	29,48
Cl	2,16	1,21	24,08	0,00	—	8,37	0,00	0,00	0,00
F	—	0,04	0,00	0,02	—	0,02	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	18,65	19,42	34,42	48,73	1,48	4,02	48,22	58,01	54,08
H ₂ O (в экскалаторе)	—	35,23	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,59	99,76	100,00	100,00	94,58	99,86	99,79	100,00	100,00
Нерастворимый остаток	36,20	4,21	10,44	1,00	9,82	15,10	6,99	0,55	0,20
Na/K	3,42	10,42	10,82	31,75	11,5	8,96	6,38	6,00	2,40
Ca/Mg	48,14	0,94	29,00	—	0,17	0,17	0,50	2,50	0,23
Fe/Al	1,33	0,14	14,30	0,30	0,27	—	0,49	0,54	0,61

Гипс-селенит $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ широко представлен в возгонах на всех вулканах. На фумарольных площадках с температурой фумарольных газов до 100°C он образует мономинеральные агрегаты или находится в парагенезисе с водными сульфатами. На глубине 5–15 см, под крупными обломками лав, в пропариваемых зонах с температурой до 90°C находили гипс совместно с серой. Агрегаты гипса тонковолокнистые (селенит), короткостолбчатые, шестоватые, цвет от белоснежного до розового, блеск стеклянный; показатели преломления $N_g = 1,530$; $N_p = 1,519$. Форма кристаллов игольчатая или ромбическая, двойники очень редки. После пересчета химического анализа возгонов с гипсом на минеральный состав (табл. 33, обр. 48) остается избыток сульфатной серы. Рентгенограммы гипса соответствуют его стандарту, а в случае волокнистого строения агрегатов — селениту. На кривых нагревания гипса выявляются характерные для него эффекты: 135°C — дегидратация до полугидрата; 160°C — полная дегидратация; 385°C — экзотермический эффект, перестройка решетки.

Алуноген $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — самый распространенный минерал среди возгонов на слабо парящих фумарольных площадках. Агрегаты тонковолокнистых шестоватых образований с шелковистым блеском имеют светло-зеленый, желто-зеленый, желто-оранжевый цвет. Иногда это грибовидные образования, окаймляющие небольшие обломки лавы и неровности почвы, всегда влажные.

В иммерсионном препарате масса тонковолокнистая, сноповидная, тонкоигольчатая (рис. 39, 40, см. прилож. табл. XIII и XIV в конце книги), буро-зеленого цвета со слабым плеохроизмом. Минерал имеет низкое двупреломление, волнистое погасание. Преломление отдельных иголочек алуногена приближается к $N \approx 1,48$.

Химический анализ возгонов с алуногеном представлен в табл. 33 (обр. 6, 6а, 7, 41). Рентгенограммы (табл. 34) их полностью не идентифицированы, основные линии алуногена присутствуют, но слабо выражены. В то же время на рентгенограмме имеется несколько ярких линий, оцененных по интенсивности высокими баллами: 3,52 (8); 4,82 (10); 6,10 (4) (см. табл. 34). Эти линии можно было бы отнести к миллозевичиту, если бы не условия образования данных возгонов (низкие температуры, обилие воды в фумарольном газе).

Сульфат магния MgSO_4 . Химическим анализом в сульфатных возгонах определено большое количество магния, часто он является основным катионом (см. табл. 33, обр. 165, 511). Как уже говорилось выше, оптическое исследование возгонов-сульфатов осложнено субмикроскопическими размерами их зерен.

На рентгенограммах возгонов-сульфатов с большим содержанием в них магния (табл. 35) отсутствуют линии, характерные для известных минералов сульфата магния. Часть линий совпадает с линиями гексагидрита ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Михеев, 1957), но в нашем образце (см. табл. 33, обр. 511) мало воды, ее не хватает даже для образования одной молекулы.

Кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был определен рентгенометрически (табл. 36) в возгонах, отобранных у устья фумаролы с температурой газов 120–

Таблица 34

Межплоскостные расстояния, образцы 41, 42

41		42		Алуноген (Михеев, 1957)		Глауберит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
2	16,3	—	—	—	—	—	—
—	—	5	13,86	5	13,70	—	—
3	10,7	—	—	—	—	—	—
3	9,79	2	9,68	—	—	—	—
3	8,05	2	7,99	—	—	—	—
1	7,73	—	—	—	—	—	—
—	—	1	7,66	—	—	—	—
1	7,23	—	—	5	7,20	—	—
1	6,80	—	—	—	—	—	—
1	6,50	—	—	—	—	—	—
4	6,13	2	6,10	—	—	8	6,22
2	5,91	—	—	—	—	—	—
10	4,82	10	4,81	1	4,95	—	—
1	4,62	—	—	—	—	5	4,67
2	4,43	—	—	10	4,42	—	—
—	—	2	4,22	—	—	—	—
1	4,35	—	—	—	—	6	4,38
2	3,99	2	3,99	9	3,95	6	3,93

Примечание. Режим съемки Fe-излучение, дифрактометр УРС-50к, аналитик

180°С, в парагенезисе с мирабелитом ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Обломки лавы и шлака на fumarольной площадке были покрыты наплывами бугорчатой формы белоснежного цвета с зеленоватым оттенком. В воде возгон быстро растворялся без остатка.

Эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ присутствовал почти во всех низкотемпературных сульфатах совместно с алуногеном и хлоридом железа. Агрегаты возгона тонковолокнистые, с шелковистым блеском, от бледно-зеленого до желтовато-оранжевого цвета. В иммерсионном препарате наблюдались отдельные бурые зерна округлой формы, которые в скрещенных николях имели высокие цвета интерференции и прямое погасание; $N_g = 1,464$; $N_m = 1,450$; $N_p = 1,450$.

В воде возгоны растворялись очень быстро. По оптическим наблюдениям и на основании химического анализа (см. табл. 33, обр. 1а), оказалось, что возгон содержит 58,4% эпсомита, однако на его рентгенограмме линий эпсомита не было.

Астраханит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (бледит). По характеру растворения его в капле воды был обнаружен только в возгонах с алуногеном.

При наблюдении под микроскопом основная часть возгона, представленная алуногеном, растворялась очень быстро, и на месте оставались мелкие зерна овальной формы, более медленно растворяющиеся в воде. Раст-

41		42		Алуноген (Михеев, 1957)		Глауберит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
2	3,88	—	—	—	—	—	—
3	3,80	2	3,79	—	—	3	3,77
—	—	2	3,67	7	3,67	—	—
8	3,52	2	3,51	—	—	—	—
1	3,47	1	3,46	—	—	4	3,48
1	3,37	1	3,35	6	3,37	—	—
1	3,19	1	3,19	—	—	10	3,13
1	3,04	1	3,03	8	3,00	6	3,00
1	2,98	—	—	—	—	—	—
—	—	1	2,90	—	—	—	—
—	—	1	2,84	3	2,84	6	2,84
—	—	1	2,79	2	2,75	7	2,79
—	—	1	2,69	5	2,69	8	2,66
—	—	1	2,46	9	2,48	7	2,46
—	—	1	2,30	4	2,34	7	2,33
—	—	1	2,28	—	—	—	—
—	—	1	2,19	3	2,18	4	2,18
—	—	1	2,01	4	2,02	3	2,02

Н. Зюзин, ИГиГ СО АН СССР

ворение зерен возгона часто происходило из центра $\rho\text{H} \approx 1$. Двупреломление низкое, погасание косое. В иммерсионном препарате общая масса возгона тонковолокнистая, войлокоподобная, буро-зеленого цвета; отдельные зерна прозрачные, форма их четырехугольная, погасание прямое, $N = 1,490 \pm 0,002$.

Глауберит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ часто определялся в возгонах сульфатов, образующихся на пропариваемых участках в ассоциации с алуногеном. При растворении их в воде мгновенно выпадали тонкие игольчатые кристаллы гипса.

В иммерсионном препарате в тонковолокнистой массе алуногена выделялись зерна округлой формы со средним двупреломлением. Показатель преломления определить было невозможно, так как зерна глауберита находились в общей массе алуногена. Присутствие глауберита в возгонах подтверждено рентгенометрически (см. табл. 34).

Мирабелит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ определен в одном из образцов возгонов рентгенометрически (см. табл. 36).

Галотрихит $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ часто определялся в ассоциации с алуногеном, в выцветях яблочно-зеленого цвета со слабо парящих fumarольных площадок. Оптические свойства определить было невозможно. Диагностирован на основании качественного анализа возгонов (присутствие иона Fe^{2+}).

Таблица 35

Межплоскостные расстояния, образцы 165, 511

165		511		165		511	
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
—	—	5	5,97	—	—	1	1,914 (-)
5	4,62 (O)	—	—	8	1,86 (O)	—	—
—	—	3	4,42 (·)	1	1,803 (O)	3	1,802 (O)
—	—	3	4,29	—	—	2	1,705 (·)
—	—	5	4,04 (·)	3	1,684 (x)	1	1,688 (x)
—	—	10	3,63 (·)	3	1,664 (O)	—	—
4	3,186 (x)	1	3,18 (x)	4	1,628 (x)	—	—
4	3,05 (O)	1	2,99 (·)	—	—	1	1,580
10	2,805 (xO)	—	—	4	1,556 (O)	—	—
10	2,779	—	—	—	—	1	1,539
—	—	8	2,737 (·)	—	—	1	1,447
6	2,64 (O)	—	—	2	1,434 (O)	1	1,433 (O)
4	2,32 (O)	1	2,38 (O·)	2	1,415 (x)	—	—
—	—	1	2,29 (·)	—	—	1	1,369
—	—	3	2,09 (·)	—	—	Сл.	1,351
9	1,997 (x)	Сл.	1,997 (x)	—	—	1	1,087

Примечание. (x) — линии галита (Михеев, 1957); (O) — линии тенардита (Михеев, 1957), (·) — апноген (Михеев, 1957).

Таблица 36

Межплоскостные расстояния, образец 219

219		Кизерит (Михеев, 1957)		Мирабелит (Михеев, 1957)	
l	d/n	l	d/n	l	d/n
5	8,897	—	—	—	—
5	5,443	—	—	10	5,50
5	4,736	—	—	5	4,80
4	3,514	—	—	1	3,60
10	3,38	10	3,38	1	3,40
4	3,03	3	3,07	7	3,10
1	2,798	—	—	4	2,80
8	2,581	7	2,55	5	2,52
2	2,27	1	2,33	2	2,29
2	2,17	2	2,19	2	2,19
8	2,05	4	2,05	2	2,03
2	1,678	4	1,67	3	1,66

Фосфаты

Графтонит $(\text{Fe, Mn, Ca})_3 \cdot [\text{PO}_4]_2$. Графтонит в ассоциации с ральстонитом определен нами только рентгенометрически в некоторых образцах возгонов фторидов с лавового потока Прорыва Пийпа. Химическим анализом в образцах 35, 43, 150 (см. табл. 16) установлено от 0,70 до 1,2% фосфора. Оптическими методами графтонит не обнаружен.

Силикаты

Афвилит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В нескольких образцах возгонов-фторидов с поверхности лавового потока Прорыва Пийпа, представленных в основной массе ральстонитом, рентгенометрически были идентифицированы линии афвилита.

Сульфиды

Пирит, марказит FeS_2 . Сульфиды железа были встречены нами только на слабо парящих фумарольных площадках ($50-60^\circ$) Мутновского вулкана, в виде тонких прослоев и линзообразных тел в кратерно-озерных отложениях на глубине 0,1–0,50 м (глубина шурфов). В массе это россыпь мелких кристалликов, латунно-желтого и черного цвета. В случаях хорошо выраженных кристаллических форм пирит легко отличим от марказита. Для пирита характерны кристаллы кубической формы, для марказита — таблитчатые. Хорошо образованные кристаллы сульфидов железа встречаются редко. Обычно это тонкий порошок черного цвета, известный как мельниковит-пирит (Набоко, 1959). Образование сульфидов железа в данных условиях может быть объяснено взаимодействием железа, выносимого из пород при их разложении сернисто-углекислыми газами, и сероводорода. Отложений сульфидов железа возле устьев активных фумарол на вулканах, исследуемых автором, не наблюдалось. В то же время на вулкане Шивелуч автор в 1966 и 1971 гг. отметил, что в устьях фумарол с температурой фумарольных газов до 230°C происходило образование сульфидов железа, представленных пиритом — мельниковит-пиритом. Морфологически они представлены тонкими пленками черного и латунно-желтого цвета (Иванов, Серафимова и др., 1975).

ИСТОЧНИК ВЕЩЕСТВА ВОЗГОНОВ

Известно, что возгоны образуются при остывании фумарольных газов, в результате реакций в самих газах и при воздействии газов на изверженные породы. Этим определяется необходимость одновременного изучения возгонов и фумарольных газов.

Состав фумарольных газов отдельных вулканов

Под фумарольным газом автор понимает газ, выделяющийся из трещин на прогретых площадках. Он состоит из смеси воздуха, паров воды, HCl , HF , SO_2 , H_2S , S , NH_3 , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 . Вулканический газ — это, условно, фумарольный газ за вычетом воды и воздуха. Эта схема является упрощенной. Несомненно, что компоненты, представленные в возгонах, также являются составной частью фумарольных газов. Поэтому для более полной характеристики фумарольных газов везде, где это было возможно, отбирались их искусственные конденсаты.

В процессе остывания изверженного материала происходит дифференцированное отделение летучих, поэтому очень важно на вулканах проводить режимные наблюдения. Однако, на действующих вулканах, из-за постоянной их активности (например, на вулкане Безымянном), такие наблюдения не всегда возможны. Прекрасным полигоном для проведения такого рода работ явился Прорыв Пийпа. Здесь на протяжении большого отрезка времени (1966—1971 гг.) мы смогли проследить остывание огромной массы изверженного материала, потерявшего связь с выводным каналом. О составе газов эруптивных туч мы пока можем судить только косвенно, так как отбор из них газовых проб невозможен. По мнению ряда вулканологов (Гущенко, 1965; Горшков, 1965; Башарина, 1968; Меняйлов, 1969) о составе летучих эруптивных туч можно судить по анализам водных вытяжек из их пеплов. Действительно, в этом случае мы получаем представление о составе летучих, но только качественное. Анализ большого количества осадков в виде снега и водных вытяжек из пеплов на Прорыве Пийпа показал (табл. 37), что состав газов эруптивной тучи был преимущественно галоидным, часто с преобладанием фтора. Анализ отношений Na/K , Ca/Mg , Fe/Al никаких закономерностей не выявил. Полученные величины отношений в водных вытяжках (см. табл. 37) и в исходных лавах (см. табл. 9) имеют близкие значения.

Состав фумарольных газов находится в прямой зависимости от места их выходов и от времени отбора на фоне постэруптивного процесса. Анализ полученных данных показал, что в пространственном отношении

Таблица 37

Химический анализ вытяжек из пеплов и атмосферных осадков (мг/л), отобранных в районе Прорыва Пийпа*

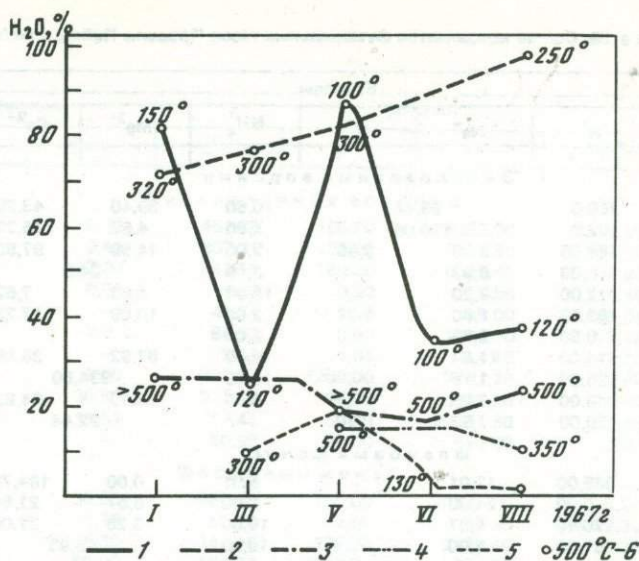
№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора пробы	Катионы					Анионы					Σ А	H ₂ SiO ₃	Общая минерализация	рН	Na/K	Ca/Mg		
			NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Σ К	F ⁻	Cl ⁻							SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
114	Водные вытяжки из пеплов: Восточный борт лавового потока Пийпа, к северу от линии прорыва	12.X 1966	3,00	1,88	9,28	12,02	6,32	0,00	0,00	32,40	12,00	11,35	32,66	10,37	66,38	1,73	100,5	6,0	4,5	2,0
115	Южное подножье Лавового Шиша, в 1 км от линии прорыва	12.X 1966	3,00	2,20	10,00	16,03	8,76	0,00	0,00	33,79	18,00	9,22	39,50	12,20	78,92	1,30	120,2	6,4	5,0	1,8
119	Осевая часть пеплопада в 300 м к востоку от нижнего кратера Прорыва Пийпа	14.X 1966	2,10	2,80	11,55	24,05	5,84	0,00	0,00	46,34	18,00	25,17	40,00	12,20	95,37	1,30	143,0	6,2	4,00	4,00
120	В 1 км к востоку от нижнего кратера Прорыва Пийпа	18.X 1966	3,00	0,71	5,35	14,03	3,65	0,00	0,00	26,74	14,00	3,55	19,75	9,76	47,06	0,00	73,8	6,0	7,5	3,5
126	В 5 км к СВ от нижнего кратера Прорыва Пийпа	18.X 1966	7,50	1,66	9,46	18,04	1,22	0,00	0,00	37,88	18,00	5,32	37,85	21,97	83,14	0,45	121,5	5,8	6,0	15,0
122	В 2 км от нижнего кратера, по оси пеплопада	15.X 1966	1,50	1,22	7,67	9,62	3,40	0,00	4,95	28,36	8,00	19,15	30,04	12,20	69,39	0,49	98,2	5,6	6,3	2,6
123	В 5 км к СВ от нижнего кратера	20.X 1966	4,50	7,11	29,35	66,13	18,24	0,00	0,00	125,33	16,00	13,47	248,50	10,98	288,9	3,25	417,5	5,6	4,1	3,7
124	К СВ от нижнего кратера	20.X 1966	3,00	3,00	14,04	32,06	7,30	0,00	7,19	66,59	14,00	15,25	124,10	7,32	160,67	1,85	229,1	5,6	4,7	5,0
107	Подножье кратера Былинкиной, в 6-7 км от Прорыва Пийпа	20.X 1966	0,70	4,37	6,61	2,07	—	—	13,75	1,00	5,32	16,04	12,20	34,56	13,00	61,3	6,00	—	3,3	
109	Пос. Ключи (снег с пеплом)	22.X 1966	1,50	4,83	7,21	1,58	—	—	15,12	1,50	3,55	16,63	17,09	37,70	1,17	52,9	6,30	—	4,5	
129	Западная сторона лавового потока Прорыва Пийпа, в 300 м от кратера	22.XI 1966	3,00	3,70	10,44	13,63	6,08	3,54	9,08	49,77	10,00	73,40	18,92	0,00	102,3	—	152,1	≥ 4	3,0	2,2
130	Западный борт лавового потока Прорыва Пийпа в 4 км от кратера	22.XI 1966	7,50	1,66	3,50	16,23	4,62	1,50	5,94	40,95	7,00	41,48	48,55	0,00	97,03	—	137,98	≥ 4	2,5	3,5
108	Вода из-под лавового потока, фронт потока	25.X 1966	0,00	11,50	11,42	1,70	0,00	0,00	24,62	4,00	9,57	31,27	4,90	49,74	0,40	74,36	5,70	—	7,00	

Примечание. Приготовление водной вытяжки: 100 г воздушно-сухого пепла помещалось в стеклянную посуду с притертой крышкой, приливалось 5-кратное количество свежепрокипяченной и охлажденной бидистиллированной воды. При перио-

дическом перемешивании выдерживалось в течение 24 час, затем фильтровалось. Аналитики: Е.К. Серафимова и С.Ф. Попова.

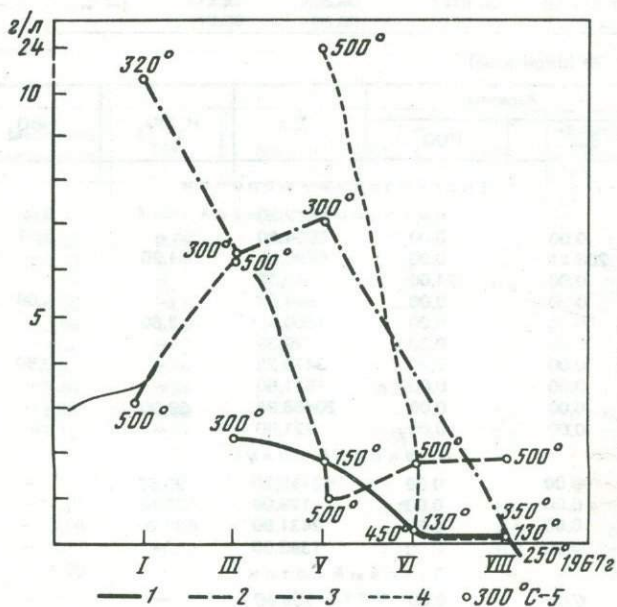
№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора	Температура фумарольного газа	Вулканический газ									Фумарольный газ				N ₂ /O ₂	Сумма сернистых газов	HCl/HF
				HF	HCl	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Сумма вулканических газов	H ₂ O	O ₂	N ₂			
Эксплозивные воронки:																			
72	Воронка 1 (фумарола 1)	I 1967	320	1,50	67,62	10,25	0,00	0,15	1,37	0,00	6,15	12,96	0,44	70,14	5,76	23,66	4,11	0,15	45,10
74	То же	III 1967	300	1,97	73,29	23,40	0,00	0,10	1,24	0,00	0,00	0,00	0,39	76,07	4,42	19,12	4,33	0,32	37,20
82	" "	V 1967	300	1,04	59,62	27,31	0,00	0,03	12,00	0,00	0,00	0,00	0,44	81,58	3,31	14,67	4,43	0,46	57,50
115	" "	VIII 1967	350	0,12	2,98	2,23	29,83	2,23	25,35	0,00	14,90	22,36	0,02	98,95	0,22	0,81	3,70	0,75	24,90
73	Воронка 4 (фумарола 2)	I 1967	150	0,41	9,41	6,95	0,00	1,43	61,35	0,00	20,45	0,00	0,09	82,30	3,38	14,23	4,21	0,75	22,96
83	То же	V 1967	100	0,03	30,48	0,20	0,00	0,10	41,88	0,00	0,00	27,32	0,16	76,68	4,07	19,09	4,69	0,006	1016
116	" "	VIII 1967	120	0,01	0,08	0,01	0,00	0,02	59,93	0,00	0,00	39,95	0,32	36,70	12,41	50,37	4,06	0,12	8,00
135	" "	VII 1968	98	0,00	8,33	8,33	0,00	0,00	83,34	0,00	0,00	0,00	0,02	46,50	10,10	43,38	4,3	1,00	—
179	" "	VIII 1969	98	0,00	17,85	10,71	0,00	0,00	71,44	0,00	0,00	0,00	0,028	17,40	18,13	64,44	3,55	0,6	—
77	Воронка 8 (фумарола 3)	I 1967	500	19,48	19,48	2,43	0,00	0,15	9,75	0,00	48,71	—	0,15	25,92	12,66	61,17	4,83	0,12	1,00
87	То же	VI 1967	500	1,88	3,29	0,94	0,00	0,00	93,89	0,00	0,00	—	0,16	18,03	17,06	64,75	3,80	0,29	1,75
134	" "	VII 1968	300	—	3,22	0,10	0,00	0,00	96,78	—	—	—	0,03	1,60	—	—	—	0,3	—
88	Фумарола 3а	VI 1967	280	0,37	71,50	0,02	0,00	0,24	9,30	0,00	0,00	18,57	0,40	42,52	7,18	29,90	4,03	0,0003	193,2
178	То же	VIII 1969	420	—	14,28	14,28	0,00	0,00	71,44	0,00	0,00	0,00	0,03	11,60	19,20	69,17	3,7	1,00	—
121	Гребень 6 и 7 воронок (трещина вторичного разогрева, фумарола 9)	VIII 1967	400	0,38	5,64	0,01	0,00	0,01	37,54	0,00	0,00	56,38	0,35	29,07	14,54	56,04	3,85	0,002	14,84
Шлаковый конус:																			
136	То же	VII 1968	250	0,17	15,23	50,76	0,00	0,00	33,84	—	—	—	0,06	6,80	—	—	—	3,3	100,00
84	СЗ вершина конуса, фумарола 4	V 1967	500	0,95	84,87	0,01	0,00	0,03	14,14	0,00	0,00	0,00	0,17	15,96	17,20	66,67	3,93	0,0001	89,34
85	То же	VI 1967	500	0,01	0,12	0,01	0,00	0,00	87,38	0,00	12,48	0,00	0,67	16,00	16,13	67,20	4,17	0,08	12,00
89	ЮВ вершина конуса, фумарола 4а	VI 1967	450	17,89	76,42	0,32	0,00	0,49	4,88	0,00	0,00	0,00	0,11	81,27	4,75	13,87	2,92	0,004	4,27
119	То же	VIII 1968	350	23,73	4,75	0,11	0,00	0,24	71,17	0,00	0,00	0,00	0,03	10,71	18,02	71,14	3,95	0,02	0,20
132	" "	VII 1968	480	1,20	8,98	0,01	0,00	—	89,89	0,00	0,00	0,00	0,03	4,00	20,81	75,16	3,73	0,001	7,0
177	" "	VIII 1969	300	4,76	47,62	0,01	0,00	—	47,61	0,00	0,00	0,00	0,04	0,80	21,50	77,65	3,67	0,0002	10,0
Лавовый поток:																			
2	Движущаяся часть лавового потока, трещина	X 1966	700	—	30,51	1,69	0,00	—	—	0,00	33,89	33,89	0,30	Сл.	20,08	79,62	3,52	0,05	—
1	Восточный борт лавового потока, в 6 км от истока	X 1966	200	0,04	—	1,34	0,00	—	—	0,00	49,31	49,31	0,20	9,00	18,93	71,87	3,64	—	—
3	Западный борт лавового потока, в 5—6 км от истока	XI 1966	184	—	1,35	0,13	0,00	0,27	90,13	4,06	0,00	4,06	1,82	18,03	14,02	66,13	3,12	0,10	—
4	То же	XI 1966	250	0,17	0,86	0,17	0,00	0,52	32,76	0,00	24,14	41,38	0,48	15,76	17,27	66,49	3,60	0,20	5,06
124	" "	IX 1967	120	0,02	1,53	0,01	0,00	0,03	76,54	0,00	0,00	21,87	0,74	17,35	15,55	66,36	4,33	0,006	76,50
75	Восточный борт лавового потока, в 6—7 км от истока; фумарола 5	III 1967	300	4,24	84,70	0,42	0,00	0,06	10,58	0,00	0,00	—	0,08	9,09	18,42	72,41	3,93	0,005	22,33
8	То же	V 1967	150	29,00	20,00	1,00	0,00	—	76,10	0,00	0,00	0,00	0,16	20,63	15,82	62,59	3,96	0,05	7,00
92	" "	VI 1967	130	0,98	0,98	1,10	0,00	—	97,94	0,00	0,00	0,00	0,01	0,99	19,60	79,40	4,05	0,10	1,00
138	" "	VI 1968	110	1,87	4,67	0,00	0,00	—	93,46	—	—	—	0,04	Сл.	—	—	—	—	2,50

Примечание. Прочерк здесь и далее (—) означает, что компонент не определялся; аналитики Е.К. Серафимова, С.Ф. Попова



Р и с. 41. Изменение количества воды в фумарольных газах Прорыва Пийпа

1 — воронка 1; 2 — воронка 2; 3 — воронка 8; 4 — шлаковый конус; 5 — лавовый поток; 6 — температура фумарольных газов



Р и с. 42. Изменение минерализации в конденсатах фумарольных газов во времени на Прорыве Пийпа

1 — лавовый поток; 2 — воронка 8; 3 — воронка 1; 4 — шлаковый конус; 5 — температура фумарольных газов

Таблица 39. Состав конденсатов фумарольных газов Прорыва Пийпа, в мг/л

№ пробы	Катионы					
	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Эксплозивные воронки						
72	260,0	98,44		10,50	39,40	43,29
74	162,0	120,06		5,00	4,62	15,23
82	180,96	8,20	2,65	2,00	14,59	97,80
115	0,00	8,97		3,00	24,3	
73	12,00	9,20		15,00	3,89	7,62
83	33,28	1,60	1,27	2,00	10,09	17,23
116	0,50	2,53		2,00		
77	114,00	71,53		10,00	87,92	38,88
87	26,00	1,15		10,00	234,50	
88	569,00	16,33		4,50	13,13	64,93
121	20,00	7,83	0,70		22,44	
Шлаковый конус						
84	635,00	17,01		5,01	0,00	194,79
85	0,00	24,00		0,00	6,57	21,64
89	70,40	4,37		10,00	3,28	27,05
119	57,00	2,00		10,00	65,93	
Лавовый поток						
3	0,30	30,59		300,00	3,65	30,06
124	34,00			15,00	4,01	
75	56,00			5,00	6,57	21,64
81	42,64			15,00	6,57	108,22
92	10,00					

Таблица 39 (окончание)

№ пробы	Анионы		Σ A	H ₂ SiO ₃	HBO ₂
	SO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻			
Эксплозивные воронки					
72	—	—	9872,20	—	3,04
74	0,00	0,00	5964,60	—	5,07
82	208,21	0,00	6898,51	44,20	—
115	0,00	24,00	49,52	—	—
73	0,00	0,00	594,04	—	4,06
83	0,00	0,00	1300,45	2,60	—
116	0,00	0,00	28,38	—	—
77	0,00	0,00	3470,22	—	0,50
87	0,00	0,00	1521,60	—	—
88	0,00	0,00	20466,98	39,00	—
121	0,00	0,00	721,90	—	—
Шлаковый конус					
84	0,00	0,00	23155,20	93,60	—
85	0,00	0,00	129,09	71,50	—
89	0,00	0,00	2431,90	135,20	—
119	0,00	0,00	1396,90	—	—
Лавовый поток					
3	0,00	0,00	754,30	—	—
124	0,00	0,00	1228,00	—	—
75	0,00	0,00	2040,86	—	0,00
81	0,00	0,00	1673,50	43,29	0,05
92	0,00	0,00	302,70	—	—

Примечание. Номера проб конденсатов соответствуют номерам проб фумарольных газов (см. табл. 38).

	Катионы		Анионы			
	Al ³⁺	Σ Fe	Σ K	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Эксплозивные воронки						
—	0,33	451,96	100,00	8332,00	1440,00	
—	0,40	307,31	107,00	5577,80	279,80	
19,00	17,00	342,20	60,00	6383,40	246,90	
2,25	0,00	16,65	0,20	8,86	16,46	
—	—	44,71	4,00	195,00	395,04	
17,50	2,0	84,97	0,50	1276,50	23,45	
—	—	5,03	1,00	14,18	13,20	
—	1,00	323,33	1200,00	2237,30	32,92	
30,60	30,50	332,75	25,00	1469,90	28,70	
31,00	14,52	713,41	57,78	20387,80	21,40	
0,00	—	50,96	50,00	663,00	8,90	
Шлаковый конус						
76,18	36,00	963,98	100,00	23047,00	8,20	
3,24	6,70	62,25	2,50	92,19	22,20	
17,00	9,50	141,60	278,20	2127,40	26,30	
0,00	50,00	184,93	1000,0	372,30	24,60	
Лавовый поток						
21,58	0,00	386,18	80,00	567,30	107,00	
—	—	53,01	10,00	1205,50	12,50	
—	0,60	89,81	409,90	1503,40	127,56	
—	—	172,43	235,40	1418,30	19,80	
—	—	10,00	90,00	212,70	—	

As	Минерализация, г/л	pH	Na/K	Ca/Mg	Fe/Al	Температура фумарольных газов, °C
Эксплозивные воронки						
—	10,32	0,59	—	1,5	—	320
—	6,33	0,79	—	3,20	—	300
0,50	7,24	0,74	3,10	7,20	0,9	300
0,006	0,06	4,0	—	—	—	350
—	0,64	1,92	—	2,0	—	150
0,01	1,38	1,47	1,3	1,7	0,1	100
0,02	0,03	3,52	—	—	—	120
—	3,49	0,94	—	0,40	—	500
0,10	1,85	1,59	—	—	1,0	500
—	21,18	0,25	—	5,00	0,5	280
0,20	0,77	1,70	11,00	—	—	400
Шлаковый конус						
0,10	24,11	0,20	—	0,5	—	500
—	0,19	4,00	—	3,5	2,0	500
0,25	2,57	1,15	—	8,9	0,5	450
—	1,58	1,24	—	—	—	350
Лавовый поток						
—	1,14	3,52	—	10,00	—	184
0,02	1,27	1,47	—	—	—	120
—	2,1	1,25	—	3,00	—	300
0,06	1,8	1,37	—	16,6	—	150
—	0,31	1,99	—	—	—	130

ных газов (см. табл. 38).

Таблица 40

Состав фумарольных газов купола Нового (вулкан Безымянный) (1966–1971 гг.), об. %

№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора	Температура фумарольных газов, °C	Состав вулканических газов без воздуха			
				HF	HCl	SO ₂	H ₂ S
1	Привершинная часть СВ склона купола Нового, фумарола 1, высота 2650 м	III 1966	79	7,69	11,54	3,84	0,00
2	Привершинная часть южного склона купола Нового, фумарола 6, высота 2600 м	II 1967	480	12,13	1,04	0,17	0,00
3	Фумарола 6а	VIII 1971	280	5,67	12,37	5,15	0,00
4	Середина восточного склона купола Нового, фумарола 2, высота 2450 м	VIII 1966	485	0,00	2,29	3,45	0,00
5	То же	VII 1967	180	0,21	1,43	2,40	0,00
6	Центральная часть южного склона купола Нового, фумарола 3, высота 2500 м	VIII 1966	330	0,48	1,93	0,24	0,00
7	Центральная часть ЮЗ склона купола Нового фумарола 7	VII 1967	550	0,27	1,69	0,09	0,00
8	Вершина купола Нового, фумарола 4, высота 2660 м	VIII 1966	205	8,57	19,23	2,79	0,00
9	То же	VII 1967	300	16,26	27,30	10,45	1,28
10	Купол Чинь-Чинь, высота 2700 м	VII 1967	700	—	5,79	21,74	0,00

Состав вулканических газов без воздуха					Фумарольные газы	
NH ₃	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Сумма вулканических газов	H ₂ O
0,00	76,93	0,00	0,00	0,00	0,22	15,70
0,00	86,66	0,00	0,00	—	0,24	60,00
0,00	77,31	0,00	0,00	1,03	8,76	77,40
0,00	94,26	0,00	0,00	0,00	0,32	63,30
0,00	95,96	0,00	0,00	0,00	1,20	87,79
0,00	97,35	0,00	0,00	0,00	0,89	78,40
0,00	97,95	0,00	0,00	—	1,73	62,40
0,007	64,183	0,00	0,00	3,52	2,29	59,84
0,01	44,61	—	—	—	1,97	78,86
—	72,47	0,00	0,00	0,00	0,138	Сл.

Таблица 40 (окончание)

№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора	Фумарольные газы		N ₂ O ₂	SO ₂ + SO ₃ HCl
			O ₂	N ₂		
1	Привершинная часть СВ склона купола Нового, фумарола 1, высота 2650 м	III 1966	17,27	66,81	3,87	0,33
2	Привершинная часть южного склона купола Нового, фумарола 6, высота 2600 м	II 1967	8,19	31,57	3,85	0,16
3	Фумарола 6а	VIII 1971	2,0	11,84	5,93	0,4
4	Середина восточного склона купола Нового, фумарола 2, высота 2450 м	VIII 1966	7,85	28,53	3,63	1,50
5	То же	VII 1966	2,46	8,55	3,48	1,70
6	Центральная часть южного склона купола Нового, фумарола 3, высота 2500 м	VIII 1967	4,47	16,14	3,59	0,12
7	Центральная часть ЮЗ склона купола Нового, фумарола 7	VII 1967	7,44	28,43	3,82	0,05
8	Вершина купола Нового, фумарола 4, высота 2660 м	VIII 1966	5,46	32,41	5,92	0,14
9	То же	VII 1967	4,10	15,07	3,84	0,43
10	Купол Чинь-Чинь, высота 2700 м	VII 1967	20,60	78,30	3,80	3,75

Примечание. Аналитики С.Ф. Попова, Е.Ф. Серафимова

наблюдалась обособленность чисто галоидных фумарол и фумарол с небольшим количеством сернистых соединений. Первые были приурочены к шлаковому конусу, и, почти исключительно, к излившемуся потоку лавы; вторые — к взрывным воронкам. При этом, наибольшие количества сернистых соединений в фумарольных газах отмечались в взрывных воронках, образованных в начальный период извержения (табл. 38, 39, фумарола 1). Подобные же закономерности наблюдались ранее на побочных прорывах Ключевского вулкана (Пийп, 1956; Набоко, 1959; Башарина, 1963). В процессе дегазации изверженного материала состав вулканических газов постепенно изменяется. В ранний постэруптивный период состав газов характеризуется содержанием фторидов большим или равным количеству хлоридов. С течением времени количество фторидов резко уменьшилось (исключение составлял шлаковый конус), а из галоидов сохранились лишь хлориды. Абсолютное содержание серы в постэруптивный период в конденсатах Прорыва Пийпа было небольшим. С уменьшением галоидов в конденсатах увеличился относительный процент сернистых соединений.

Фумарольные газы Прорыва Пийпа в целом представлены парами воды и воздуха (см. табл. 38). Сумма вулканических газов незначительна и изменяется в пределах 0,02—0,50%. Количество H_2O зависело от локализации фумарольных площадок; наибольшее количество было определено в донных фумаролах взрывных воронок (рис. 41). Сезонные колебания зеркала грунтовых вод оказывали влияние на содержание H_2O только в фумаролах с температурой около 100—120°C (фумарола 2, воронка 4) и в фумаролах, расположенных в воронке 1, находящейся в зоне таяния ледника. В высокотемпературных фумаролах это влияние было минимальным. Содержание воды медленно уменьшалось во времени, хотя температура фумарольных газов не снижалась. Отношение азота к кислороду в фумарольных газах было выше воздушного (3,73), за исключением первых высокотемпературных газовых проб, взятых с лавового потока; это свидетельствовало о расходе кислорода на окислительные реакции.

Среди вулканических газов в большом интервале температур преобладала группа галоидов (HCl , HF) (см. табл. 38). Газы группы серы присутствовали в небольшом количестве, как это можно видеть из анализов конденсатов (см. табл. 39). Содержание их, как и содержание других газов, или уменьшалось во времени, или колебалось в небольших пределах, оставаясь сравнительно незначительным. Аммиак определен в виде небольшой примеси почти во всех пробах. Наибольшее его количество содержалось в фумарольных газах лавового потока в период его становления (октябрь—ноябрь, 1966 г.); CO_2 являлся постоянной составной частью вулканических газов, в высокотемпературных фумаролах его было меньше в первый момент после извержения. Со временем он стал занимать доминирующее положение. Содержание CO так мало, что нашими аналитическими методами определено не было. H_2 определялся только в ранний период постэруптивной деятельности. CH_4 был определен повсеместно в небольших количествах. Конденсаты представляли собой смесь соляной и фтористоводородной кислот с небольшим количеством петрогенных элементов (см. табл. 39). Наиболее кислые

Таблица 41

Состав конденсатов фумарольных газов купола Нового (вулкан Безымянный), мг/л

№ пробы	Катионы					
	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	147,00	—	—	—	—	—
4	0,90	28,30	4,50	10,50	7,30	101,80
5	16,87	—	—	—	0,00	14,43
6	5,86	8,00	0,80	10,50	26,05	—
8	931,00	106,75	38,30	30,00	48,64	160,32
9	947,00	311,50	57,40	37,50	21,89	180,36
2	14,43	—	—	10,50	—	—
3	322,00	81,95	13,77	—	28,20	46,50
7	27,19	—	—	—	—	—

Таблица 41 (окончание)

№ пробы	Анионы		Σ А	H ₂ SiO ₃	As
	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻			
1	272,80	0,00	4786,60	—	—
4	164,40	0,00	347,70	—	—
5	268,02	0,00	670,90	2,60	—
6	32,93	0,00	246,76	—	—
8	4278,50	0,00	31969,00	—	—
9	15829,40	800,00	35627,40	0,00	3,00
2	45,63	0,00	722,71	0,00	0,02
3	6172,50	0,00	12262,50	188,50	—
7	119,12	0,00	1103,72	57,20	—

Примечание. Номера проб конденсатов отвечают номерам проб газов (см. табл. 40); в пробе 8 дополнительно определены (в мг/л): Ti⁴⁺ — 0,16; Br⁻ — 79,50; в пробе 2 — H₃BO₃ — 30

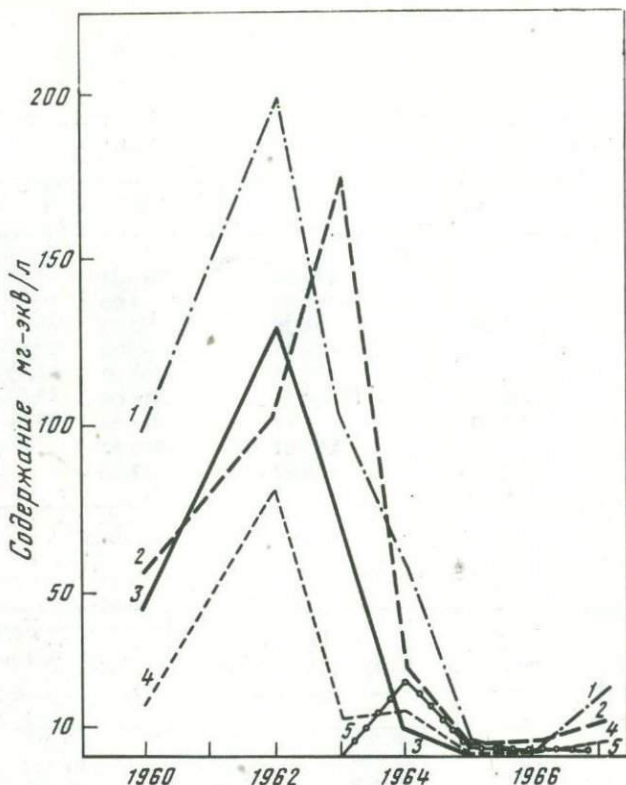
и минерализованные пробы конденсатов были отобраны в ранний период постэруптивной деятельности (рис. 42). Содержание петрогенных элементов в них изменялось в широких пределах и не зависело от колебаний температуры и состава вулканических газов. Несомненно, что концентрация их в ранних конденсатах значительно выше, чем в конденсатах, отобранных в последующие годы. Во всех пробах конденсатов натрия преобладал над калием, кальций — над магнием, содержание железа и алюминия одинаково. Среди возгонов наиболее распространены соли соляной, фтористо-водородной и серной кислот, катионы которых — натрий, железо и алюминий.

Катионы		Анионы		
Al ³⁺	Σ Fe	Σ К	F ⁻	Cl ⁻
—	—	147,00	1500,03	3013,80
—	—	152,40	2,00	177,29
4,95	0,00	36,25	20,00	382,90
—	—	51,21	65,00	141,83
35,97	0,00	1351,14	3500,00	24111,00
21,58	26,81	1604,04	4815,00	14183,00
1,44	10,80	37,17	577,80	99,28
58,00	53,09	603,51	1300,00	4790,00
28,78	0,00	55,97	77,00	907,60

Минерализация, г/л	pH	Na/K	Ca/Mg	Fe/Al	Температура фумарольных газов, °C
4,9	0,83	—	—	—	79
0,5	3,04	7,0	14,0	—	485
0,7	1,74	—	—	—	180
0,3	2,20	10,0	—	—	330
33,3	0,03	2,8	3,3	—	205
37,27	0,02	5,4	8,0	1,2	300
0,76	1,84	—	—	7,8	480
12,5	0,96	6,2	1,6	0,9	280
1,15	1,57	—	—	—	550

Купол Новый (вулкан Безымянный) в период 1966—1971 гг. находился в стадии экструзивно-эксплозивного извержения, поэтому наблюдения за его фумарольной деятельностью носили эпизодический характер.

Состав фумарольных газов находился в прямой зависимости от локализации фумарольных площадок. Наиболее концентрированные выходы газов были приурочены к вершине купола. К середине его склона концентрация газов резко уменьшалась, а у подножья купола наблюдались только пароводяные фумаролы. Отобранные пробы газов были представлены воздухом и парами воды. Количество вулканических газов не



Р и с. 43. Изменение химического состава конденсатов во времени на куполе Новый (содержание компонентов в мг·экв/л)

Количество: 1 - H⁺; 2 - Cl⁻; 3 - SO₃²⁻; 4 - SO₄²⁻; 5 - F

превышало 2% (табл. 40). Количество H₂O изменялось в широких пределах от 16 до 80%. Состав вулканических газов в наблюдаемый период выражался формулой CO₂ > HCl > HF > SO₃.

Температура не являлась основным фактором в изменении состава фумарольных газов. Вероятно, газы не успели метаморфизоваться при резком снижении их температуры у дневной поверхности.

Во всех случаях отношение азота к кислороду было выше воздушного, что указывало на окислительную обстановку на куполе Новом.

Конденсаты фумарольных газов представляли собой смесь соляной, фтористо-водородной и серной кислот. Количества петрогенных компонентов были небольшими (табл. 41). В пробах конденсатов с вершины купола отношения натрия к калию, кальция к магнию были ближе к единице, чем на его склонах, что, возможно, указывало на участие ювенильной компоненты в формировании химического состава фумарольных газов вершины, тем более, что в наблюдаемый период на вершине купола Нового происходило образование небольших экстрезий.

Содержание F в лавах купола Нового, вес. %

Год отбора № пробы	Количество фтора	Год отбора № пробы	Количество фтора
1960 21	0,010	1965 II порция	0,25
1961 —	0,008	1966 84	0,025
1962 80	0,20	1968 —	0,015
1963 127А	0,010	1968 1015	0,0025
1963 120Б	0,007	1968 1016	0,010
1965 I порция	0,008	1969 —	0,005

Химический состав фумарольных газов при остывании купола претерпел довольно значительные изменения. Образование купола относится к 1956 г. Первые пробы газов и конденсатов на его склонах были отобраны в 1961 г. (Башарина, 1969). При рассмотрении диаграммы изменения химического состава конденсатов (рис. 43) во времени четко видно, что в начальный момент роста купола Нового состав газов был резко серный, из галоидов отмечался лишь HCl. Со временем происходило постепенное уменьшение газов серы, увеличивалась доля галоидных газов, появился фтористый водород. Резко упала минерализация: с 13,4 г/л (1962 г.) до 0,7 г/л (1967 г.). Для сравнения были взяты пробы, отобранные приблизительно на одной высоте различными авторами (Борисов, 1962; Башарина, 1964; Меняйлов, Никитина, 1964; 1966; Кирсанов, Кирсанова, 1965). Подобные закономерности вообще характерны для андезитовых куполов (Башарина, 1964).

При сравнении газового состава отдельных фумарольных площадок (см. табл. 40, 41) обращало на себя внимание значительное содержание фтористого водорода в газах привершинной части купола. Среди возгонов преобладали фтористые минералы, присутствовали сера, опал и сасолин.

Среди минералов в возгонах на юго-западной фумарольной площадке была обнаружена пятиокись ванадия, в то же время на остальных фумарольных площадках V — обнаружен в небольших количествах, редко

Таблица 43

Химический анализ фумарольных газов из кратеров вулканов Мутновского (1963—

№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора пробы	Температура фумарольных газов, °С	Вулканические газы	
				HF	HCl
Вулкан Мутновский:					
44/63	СВ кратер, II фумарольное поле,	12.IX. 1963	94	0,006	0,04
8/64	северный активный участок, гр.ф. 1	8.VIII. 1964	95	0,00	0,08
5/63	СВ кратер, II фумарольное поле,	12.IX. 1963	95	0,00	0,46
6/63	Центральный активный участок, гр.ф. 6	8.VIII. 1964	112	0,001	1,72
6/63	СВ кратер, II фумарольное поле,	1.VIII. 1963	104	0,01	4,13
42/63	ЮВ активный участок, гр.ф. 7	12.IX. 1963	94	0,00	0,74
7а/64	СВ кратер, I фумарольное поле,	11.VIII. 1964	96	0,00	0,20
25/63	северный участок, гр.ф. 9	15.VIII. 1963	100	0,00	0,16
1/64	СВ кратер, I фумарольное поле,	5.VIII. 1964	122	0,00	0,66
41/63	СВ кратер, I фумарольное поле,	12.IX. 1963	250	0,008	2,34
3/64	южный активный участок, гр.ф. 17	5.VIII. 1964	280	0,004	1,17
39/63	СВ кратер, II фумарольное поле,	12.IX. 1963	300	0,01	0,57
4/64	южный активный участок, гр.ф. 18	5.VIII. 1964	380	0,006	1,52
31/64	Активная воронка, участок Камнепадный	21.VIII. 1963	500	3,21	26,44
10/64	Активная воронка, западный участок	27.VIII. 1964	480	1,65	8,09
Вулкан Авачинский:					
3/62	Серный гребень, трещина в лавовом потоке	6.VIII. 1962	85	—	1,41
Вулкан Корякский:					
11/62	СЗ склон, парящий участок выше Верхнего фумарольного поля	18.VIII. 1962	86	—	0,05

1964 гг.), Авачинского и Корякского (1962 г.), %

Вулканические газы				
SO ₂	H ₂ S	NH ₃	CO ₂	CO
1,68	0,00	0,00	96,15	0,56
0,03	0,32	0,01	99,47	0,00
1,47	0,15	0,00	97,91	—
0,43	1,30	0,03	96,52	0,00
2,34	1,13	0,00	91,76	0,21
0,32	0,00	—	98,32	0,25
1,23	0,00	0,03	98,54	0,00
2,28	3,19	0,00	94,12	0,25
0,54	0,00	0,03	98,53	0,00
1,92	0,00	—	94,96	0,23
0,90	0,00	0,04	97,70	0,00
1,44	0,00	0,05	96,34	0,25
0,50	0,00	—	97,73	0,00
24,44	0,00	2,44	39,89	0,86
18,90	0,00	1,29	68,00	0,00
12,81	2,83	—	81,88	0,00
0,35	0,26	—	96,98	0,00

Таблица 43 (окончание)

№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора пробы	Вулканические газы		Сумма вулканических газов
			H ₂	CH ₄	
Вулкан Мутновский					
44/63	СВ кратер, I фумарольное поле, северный активный участок, гр.ф. 1	12.IX. 1963	0,10	1,47	2,51
8/64	СВ кратер, I фумарольное поле, северный активный участок, гр.ф. 1	8.VIII. 1964	0,09	0,00	2,28
5/63	СВ кратер, II фумарольное поле, Центральный активный участок, гр.ф. 6	12.IX. 1963	—	—	2,37
6/63	СВ кратер, II фумарольное поле, Центральный активный участок, гр.ф. 6	8.VIII. 1964	0,00	0,00	1,38
6/63	СВ кратер, II фумарольное поле, ЮВ активный участок, гр.ф. 7	1.VIII. 1963	0,42	0,00	3,72
42/63	СВ кратер, II фумарольное поле, ЮВ активный участок, гр.ф. 7	12.IX. 1963	0,37	—	5,22
7а/64	СВ кратер, II фумарольное поле, ЮВ активный участок, гр.ф. 7	11.VIII. 1964	0,00	0,00	1,72
25/63	СВ кратер, I фумарольное поле, северный участок, гр.ф. 9	15.VIII. 1963	0,00	0,00	1,50
1/64	СВ кратер, I фумарольное поле, северный участок, гр.ф. 9	5.VIII. 1964	0,00	0,25	2,29
41/63	СВ кратер, I фумарольное поле, южный активный участок, гр.ф. 17	12.IX. 1963	0,23	0,32	1,34
3/64	СВ кратер, I фумарольное поле, южный активный участок, гр.ф. 17	5.VIII. 1964	0,00	0,19	1,97
39/63	СВ кратер, II фумарольное поле, южный активный участок, гр.ф. 18	12.IX. 1963	1,09	0,25	3,01
4/64	СВ кратер, II фумарольное поле, южный активный участок, гр.ф. 18	5.VIII. 1964	0,00	0,25	1,35
31/64	Активная воронка, участок Камнепадный	21.VIII. 1963	1,19	1,03	1,04
10/64	Активная воронка, западный участок	27.VIII. 1964	2,07	0,00	2,43
Вулкан Авачинский:					
3/62	Серный гребень, трещина в лавовом потоке	6.VIII. 1962	1,07	—	12,07
Вулкан Корякский:					
11/62	СЗ склон, парящий участок выше Верхнего фумарольного поля	18.VIII. 1962	2,32	—	4,56

Примечание. Аналитики В.И. Капустина, Г.В. Кац, Е.К. Серафимова

Фумарольные газы			N ₂ O ₂	S в осадке, г/л
H ₂ O	O ₂	N ₂		
95,30	0,46	1,73	3,80	0,60
97,40	0,03	0,29	9,20	0,15
97,30	0,07	0,26	4,0	—
98,20	0,04	0,38	8,50	1,34
95,90	0,06	0,32	5,20	—
93,10	0,23	1,45	6,20	3,35
97,50	0,05	0,69	7,00	1,61
98,10	0,07	0,33	5,20	—
97,40	0,04	0,27	7,60	0,97
97,90	0,15	0,64	4,00	0,9
96,90	0,20	0,97	4,50	0,55
95,90	0,20	0,89	4,60	0,80
97,90	0,11	0,64	5,50	0,35
98,50	0,10	0,36	3,56	—
97,40	0,03	0,14	5,00	5,25
75,6	2,92	9,41	3,18	—
88,6	1,38	5,43	3,93	—

Таблица 44

Состав конденсатов фумарольных газов из кратеров, вулканов Мутновского

№ пробы	Катионы					
	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Мутновский вулкан						
44/63	7,14	11,50	3,86	—	9,82	5,35
8/64	0,00	8,50	1,00	4,00	—	—
5/63	5,30	—	—	0,40	47,29	3,16
6/64	12,40	1,50	0,50	6,00	—	—
42/63	40,80	8,00	9,40	—	37,27	0,00
7a/64	7,40	3,62	0,80	7,50	—	—
25/63	20,00	14,00	3,65	3,00	39,28	1,22
1/64	9,00	3,15	1,30	7,50	—	—
41/63	23,46	5,00	1,50	—	17,63	43,07
3/64	8,00	64,30	5,60	15,00	—	—
39/63	22,44	18,00	3,30	20,00	19,64	18,24
4/64	8,00	63,30	6,50	—	—	—
31/64	550,00	250,00	33,20	350,00	264,50	80,38
10/64	450,00	27,50	5,10	450,00	—	—
Авачинский вулкан						
3/62	15,80	8,10	1,20	1,50	37,84	3,21
Корякский вулкан						
11/62	0,50	4,80	1,40	2,50	0,00	3,42

превышающих его содержание в лавах. Медь, свинец и таллий определены в возгонах в количествах, превышающих кларковые, только на вершине купола Нового. В возгонах, отобранных на северо-восточной фумарольной площадке, редкие элементы обнаружены в незначительных количествах.

Подобные различия газового, минералогического и химического состава эксгалляций на различных участках купола Нового можно объяснить динамикой роста купола. Рост купола происходил неравномерно не только во времени, но и в пространстве: в начале росла его северная часть (1956 г.), затем южная (1957 г.), а потом центральная (1958 г.). При извержениях 1960 г. происходили подвижки в южной и северной частях купола. Извержения 1961–1963 гг. активизировали центральную часть купола (Горшков, Богоявленская, 1965). Можно предположить, что в различное время формирования купола поступали порции лавы неравномерной газонасыщенности. Это подтверждается количественными определениями фтора в лавах купола по годам извержений. Образцы были предоставлены автору Ю.М. Дубиком и И.Т. Кирсановым. Среднее содержание фтора изменялось в небольших пределах (табл. 42) от 0,005 до 0,002% и лишь в 1962 и 1965 гг. отмечалось значительное количество

Авачинского, Корякского, мг/л

	Катионы			Анионы		
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Σ К	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Мутновский вулкан						
—	—	—	37,67	0,40	17,73	164,75
—	—	—	13,50	0,00	35,46	0,00
1,35	0,00	—	57,50	—	202,80	1882,90
—	—	—	20,40	0,20	496,40	275,23
—	—	—	92,47	1,40	851,00	220,95
—	—	—	19,32	0,20	70,91	600,40
0,42	1,35	—	82,92	—	49,64	643,60
—	—	—	20,95	0,00	319,11	345,80
—	—	—	89,66	2,00	659,50	393,90
—	—	—	92,90	1,40	468,00	672,50
—	—	—	101,62	6,00	354,60	586,00
—	—	—	77,80	1,40	425,00	220,95
50,00	0,00	—	1578,08	600,00	7801,00	0,00
—	—	—	932,26	600,00	5531,00	3650,50
Авачинский вулкан						
6,25	2,75	—	77,10	0,80	571,50	238,61
Корякский вулкан						
0,85	0,00	—	13,49	0,40	18,91	28,79

фтора, равное 0,2%. Повышенное содержание фтора в лаве совпало с формированием центральной части купола. Вероятно, поэтому, количество фтористого водорода в вулканических газах (см. табл. 40) в привершинной части купола было самым большим, а среди возгонов преобладали фториды.

Вулканы Мутновский, Авачинский, Корякский в течение длительного периода времени находятся в состоянии покоя. Общей их особенностью является огромное количество воды в составе фумарольных газов, достигающее 98% (табл. 43). Состав вулканических газов: CO₂ > SO₃ + H₂S > HCl > H₂ > CO > CH₄ — во времени стабилен и зависит от их температуры. Высокотемпературные вулканические газы по составу являются галоидными, и минерализация их конденсатов составляет до 30 г/л. Низкотемпературные — сернистые, с минерализацией конденсатов 0,1–2 г/л (табл. 44).

Результаты многолетних наблюдений на вулканах, отличающихся друг от друга составом изверженных лав и характером пароксизмальной деятельности, приводят к следующим выводам.

1. Состав фумарольных газов в период активности вулкана не зависит от состава изверженных лав и в основном определяется характером про-

Т а б л и ц а 44 (окончание)

№ пробы	Анионы				
	HSO_4^-	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	HCO_3^-	ΣA
Мутновский вулкан					
44/63	—	61,20	—	0,00	244,10
8/64	0,00	32,00	—	73,22	140,68
5/63	—	0,00	211,87	0,00	2297,60
6/64	—	40,00	—	0,00	811,80
42/63	359,00	232,00	—	0,00	1664,30
7а/64	170,70	184,00	—	0,00	1026,20
25/63	514,10	220,40	—	0,00	1427,70
1/64	135,80	96,00	—	0,00	896,71
41/63	378,30	562,00	—	0,00	1995,70
3/64	194,00	72,00	—	0,00	1407,90
39/63	572,30	260,80	—	0,00	1779,70
4/64	—	104,00	—	0,00	751,35
31/64	0,00	21471,00	—	0,00	29871,00
10/64	24444,00	4320,00	—	0,00	38545,50
Авачинский вулкан					
3/62	—	—	—	0,00	810,9
Корякский вулкан					
11/62	—	0,00	—	0,00	48,10

Примечание. Номера проб конденсатов соответствуют номерам проб газов (табл. 43)

явления эруптивной деятельности. Фумарольные газы эксплозивных воронок побочных прорывов андезито-базальтового Ключевского вулкана, в частности, Прорыва Пийпа, близки по составу фумарольным газам андезито-дацитового купола Нового вулкана Безымянного и, наряду с галоидными, представлены сернистыми соединениями. Фумарольные газы андезито-базальтовых лавовых потоков Ключевского вулкана и поздних стадий остывания андезито-дацитового купола Нового имеют резко выраженный галоидный характер. По представлениям Б.И. Пийпа (1956, стр. 302) это объясняется механизмом извержения. — "В газовой фазе магмы среди кислых составных частей доминируют сернистые газы, но при уменьшении давления при подходе магмы к поверхности, они нацело выделяются из нее, фтор также довольно легко, хотя и не весь, выделяется вместе с сернистыми газами, образуя большую часть кислой фракции газовой фазы в начальный период извержения; в наименьшем количестве отделяется хлор, который стремится остаться в лаве". Подобные рассуждения подтверждаются выводами Т.С. Поверинга (1962) о растворении различных газов в магме. Наиболее растворимыми в ней являются галоидные газы, а наименее растворимыми — сернистые, поэтому последние, в первую очередь покидают магму. Вулканические эксга-

HBO_2	Минерализация, г/л	pH	Na/K	Ca/Mg	Температура фумарольных газов, °C
Мутновский вулкан					
—	0,28	2,15	2,97	1,83	94
2,43	0,15	6,00	8,5	—	95
32,0	2,35	2,28	—	14,96	95
24,30	0,83	1,90	—	—	112
—	1,76	1,39	0,85	—	94
6,75	1,04	2,13	4,52	—	96
—	1,51	1,70	3,83	32,20	100
121,15	1,01	2,04	2,42	—	122
—	2,08	1,63	3,3	0,4	250
40,05	1,50	2,09	13,0	—	280
100,00	1,98	1,65	5,45	1,00	300
262,48	1,10	2,09	9,7	—	380
40,00	31,48	0,26	7,53	3,30	500
77,76	39,50	0,35	5,40	—	480
Авачинский вулкан					
—	0,89	1,80	8,0	12,6	85
Корякский вулкан					
—	0,06	3,30	3,40	—	86

ляции являются продуктами постепенной дегазации изверженных горных пород. Однако при сравнении постэруптивной деятельности вулканов Ключевского и Безымянного необходимо помнить о том, что в то время, как на Ключевском вулкане изверженная лава сразу теряет связь с выводным каналом, на вулкане Безымянном такая связь продолжает существовать длительное время. Возможно, этим и объясняется преобладание сернистых газов в кислой составляющей фумарольных газов купола Нового в начальный, более длительный, период поствулканического процесса.

2. В процессе остывания и дегазации изверженного материала в постэруптивный период на активно действующих вулканах происходят следующие изменения: а) количественный состав кислой части вулканических газов, представленный HCl , HF , SO_2 , во времени уменьшается; б) качественный состав вулканических газов на андезито-базальтовых потоках остается без изменения и выражается формулой $\text{CO}_2 > \text{HCl} + \text{HF} > \text{SO}_2$, а на андезито-дацитовых куполах (например, на куполе Новом) происходит переформирование состава газов: количество газов группы серы сокращается, а галоидных — увеличивается. Формула вулканических газов будет следующей: $\text{CO}_2 > \text{HCl} + \text{HF} > \text{SO}_2$; в) мине-

реализация конденсатов фумарольных газов находится в прямой зависимости от времени постэруптивного периода. В начальный период она была до 20—25 г/л, а в конечный снижалась до 0,1 г/л. Анионная часть конденсатов фумарольных газов представлена фтором, хлором, соединениями серы. Катионная часть конденсатов характеризуется рядом петрогенных элементов: натрием, калием, магнием, кальцием, железом и алюминием. В характере отношений между натрием, калием, кальцием, магнием, железом и алюминием никакой закономерности не выявлено; г) состав фумарольных газов и минерализация их конденсатов в ранний постэруптивный период не зависят от температуры фумарольных газов; д) количество воды в высокотемпературных фумарольных газах со временем убывает.

3. На вулканах, находящихся в межпароксизмальной стадии (вулканы Мутновский, Авача, Коряка), состав фумарольных газов и минерализация конденсатов зависят от температуры: чем выше температура газов, тем больше минерализация.

4. Количество воды в фумарольных газах, выделяющихся из кислых лав (вулканы Безымянный, Мутновский), сравнительно выше, чем из основных лав (вулкан Ключевской).

Газовый метасоматоз изверженных пород в постэруптивный период

В формировании макрокомпонентного состава возгонов, наряду с фумарольными газами, участвуют петрогенные элементы лав. В результате реакций газ—конденсат—порода происходит вынос вещества из породы с изменением ее удельного веса (например, от 2,5 до 1,07 г/см³) и пористости (от 18 до 52%).

Вопросы газового метасоматоза изверженных пород на активных вулканах рассматривались в работах Т.С. Ловеринга (Lovering, 1957), Ивасаки (Iwasaki et al., 1964), Набоко (1959), И.А. Меняйлова и Л.П. Никитиной (1969), О.Г. Борисова и В.Н. Борисовой (1974). Большинство исследователей подмечена общая тенденция зависимости газового метасоматоза изверженных пород от состава и температуры фумарольных газов и отсутствие таковой от состава исходных пород. В своей работе мы задались целью проследить характер поведения петрогенных элементов при взаимодействии фумарольных газов галоидного и галоидно-сульфатного состава с породами андезитового и базальтового состава в большом температурном интервале. При большом количестве существующих методов сравнения химического состава измененных пород наиболее достоверными являются методы, учитывающие объемные соотношения сравниваемых пород. Причем все построения и расчеты исходят из равных объемов пород (Казицын, Рудник, 1968).

В нашем случае часто наблюдалось чередование плотного и шлакоподобного материала, что не всегда позволяло применять рациональные методы сравнения. Поэтому мы использовали преимущественно метод прямого сравнения весовых процентов измененных и свежих пород, позволяющий определить только направленность процесса миграции петро-

генных элементов при метасоматозе. В случае близкой плотности исходных пород применялась атомно-объемная система пересчета.

Галоидный метасоматоз изверженных пород. Изменение пород галоидными газами изучалось на побочных прорывах Ключевского вулкана. Исследованиями Л.А. Башариной (1963), С.И. Набоко (1959), Е.К. Серафимовой (1970) было установлено, что фумарольные газы андезито-базальтовых лав Ключевского вулкана в кислой части обогащены хлором и фтором. Соединения серы обычно присутствовали в небольших количествах. Основными компонентами фумарольных газов были воздух и пары воды, количество вулканического газа редко превышало десятые доли процента (см. табл. 37—41; табл. 45).

На вулканах измененные пород приурочены к фумарольным выходам и слагают вокруг них небольшие площади, в основном на дневной поверхности. Существование фумарольных площадок во всех случаях непродолжительно (в среднем от 3 до 30 лет) и зависит от места локализации прорыва (склоны, подножия вулкана, зона ледника), газонасыщенности лавового материала, диаметра подводящего канала. Проследить на одном из участков постепенное перерождение пород трудно, поэтому на Прорыве Пийпа было выбрано несколько площадок с различными условиями выходов фумарольных газов, при этом состав лавы и газов, условия реакций газ—порода во всех случаях были идентичны. Как пример конечного этапа рассматривалась площадка кратера Былинкиной (извержение 1951), где на протяжении двадцати лет сохранялась высокотемпературная (до 400°C) фумарольная деятельность. Параллельно с петрографическим изучением пород по разрезам были сделаны их химические анализы.

Породы лавового потока, шлакового конуса, эксплозивных воронок Прорыва Пийпа и кратера Былинкиной представлены темно-серыми разностями андезито-базальтов от сильно пористых до массивных. Структура пород порфировая, во вкрапленниках наблюдаются плагиоклаз, оливин, пироксен. Плагиоклаз наиболее распространенный минерал и встречается как во вкрапленниках, так и в основной массе. Состав андезилабрадорový (№ 57—58 и 49). Оливин — второй минерал по степени распространения. Размеры его фенокристаллов изменяются в довольно широком интервале от 0,5 до 1 мм. Моноклинный пироксен встречается преимущественно в виде микролитов, однако, в некоторых разностях лав содержание его во вкрапленниках значительно и составляет 3,8%. Основная масса представлена стеклом. Микроструктура оливин-содержащих лав — гиалопилитовая.

Изменение пород под действием галоидных газов на всех наблюдаемых площадках происходило по одной схеме: вначале изменялись крупные вкрапленники плагиоклазов и оливина, затем пироксены. В последнюю очередь изменения захватывали основную стекловатую массу. По всем породообразующим минералам развивался опал; иногда в низкотемпературных зонах, ближе к дневной поверхности, по трещинам шло образование гипса. Железо окислялось, внешне это выражалось в побурении породы. Для сравнения химизма измененных пород с исходными лавами анализы были пересчитаны на 100% без воды и летучих.

Таблица 45

Химический состав фумарольных газов на площадках отбора образцов измененных пород

Место отбора газов	Дата отбора	Температура фумарольных газов, °С	Состав вулканических	
			HF	HCl
Вулкан Ключевской:				
Прорыв Пийпа				
Площадка I, лавовая бокка	1967, август	180	—	3,88
Площадка II, ЮВ борт шлакового конуса	1967, август	600	23,73	4,75
То же	1969, август	450	3,50	24,70
Площадка III, 3-ЮЗ вершина шлакового конуса	1967, май	500	0,95	84,87
Фумарола 4	1968, июнь	480	1,20	8,98
То же	1969, август	300	4,76	47,62
Площадка IV, взрывная воронка 7	1967, август	400	0,38	5,64
То же	1968, июнь	250	0,17	15,23
Кратер Былинкиной:				
Шлаковый конус	1953*, сентябрь	300	4,00	44,00
Площадка V, шлаковый конус	1967, июнь	260	0,00	22,38
Вулкан Безымянный, купол Новый:				
Склон купола	1966, август	330	0,48	1,93
Вершина купола	1966, август	205	8,57	19,23

Примечание. Данные Л.А. Башариной (1963)

Площадка I, лавовая бокка. Фумарольные газы с температурой 350°C выделялись из открытой глубокой трещины, стенки которой были покрыты возгонами сильвинита, тенардита, ангидрита, молибдата, ральстонита. Фумарольный газ был представлен сухим воздухом, количества вулканических газов и воды ничтожно малы — 0,1% (см. табл. 45). Околофумарольное изменение пород слабое и проявлялось только в окислении железа вблизи дневной поверхности (табл. 46).

Площадка II. Образцы отобраны летом 1967 г. из высокотемпературной трещины (600–980°C) в восточном борту соммы шлакового конуса. Выход фумарольных газов по трещине рассредоточен. Фума-

газов, об. %				Состав фумарольных газов, об. %		
SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO+H ₂ +CH ₄	Сумма вулканических газов	H ₂ O	Воздух N ₂ +O ₂
—	0,00	96,12	—	0,01	Сл.	99,99
0,11	0,00	71,17	0,00	0,03	10,71	89,26
0,01	0,00	71,79	0,00	0,03	Сл.	99,97
0,01	0,00	14,14	0,00	0,17	16,00	83,83
0,01	0,00	89,81	0,00	0,03	4,00	95,93
0,01	0,00	47,61	0,00	0,04	0,80	99,16
0,01	0,00	37,54	56,38	0,35	29,07	70,60
50,76	0,00	33,84	0,00	0,06	6,80	93,14
0,00	—	0,00	52,00	1,24	0,64	98,20
3,00	0,00	74,62	0,00	0,027	Сл.	99,97
0,24	0,00	97,35	0,00	0,89	78,40	20,7
2,79	0,00	64,14	3,52	2,29	59,84	37,9

рольный газ представлен раскаленным воздухом, с небольшим количеством воды и галоидных газов (см. табл. 45). Изменение пород слабое, выражено, в основном, в окислении железа. Привнос-вынос кальция, магния, железа, кремния незначительный (табл. 47). На поверхности происходило образование ангидрита, ральстонита, гематита. Цемент шлакового материала представлен галитом. В пустотах лавового материала встречались образования фторидов алюминия, кальция, магния, имеющие форму трубчатых и сферических тел. Спустя два года температура фумарольных газов снизилась до 450°C, в их составе резко сократилось количество воды. Во вновь отобранных по разрезу образцах

Т а б л и ц а 46

Галоидный метасоматоз пород; площадка I, разрез

Компоненты	Результат анализа (вес. %)			
	578	11-1	11-2	11-3
SiO ₂	53,57	54,16	52,00	53,00
TiO ₂	0,90	1,31	1,13	1,09
Al ₂ O ₃	17,11	16,65	17,25	17,57
Fe ₂ O ₃	1,60	2,83	5,06	3,55
FeO	6,79	5,14	3,88	4,60
MnO	0,18	0,28	0,23	0,24
MgO	5,94	4,07	6,07	4,59
CaO	8,91	7,90	8,57	8,85
Na ₂ O	3,22	4,00	3,91	3,72
K ₂ O	1,20	1,36	1,36	1,23
P ₂ O ₅	0,39	0,31	0,30	0,25
H ₂ O ⁺	0,02	0,14	0,11	0,00
H ₂ O ⁻	0,17	1,36	0,12	0,74
П.п.п.	—	0,14	0,00	0,50
Σ	100,00	99,60	100,49	99,93
Глубина разреза, м	Неизменная порода	0,05	0,5	0,9
Температура в точке отбора, °С	—	180	185	200

Примечание: Образцы из колл. И.Т. Кирсанова; дата отбора август 1967 г.; аналитик Г.Ф. Некрасова

изменения пород были незначительными и выражались в окислении железа (см. обр. 193п, табл. 47). В то же время, отмечался небольшой привнос фтора, кальция, магния и вынос кремния. Минеральный состав возгонов не изменился.

П л о щ а д к а III. Разрез измененных пород отобран вдоль выхода фумарольных газов (у режимной фумаролы 4) на глубину 25 см, спустя четыре года с момента образования Прорыва Пийпа. Фумарольный газ, как и по всему Прорыву Пийпа, здесь представлен в основном раскаленным воздухом с небольшим количеством вулканических газов и воды (см. табл. 45). В составе вулканического газа сравнительно много фтористого водорода, количество которого во времени заметно возрастало. Из расчета баланса вещества по атомно-объемному методу (табл. 48, рис. 44) видно, что из породы происходил вынос всех петрогенных компонентов и привнос кремния, фтора и воды. Петрографическое изучение пород по разрезу показало их постепенное перерождение с образованием конечного, сильно опалитизированного, продукта метасоматоза (обр. 190п).

Пересчет анализов на 100%, без H ₂ O и летучих			Разность весовых процентов по отношению к исходной породе		
11-1	11-2	11-3	11-1	11-2	11-3
55,28	51,88	53,70	+1,70	-1,7	+0,30
1,34	1,12	1,10	+0,44	+0,22	+0,20
17,00	17,70	17,82	+0,10	+0,60	+0,70
2,89	5,05	3,60	+1,20	+3,40	+2,00
5,25	3,87	4,66	-1,50	-2,90	-2,20
0,23	0,23	0,24	+0,05	+0,05	+0,06
4,16	6,05	4,65	-1,80	+0,10	-1,30
8,06	8,55	8,97	-0,90	-0,40	+0,06
4,09	3,90	3,77	+0,80	+0,70	+0,05
1,38	1,35	1,24	+0,18	+0,15	-0,04
0,32	0,30	0,25	-0,07	-0,09	-0,14
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
100,00	100,00	100,00	—	—	—

П л о щ а д к а IV. Образцы породы, отобранные в 1967 г. вдоль выхода высокотемпературных (до 400°С) фумарольных газов по трещине в борту взрывной воронки 7, были слабо изменены. Вдоль трещины, на дневной поверхности, оседали возгоны галита и ангидрита. В отдалении от фумарольных площадок на глыбах остывшей лавы осаждался хлорид железа (молизит) в виде тонких налетов ржаво-бурого цвета.

Спустя год здесь снова были отобраны измененные породы. Температура выходящих газов снизилась до 250°С (см. табл. 45). В составе фумарольного газа увеличилось количество воды, а в кислой части вулканического газа возросло содержание сернистых соединений. Изменение пород было, по-прежнему, слабым и выражалось в опалитизации плагиоклазов. Баланс вещества положительный вследствие привноса серы. Из породы вынесены кальций, магний, натрий, кремний (табл. 49, рис. 45). Содержание алюминия осталось без изменения (увеличение кальция в образце 156п произошло за счет загрязнения пробы гипсом, отложившимся в порах и мелких трещинах породы). По разрезу из измененных пород были сделаны водные вытяжки, анализ которых показал, что породы пропита-

Таблица 47

Галлоидный метасоматоз пород, площадка II, разрез (CO₂ > HF > HCl > SO₂;
H₂O = 10,7%)

Компоненты	Результаты анализов образцов, (вес. %)				
	6п	9-1	9-2	9-3	9-4
SiO ₂	53,08	51,11	52,58	52,84	50,62
TiO ₂	1,31	1,06	1,15	1,15	1,31
Al ₂ O ₃	17,93	17,00	17,03	16,63	17,02
Fe ₂ O ₃	3,26	3,56	3,29	4,48	5,85
FeO	5,40	4,69	5,09	4,32	3,11
MnO	0,17	0,20	0,16	0,17	0,25
MgO	5,13	4,44	4,20	4,70	6,27
CaO	7,85	7,60	8,23	8,35	8,23
Na ₂ O	3,80	3,68	3,44	3,58	3,84
K ₂ O	1,26	1,21	1,21	1,25	1,23
P ₂ O ₅	0,36	0,32	0,29	0,29	0,32
H ₂ O ⁺	0,18	0,00	0,00	0,50	0,33
H ₂ O ⁻	0,16	4,60	3,44	0,72	0,64
П.п.п	—	0,60	0,00	0,72	0,00
S	—	0,00	0,00	0,00	1,53
F	—	—	—	—	—
Σ	100,16	100,07	100,11	99,70	100,55
Глубина отбора, м	Неизменная порода	Дневная поверхность	0,3	1,20	1,50
Температура отбора, °С		600	600	800	820

Таблица 47 (окончание)

Компоненты	Пересчет анализов на 100% без H ₂ O и летучих			
	9-4	9-5	9-6	193п
SiO ₂	51,61	52,30	50,95	49,52
TiO ₂	1,33	1,02	1,36	0,84
Al ₂ O ₃	17,36	18,38	16,29	17,60
Fe ₂ O ₃	5,97	7,44	11,91	7,84
FeO	3,17	1,91	3,83	1,15
MnO	0,26	0,21	0,25	0,16
MgO	6,40	5,28	3,81	7,68
CaO	8,40	8,26	6,90	9,41
Na ₂ O	3,92	3,64	3,18	4,45
K ₂ O	1,25	1,26	1,17	1,08
P ₂ O ₅	0,33	0,31	0,35	0,27

Примечание. Образцы из колл. И.Т. Кирсанова; дата отбора август 1967 г.; обр. 193п август 1969 г.; аналитик Г.Ф. Некрасова

Результаты анализов образцов, вес. %			Пересчет анализов на 100% без H ₂ O и летучих		
9-5	9-6	193п	9-1	9-2	9-3
52,10	43,20	48,11	53,86	54,39	54,05
1,01	1,15	1,82	1,12	1,19	1,17
18,31	13,81	17,10	17,91	17,62	17,02
7,42	10,10	7,62	3,76	3,41	4,58
1,90	3,25	1,12	4,95	5,26	4,42
0,21	0,21	0,16	0,21	0,17	0,17
5,26	3,23	7,46	4,68	4,34	4,80
8,23	5,85	9,14	8,01	8,51	8,56
3,63	2,70	4,32	3,88	3,56	3,66
1,25	0,99	1,05	1,28	1,25	1,27
0,31	0,30	0,26	0,34	0,30	0,30
0,07	2,45	0,52			
0,56	7,02	0,57			
0,00	2,25	—			
0,23	3,50	—			
—	—	3,18			
100,49	100,01				
2,00	2,30	0,2			
895	980	450			

Разность весовых процентов по отношению к исходной породе						
9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	193п
+0,90	+1,40	+1,00	-1,40	-0,70	-2,00	-3,50
-0,20	-0,20	+0,13	0,00	-0,30	+0,05	-0,50
0,00	-0,20	-0,80	-0,50	+0,50	-1,60	-0,30
+0,50	+0,20	+1,30	+1,70	+4,20	+8,70	+4,60
-0,50	-0,20	-1,00	-2,20	-3,50	-1,60	-4,30
+0,05	0,00	0,00	+0,09	+0,03	+0,08	0,00
-0,40	-0,80	-0,30	+1,30	+0,10	-1,30	+2,40
+0,20	+0,70	+0,70	+0,60	+0,40	-0,90	+1,60
0,00	-0,30	-0,20	+0,10	-0,20	-0,60	+0,60
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,10	-0,18
-0,02	-0,06	-0,06	-0,08	-0,03	-0,05	-0,10

Таблица 48

Расчет баланса вещества по атомно-объемному методу при галоидном метасоматозе

Компоненты	Результаты анализов образцов, вес. %				Пересчет анализов	
	6п	190п	189п	188п	6п	190п
SiO ₂	53,08	78,57	61,75	60,63	53,00	80,92
TiO ₂	1,31	0,50	0,82	0,97	1,31	0,51
Al ₂ O ₃	71,93	4,52	9,23	11,84	17,89	4,66
Fe ₂ O ₃	3,26	2,44	4,65	5,30	3,25	2,51
FeO	5,40	0,95	0,66	2,32	5,39	0,98
MnO	0,17	0,06	0,07	0,12	0,17	0,06
MgO	5,13	1,89	2,97	3,78	5,12	1,94
CaO	7,85	2,87	3,80	5,50	7,84	2,95
Na ₂ O	3,80	1,03	1,80	2,30	3,80	1,06
K ₂ O	1,26	0,67	0,77	0,98	1,26	0,69
H ₂ O ⁺	0,18	1,97	1,54	1,23	0,18	2,03
H ₂ O ⁻	0,16	2,29	3,47	0,96	0,16	—
$\frac{1}{2}$ O ₂	0,36	0,19	0,24	0,33	0,36	0,19
CO ₂	0,27	—	—	—	0,27	—
F	—	2,50	12,00	5,00	—	2,57
O	—	—	—	—	—	—
Σ	100,16	100,45	103,74	101,26	100,00	101,07
O=F ₂	—	1,05	5,04	2,10	—	1,07
Σ	—	99,40	98,70	99,16	100,00	100,00
d	1,44	1,09	1,30	1,77	—	—
δ	2,79	2,00	1,95	2,41	—	—
n	48,00	48,00	34,0	27,00	—	—
Глубина разреза, м	Неизменная порода	Дневная поверхность	0,05	0,20	—	—
Температура в точке отбора, °C	—	50	250	300	—	—

ны хлоридами кальция, натрия и сульфатами магния. Водные вытяжки измененных пород были слабокислые или нейтральные. Минерализация их уменьшалась вверх по разрезу (табл. 50). Среди возгонных преобладали ангидрит, образующий легкие, рыхлые скопления, и галит, выступающий в роли цемента обломков лав.

Площадка V, кратер Былинкиной, шлаковый конус. Разрез взят, как пример конечных продуктов галоидного метасоматоза, у выхода режимной фумаролы с температурой газов 260°C на гривке шлакового конуса, которая на протяжении ряда лет находилась под наблюдением. Состав вулканических газов по данным Л.А. Башариной (1963) в первые годы после образования кратера был галоидным с большим количеством фтора (1951–54 гг.). Со временем в фумарольных газах резко уменьшились количества вулканических газов и воды (см. табл. 45). За эти годы (1951–70 гг.) породы в районе фумаролы были

пород, площадка III (d — удельный вес, δ — объемный вес, n — пористость)

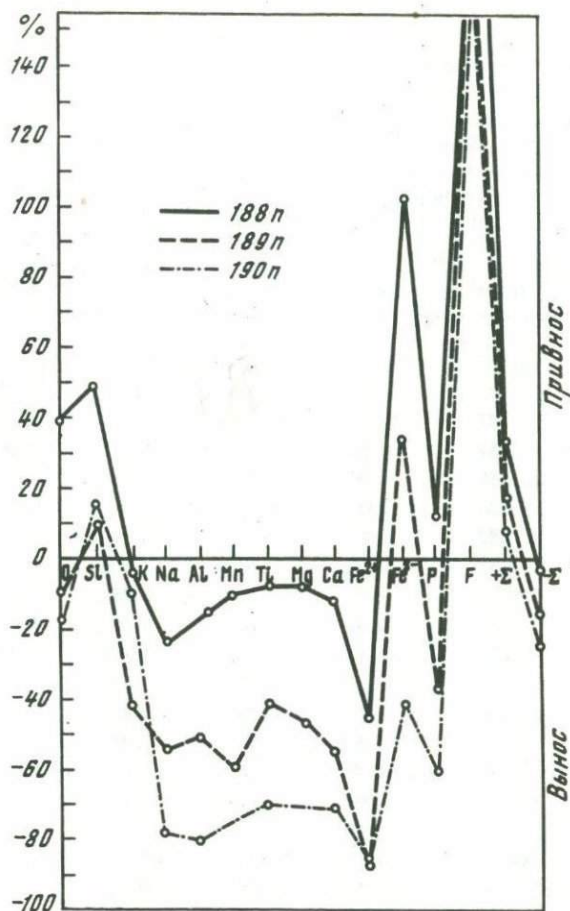
на 100%, H ₂ O — фоновая	Баланс вещества при галоидном метасоматозе					
	Количество атомов в 10000 Å ³					
	189п	188п	6п	190п	189п	188п
	64,84	61,74	76,47	88,38	84,46	109,50
	0,85	0,98	1,42	0,42	0,83	1,31
	9,69	12,08	30,45	6,00	14,89	25,27
	4,88	5,39	3,52	2,06	4,78	7,19
	0,69	2,35	6,50	0,89	0,75	3,48
	0,07	0,12	0,20	0,05	0,08	0,18
	3,08	3,86	11,01	3,16	5,98	10,21
	3,99	5,60	12,12	3,45	5,57	10,64
	1,89	2,33	10,64	2,25	4,77	8,02
	0,80	0,99	2,32	2,03	1,33	2,24
	1,52	1,24	1,73	14,80	14,08	14,68
	—	—	1,54	—	—	—
	0,25	0,33	0,44	0,17	0,28	0,50
	—	—	0,53	—	—	—
	12,59	5,09	—	8,88	51,90	28,57
	—	—	246,82	207,19	222,59	308,53
	105,24	102,10	405,72	339,73	412,29	530,32
	5,24	2,10	—	—	—	+ Σ
	100,00	100,00	—	—	—	— Σ
	—	—	—	—	—	Σ
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—

тот же состав вулканических газов по данным Л.А. Башариной (1963) в первые годы после образования кратера был галоидным с большим количеством фтора (1951–54 гг.). Со временем в фумарольных газах резко уменьшились количества вулканических газов и воды (см. табл. 45). За эти годы (1951–70 гг.) породы в районе фумаролы были

Таблица 48 (окончание)

Компоненты	Баланс вещества при галоидном метасоматозе					
	Привнос—вынос на 10000 А ³					
	190п		189п		188п	
	Абсолютная разность	% к 6п	Абсолютная разность	% к 6п	Абсолютная разность	% к 6п
SiO ₂	+11,91	+15,57	+7,99	+10,44	+33,03	+49,00
TiO ₂	-1,00	-70,40	-0,59	-41,50	-0,11	-7,74
Al ₂ O ₃	-24,45	-80,30	-15,56	-51,00	-5,28	-17,34
Fe ₂ O ₃	-1,46	-41,50	+1,26	+35,79	+3,67	+104,26
FeO	-5,61	-86,00	-5,75	-88,50	-3,02	-46,50
MnO	-0,15	-75,00	-0,12	-60,00	-0,02	-10,00
MgO	-7,85	-71,30	-5,03	-45,70	-0,80	-7,26
CaO	-8,67	-71,50	-6,55	-54,00	-1,48	-12,20
Na ₂ O	-8,39	-78,85	-5,87	-55,17	-2,62	-24,62
K ₂ O	-0,29	-12,50	-0,99	-42,67	-0,08	-3,44
H ₂ O ⁺	+13,07	+755,5	+12,35	+713,80	+12,95	+748,55
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	-0,27	-61,4	-0,16	-36,40	+0,06	+13,63
CO ₂	-0,53	Вынос	-0,53	Вынос	-0,53	Вынос
F	+8,88	Привнос	+51,90	Привнос	+28,57	Привнос
O	-39,63	-16,05	-24,23	-9,32	+61,71	+38,94
Σ	—	—	—	—	—	—
O=F ₂	+33,86	+8,34	+73,50	+18,11	+139,98	+34,48
Σ	-98,30	-24,22	-65,38	-16,11	-13,94	-3,43
d	-66,44	-15,88	+8,12	+2,00	+125,99	+31,06
δ	—	—	—	—	—	—
n	—	—	—	—	—	—
Глубина разреза, м	—	—	—	—	—	—
Температура в точке отбора, °С	—	—	—	—	—	—

Примечание. Дата отбора — август 1969 г., аналитик Г.Ф. Некрасова



Р и с. 44. Диаграмма приноса (+) и выноса (-) вещества при галоидном метасоматозе; площадка III

сильно изменены. Изменение небольшое по площади и в основном приурочено к дневной поверхности. Породы темно-серого и вишнево-бурого цвета превратились в результате изменения в светло-кремовые и розовые.

Внешне структура породы не изменилась, но порода была полностью опалитизирована. Удельный вес ее уменьшился от 1,60 до 1,20. Расчет баланса вещества по атомно-объемному методу показал (табл. 51, рис. 46), что из породы в процессе галоидного метасоматоза были вынесены все петрогенные элементы, кроме кремния.

В первые годы (1953–1956 гг.) постэруптивной деятельности на шлаковом конусе и лавовом потоке Былинкиной Л.А. Башарина (1963) отметила образования фторидов и хлоридов, железа, натрия, кальция, магния, алюминия. В наблюдаемый период возгоны были представлены опалом, гематитом, молизитом.

Таблица 49

Расчет баланса вещества по атомно-объемному методу при галоидном метасоматозе пород, площадка IV

Компоненты	Результаты анализов образцов, вес. %				Пересчет анализов	
	514п	156п	155п	154п	514п	156п
	SiO ₂	53,68	46,20	48,99	48,09	53,53
TiO ₂	1,05	0,60	0,81	0,87	1,05	0,63
Al ₂ O ₃	17,37	16,00	18,12	15,27	17,32	16,80
Fe ₂ O ₃	2,37	6,40	6,23	5,57	2,36	6,72
FeO	6,55	1,90	3,59	2,88	6,52	1,99
MnO	0,25	0,09	0,16	0,14	0,25	0,09
MgO	5,03	2,42	4,95	6,30	5,02	2,54
CaO	8,38	9,19	7,72	7,69	8,36	9,65
Na ₂ O	3,61	2,43	3,05	3,86	3,60	2,54
K ₂ O	1,22	0,96	1,14	1,20	1,22	1,01
H ₂ O ⁺	0,29	2,30	1,53	1,75	0,29	0,37
H ₂ O ⁻	0,12	3,50	1,81	1,74	0,12	—
P ₂ O ₅	0,35	0,23	0,29	0,28	0,35	0,24
SO ₃	—	7,95	1,54	3,84	—	8,36
CO ₂	—	0,45	0,45	0,47	—	0,48
F	—	0,10	1,36	0,45	—	0,10
O	—	—	—	—	—	—
Σ	100,27	100,72	101,74	100,40	100,00	100,04
O=F ₂	—	0,04	0,57	0,19	—	0,04
Σ	—	100,68	101,17	100,21	—	100,00
d	2,41	2,45	2,28	2,64	—	—
δ	2,78	2,81	2,74	2,81	—	—
n	13,3	13,00	17,00	6,00	—	—
Глубина разреза, м	Неизменная порода	0,10	0,40	0,80	—	—
Температура в точке отбора, °C	—	70	110	170	—	—

на 100%, H ₂ O, — фоновая	Баланс вещества при галоидном метасоматозе					
	Количество атомов в 10000 Å ³					
	155п	154п	514п	156п	155п	154п
—	49,92	49,58	129,26	119,11	114,04	131,15
—	0,83	0,90	1,91	1,16	1,43	1,79
—	18,46	15,73	49,34	48,65	49,79	49,08
—	6,36	5,74	4,30	12,41	10,93	11,43
—	3,64	2,97	13,17	4,08	6,95	6,57
—	0,16	0,14	0,51	0,19	0,31	0,31
—	5,05	6,50	18,07	9,30	17,20	25,64
—	7,86	7,93	21,64	25,39	19,25	22,48
—	3,10	3,40	16,86	12,10	13,74	17,45
—	1,16	1,24	3,76	3,16	3,38	4,19
—	0,30	0,25	4,67	6,06	4,57	4,41
—	—	—	1,93	—	—	—
—	0,28	0,28	0,71	0,50	0,54	0,63
—	1,58	3,97	—	15,40	2,77	7,88
—	0,47	0,49	—	1,61	1,47	1,77
—	1,39	0,47	—	0,78	10,05	3,93
—	—	—	411,56	432,41	388,08	453,4
—	100,57	100,19	677,68	692,31	645,34	742,12
—	0,57	0,19	—	—	—	+Σ
—	100,00	100,00	—	—	—	-Σ
—	—	—	—	—	—	Σ
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—

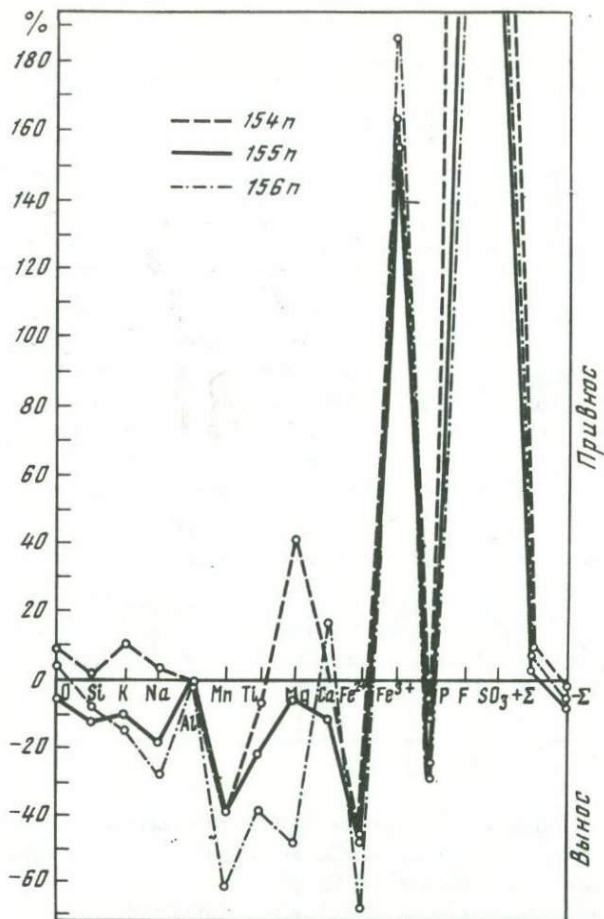
Таблица 49 (окончание)

Компо- ненты	Баланс вещества при галоидном метасоматозе					
	Привнос—вынос на 10000 Å ³					
	156п		155п		154п	
	Разность	% к 514п	Разность	% к 514п	Разность	% к 514п
SiO ₂	-10,15	-7,85	-15,22	-11,77	+2,89	+2,23
TiO ₂	-0,75	-39,26	-0,48	-25,13	-0,12	-6,28
Al ₂ O ₃	-0,69	-1,39	+0,45	+0,91	-0,26	-0,52
Fe ₂ O ₃	+8,11	+188,60	+6,63	+154,18	+7,13	+165,80
FeO	-9,09	-69,00	-6,22	-47,22	-6,60	-48,06
MnO	-0,32	-62,77	-0,20	-39,40	-0,20	-39,21
MgO	-8,77	-48,53	-0,87	-4,80	+7,57	+41,89
CaO	+3,75	+17,32	-2,39	-11,04	+0,84	+3,88
Na ₂ O	-4,76	-28,23	-3,12	-18,15	+0,59	+3,50
K ₂ O	-0,60	-15,96	-0,38	-10,10	+0,43	+11,43
H ₂ O ⁺	+1,45	+31,05	-0,10	-2,14	-0,26	-5,56
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	-0,2	-29,58	-0,17	-23,94	-0,08	-11,26
SO ₃	+15,40	Привнос	+2,77	Привнос	+7,88	Привнос
CO ₂	+1,61	Привнос	+1,47	Привнос	+1,77	Привнос
F ₂	+0,78	Привнос	+10,05	Привнос	+3,93	Привнос
O	+20,85	+5,06	-23,48	-5,7	+42,84	+10,16
Σ	—	—	—	—	—	—
O=F ₂	+51,95	+7,66	+21,37	+3,15	+74,87	+11,04
Σ	-35,34	-5,21	-52,65	-7,76	-7,52	-1,1
	+16,61	+2,45	-30,27	-4,61	+67,35	+9,94

Примечание. Дата отбора — июнь 1968 г., аналитик О.М. Табакова

Анализ разрезов, отобранных на разных стадиях постэруптивной деятельности на Прорыве Пийпа и кратера Былинкиной в различных температурных условиях показывает, что в зонах воздействия на породы фумарольных газов, в кислой части которых преобладали галоиды, наибольшее изменение претерпевают шлакоподобный и высокопористый материалы. Интенсивность выноса петрогенных элементов идет по схеме Ca > Mg > Fe > Na > Al > K > Si. В целом галоидный метасоматоз характеризуется выносом вещества. Скорость процесса регулируется температурой фумарольных газов и количеством воды в их составе: при их повышении скорость процесса возрастает.

Галоидно-сульфатный метасоматоз рассмотрен нами на примере изменения пород на куполе Новый.



Р и с. 45. Диаграмма привноса (+) и выноса (-) вещества при галоидном метасоматозе; площадка IV

Породы купола представлены светло-серыми плотными разностями роговообманково-пироксеновых андезитов. Главными породообразующими минералами являются плагиоклаз, ромбический и моноклинный пироксен, роговая обманка. Плагиоклаз вкрапленников представлен крупными таблицами 1,5–2 мм, по составу относится к лабрадору с вариациями от W 50–52 до W 63. Ромбический пироксен отмечен в больших количествах, чем моноклинный, в виде вытянутых призмочек и кристаллов 0,3–0,4 мм. Моноклинный пироксен образует короткостолбчатые кристаллы размером 0,3–0,4 мм. Роговой обманки мало. Основная масса гиалопилитовая и микролитовая. Среди субфенокристаллов преобладают плагиоклаз (60–70%) и гиперстен (30–40%). Промежутки между ними заполнены стеклом (Горшков, Богоявленская, 1965).

Фумарольные газы (см. табл. 45) представлены парами воды, воздухом и незначительным количеством вулканических газов. Среди послед-

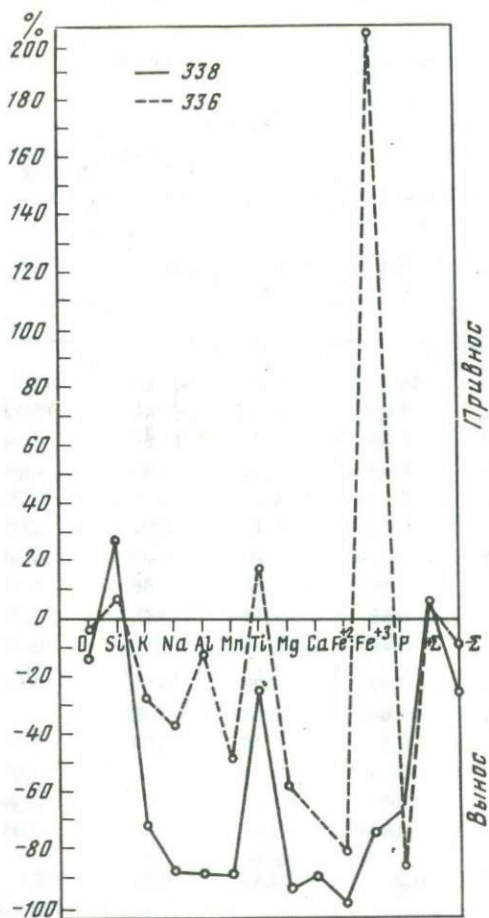
Т а б л и ц а 50

Химический состав водных вытяжек измененных пород при галоидном метасоматозе, площадка IV (на 100 г воздушносухого материала)

Компоненты	Образцы					
	154п		155п		156п	
	мг	мг-экв	мг	мг-экв	мг	мг-экв
Na ⁺	858,25	37,32	20,80	0,90	5,00	0,22
K ⁺	87,5	2,23	1,20	0,03	2,25	0,05
Ca ²⁺	450,53	22,46	842,20	42,02	391,67	19,56
Mg ²⁺	713,83	58,72	209,33	17,19	24,69	2,03
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ΣK	2110,11	120,73	1194,26	60,14	423,61	21,86
F ⁻	1,50	0,07	1,25	0,06	2,25	0,11
Cl ⁻	1836,8	51,90	1496,4	42,3	120,5	3,38
SO ₄ ²⁻	2926,6	61,00	1027,0	21,40	673,2	14,01
HCO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—
ΣA	4764,9	112,97	2524,65	63,76	795,95	17,50
pH	7,50	—	4,20	—	4,50	—

них сразу после образования купола преобладали сернистые газы, характерные для андезитовых куполов. Со временем их доля уменьшилась, а галоидных увеличилась (Башарина, 1964).

Петрографическое изучение измененных пород показало, что породы сильно опалитизированы. Более сильным изменениям подверглись плагиоклазы (рис. 47, см. прилож. табл. XIV в конце книги) и ромбические пироксены, моноклинные пироксены, как и основная масса, изменились сравнительно мало. Эталонном конечной метасоматической породы можно считать обр. 66 плотного опалита, белого цвета с тонкой вкрапленностью серы. В табл. 52 приведено несколько анализов измененных пород, отобранных на дневной поверхности при различных температурах. Образцы 66, 80, 77/1, 77/2 отобраны в районе третьей и четвертой fumarol. Газы, воздействующие на породы, близки по составу (см. табл. 45). Большой интерес представляют образцы измененных пород 77/1 и 77/2. При их петрографическом изучении в шлифе было отмечено огромное количество округлых пустот (рис. 48, см. прилож. табл. XV в конце книги). Они образовались, вероятно, под воздействием агрессивных вулканически газов, о чем свидетельствует большая пористость ($n = 52,0$) измененной породы по сравнению с исходной ($n = 18,00$). Анализ петрографического материала и химического состава измененных пород (см. табл. 52) позволяет сказать, что под воздействием газов галоидно-сульфатного состава



Р и с. 46. Диаграмма привноса (+) и выноса (-) вещества при галоидном метасоматозе, площадка V

происходил вынос всех петрогенных элементов, за исключением кремния и незначительный привнос кремния, серы, фтора, воды (рис. 49). Интенсивность выноса петрогенных элементов происходила по схеме: Na, Ca, Mg, Al > Fe > K > Si. Возгоны, образованные на fumarольных площадках, в основной своей массе были представлены сульфатами Ca, Mg, Al, Fe, Na, серой и опалом, в незначительном количестве фторидами. Хлористых соединений встречено не было.

В ы в о д ы.1. Исходя из химического состава вулканических возгонов и измененных пород, можно однозначно утверждать, что макроэлементы, входящие в состав возгонов, в основной своей массе вынесены fumarольными газами из пород.

2. Интенсивность выноса петрогенных элементов идет по схеме: для галоидного метасоматоза — Ca > Mg > Fe > Na > Al > K > Si, а для галоидно-сульфатного — Na, Ca, Mg, Al > Fe > K > Si.

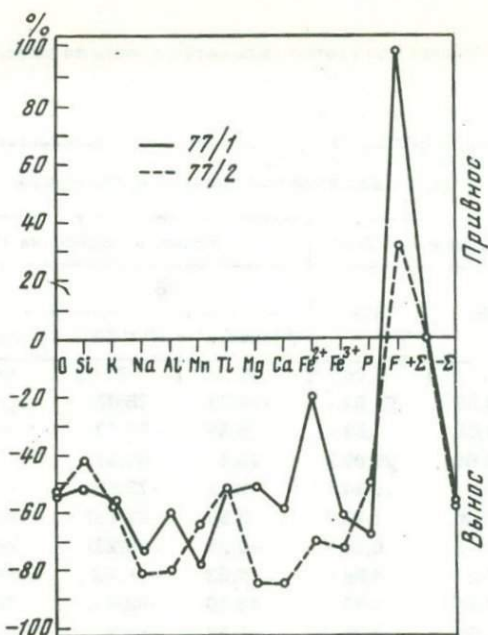
Таблица 51

Расчет баланса вещества по атомно-объемному методу при галоидном метасоматозе пород, площадка V

Компоненты	Результаты анализов образцов, вес. %			Пересчет анализов на 100%, H ₂ O — фоновая		
	537	336	338	537	336	338
SiO ₂	52,78	85,92	56,30	53,50	91,36	62,00
TiO ₂	1,12	1,05	1,30	1,13	1,12	1,44
Al ₂ O ₃	17,28	2,35	15,01	17,51	2,50	16,53
Fe ₂ O ₃	2,89	0,98	8,88	2,93	1,04	9,71
FeO	5,60	0,06	1,06	5,68	0,06	1,17
MnO	0,21	0,03	0,11	0,21	0,03	0,12
MgO	4,81	0,32	1,99	4,87	0,34	2,19
CaO	8,43	1,10	2,69	8,55	1,17	2,96
Na ₂ O	3,43	0,50	2,16	3,48	0,53	2,37
K ₂ O	1,12	0,40	0,82	1,13	0,42	0,90
H ₂ O ⁺	0,00	3,70	6,25	0,00	0,52	0,50
H ₂ O ⁻	0,20	2,86	3,58	0,20	—	—
P ₂ O ₅	0,80	0,14	0,10	0,81	0,15	0,11
SO ₃	—	0,03	—	—	0,03	—
CO ₂	—	0,65	—	—	0,69	—
Cl	—	0,04	—	—	0,04	—
O	—	—	—	—	—	—
Σ	98,67	100,13	100,19	100,00	100,00	100,00
d	1,60	1,20	1,48			
δ	2,79	2,21	2,73			
n	42,70	46,00	46,00			
Глубина разреза, м	Неизменная порода	0,05	0,3			
Температура в точке отбора, °C	—	90	200			

Примечание. Дата отбора — июнь, 1967 г., аналитик М.И. Милованова

Баланс вещества при галоидном метасоматозе						
Количество атомов в 10000 Å ³			Привнос—вынос на 10000 Å ³			
537	336	338	336		338	
			Разность	% к 537	Разность	% к 537
85,77	109,85	91,94	+24,08	+28,07	+6,17	+7,20
1,36	1,01	1,61	-0,35	-25,70	+0,25	+18,40
33,11	3,54	28,92	-29,57	-89,30	-4,19	-12,65
3,53	0,94	10,84	-2,59	-73,40	+7,31	+207,08
7,61	0,06	1,45	-7,55	-99,21	-6,16	-80,94
0,28	0,03	0,14	-0,25	-89,28	-0,14	-50,00
11,64	0,61	4,84	-11,03	-94,70	-6,80	-58,42
14,66	1,51	4,71	-13,10	-89,40	-9,95	-67,87
10,82	1,24	6,82	-9,58	-88,50	-4,00	-36,90
2,31	0,64	1,70	-1,67	-72,30	-0,61	-26,40
—	4,17	4,95	+4,17	Привнос	+4,95	Привнос
2,14	—	—	—	—	—	—
1,10	0,36	0,13	-0,74	-67,30	-0,97	-88,2
—	0,03	—	+0,03	Привнос	—	—
—	1,13	—	+1,13	Привнос	—	—
—	0,08	—	+0,08	Привнос	—	—
273,78	236,92	264,94	-36,8	-13,44	-8,84	-3,23
448,10	362,12	422,9				
		+Σ	+29,49	+6,58	+18,68	+4,17
		-Σ	-113,23	-25,27	-41,66	-9,30
		Σ	-83,74	-18,69	-22,98	-5,13



Р и с. 49. Диаграмма привноса (+) и выноса (-) вещества при галоидно-сульфатном метасоматозе

3. Воздействие вулканических газов на изверженные породы на fumarольных площадках активных вулканов обычно кратковременно и ограничено небольшими площадями.

Скорость процессов газового метасоматоза зависит:

а) от температуры и химического состава fumarольных газов. Большую роль в ускорении процессов изменения пород играет количество воды в составе fumarольного газа. При больших количествах воды процессы газового метасоматоза многократно увеличиваются;

б) от плотности исходного материала. Плотный материал замедляет процесс газового метасоматоза, раздробленный и пористый ускоряет.

МЕТАЛЛЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

При извержении вулканов происходит бурное отделение газовой фазы, всегда сопровождающее эксплозии, лавовые излияния, выжимание экструзивных куполов. При остывании изверженного лавового и пирокластического материалов выделяются окклюдированные газы. Как справедливо отмечала С.И. Набоко (1959), необходимо различать процессы отделения летучих с лавовых и пирокластических потоков от газоотделений, приуроченных к вулканическим массам над каналами вулканов. Рассматривая первые, мы наблюдаем выделение газов только извергнутыми лавовыми массами; во втором случае к газам, выделяющимся из пород, примешиваются ювенильные компоненты газов магматического очага. Изливающаяся на дневную поверхность лава представляет собой вязкую высокотемпературную (900—1100°C) массу, насыщенную газами. При затвердевании лавового потока на его поверхности в ряде мест концентрируются фумаролы. Состав фумарольного газа формируется за счет окклюдированного газа и атмосферного воздуха. Результатами многочисленных анализов определен состав таких фумарольных газов, представленных в большинстве случаев H_2O , CO_2 , HCl , HF , SO_2 , H_2 , NH_3 , CH_4 , H_2 , CO , O_2 , N_2 . В микроколичествах в них присутствуют летучие соединения петрогенных и редких элементов. Данные по макро- и микрохимическому составу возгонов позволяют сказать, что наиболее вероятной формой переноса элементов в газовой фазе следует считать галоидную форму в виде комплексных соединений.

Редкие и рассеянные элементы газовой фазы концентрируются в возгонах, которые служат своего рода индикаторами состава летучих магмы. В то же время возгоны не полностью отражают состав летучих. Изучение особенностей распределения редких и рассеянных элементов в зависимости от состава исходной лавы и динамики извержения, от стадии постэруптивного процесса помогает понять условия переноса металлов вулканическими газами и участие этого процесса в образовании рудных месторождений.

Формы нахождения элементов-примесей в возгонах различны. Большинство из них присутствуют в виде изоморфных примесей и только ванадий, бор, медь, свинец, олово, ртуть, мышьяк образуют самостоятельные, хотя и редко встречающиеся минералы.

Микроэлементный состав конденсатов вулканических газов

В работе впервые приведены данные количественного спектрального анализа о содержании металлов непосредственно в конденсатах. В ряде конденсатов количественным спектральным анализом были определены металлы. Анализ проб был проведен в спектральной лаборатории ИГЕГ*

Таблица 53. Содержание микроэлементов на 1000 л газа, мг (анализы конденсатов)

Компоненты	Вулкан Ключевской			
	1971 г	1971 г.	1971 г.	1971 г.
	Прорыв Пийпа		Кратер Былин-киной	Кратер Билукай
	Шлаковый конус, 280°	Эксплозивная воронка, 180°	Шлаковый конус, 340°	Шлаковый конус, 180°
H ₂ O г/л	Сл.	Сл.	0,2	0,001
F ²	—	—	0,00	—
Cl ⁻	—	—	255,3	—
SO ₄ ⁻²	—	—	19,20	—
Cd	0,5	0,000	0,004	0,0006
Ag	0,005	0,044	0,0004	0,00002
Pb	0,06	0,044	0,0007	0,00005
Zn	8,00	28,8	0,32	0,013
Ni	0,20	1,28	0,014	0,0004
Co	0,03	0,00	0,001	0,000
Sn	0,000	0,06	0,004	0,00004
W	0,000	0,44	0,004	0,000
Mo	0,1	0,48	0,0004	0,0000
Cl + F/SO ₄	—	—	13,3	—
Pb : Zn	0,007	0,002	0,002	0,003
Ni : Co	7,0	—	14,0	—

Таблица 53 (окончание)

Компоненты	Вулкан Безымянный			
	1971 г.	1968 г.	1968 г.	1968 г.
	Привершинная фумарола		СВ склон купола, 96°	Агломератовый поток, 83°
	280°	255°		
H ₂ O г/л	3,0	3,0	5,5	2,0
F ²	3900,0	—	—	—
Cl ⁻	14 370,0	723,0	425,0	56,6
SO ₄ ⁻²	18 517,5	5550,0	770,0	114,0
Cd	0,48	0,06	—	—
Ag	0,009	0,006	0,005	0,006
Pb	0,033	0,03	—	0,06
Zn	12,00	30,00	8,0	1,8
Ni	6,00	0,18	4,00	0,06
Co	0,036	0,000	0,000	0,000
Sn	0,06	0,024	0,00	0,008
W	0,12	0,000	0,00	0,000
Mo	0,66	0,012	0,00	0,000
Cl + F/SO ₄	0,98	0,13	0,55	0,5
Pb : Zn	0,003	0,001	—	0,004
Ni : Co	166,0	—	—	—

Примечание. Аналитик Г.В. Белоусов, ИГЕМ, Москва

(Москва; аналитик Г.Е. Белоусов). При сравнении аналитических данных спектрального анализа (табл. 53), полученных по Прорыву Пийпа (1966), с данными по прорывам Билюкая (1938), Былинкиной (1951, вулкан Ключевской) подтверждается представление об уменьшении количества и содержания редких элементов в зависимости от стадии постэруптивного цикла. Для купола Нового мы такими данными не располагаем, но, вероятно, процесс отделения летучих протекает аналогично, с уменьшением их концентрации во времени. Дополнительные данные о составе металлов в фумарольных газах были получены при изучении возгонов, которые являются концентраторами редких элементов. Изучая их геохимию, можно расширить понятие о возможностях переноса металлов в газовой фазе.

Геохимическая специализация рудных элементов в вулканических возгонах

Под геохимической специализацией рудных элементов в вулканических возгонах мы понимаем такие уровни их концентрации, которые превышают их содержание в материнских породах. Сравнение проводилось среди групп возгонов по типам (галоиды, сульфаты, окислы, гидроокислы и др.), температуре фумарольных газов и месту локализации фумарольных площадок.

Одной из задач, поставленных перед нами, являлось установление общих тенденций и зависимостей, связывающих различные рассматриваемые нами микрокомпоненты. Эти связи, обусловленные физико-химическим сходством элементов, проявляются далеко не во всех случаях. Оценка зависимости между содержаниями компонентов, охарактеризованных с помощью приближенно-количественного спектрального анализа, между содержаниями отдельных компонентов и температурой фумарольных струй проводилась методом "дробового выстрела", приведенным в работе Р.Л. Миллера и Дж. Кана (1965) (цитируется по работе В.Н. Бондаренко, 1970). Результаты соответствующих коэффициентов корреляции приведены в табл. 54, 55. Численная величина коэффициента корреляции может меняться от нуля (когда сравниваемые величины полностью независимы и какая-либо связь между ними отсутствует) до единицы (при существовании полной функциональной прямолинейной связи между двумя величинами). При положительном значении величины коэффициента корреляции — зависимость прямая, положительная; отрицательное его значение указывает на обратную связь. Для наглядности при сопоставлении отдельных компонентов были построены графики (рис. 50).

К л ю ч е в с к о й в у л к а н , П р о р ы в П и й п а. Уникальная коллекция вулканических возгонов была собрана на Прорыве Пийпа. Здесь, впервые на протяжении большого отрезка времени были проведены наблюдения за остыванием изверженного материала, потерявшего связь с выводящим каналом.

Анализ полученных данных по геохимической специализации рудных элементов в возгонах Прорыва Пийпа позволил выявить некоторые закономерности в распределении последних как в пространственной, так и во временной связи. Как было показано выше, состав вулканических га-

Таблица 54

Оценка коэффициента корреляции методом "дробового выстрела", компонент — температура

Зависимость компонент— температура	r — Коэффициент корреляции $ c $ — Критическое значение коэффициента корреляции	Примечание
Сu : t° Прорыв Пийпа		
Галоиды	$r = 0,22$ $ c = 0,29$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Сульфаты	$r = 0$ $ c = 0,35$ $r < c $	То же
Купол Новый		
Сульфаты	$r = 0,19$ $ c = 0,35$ $r < c $	"
Прорыв Пийпа		
Галоиды	$r = -0,52$ $ c = 0,35$ $r > c $	Обратная линейная зависимость
Сульфаты	$r = 0,48$ $ c = 0,43$ $r > c $	То же
V : t° Купол Новый		
Сульфаты	$r = 0,27$ $ c = 0,41$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Прорыв Пийпа		
Галоиды	$r = 0,36$ $ c = 0,35$ $r > c $	Прямая линейная зависимость
Сульфаты	$r = -0,2$ $ c = 0,58$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Пi : t° Купол Новый		
Сульфаты	$r = 0,53$ $ c = 0,51$ $r > c $	Прямая линейная зависимость
Прорыв Пийпа		
Галоиды	$r = 0,12$ $ c = 0,2$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Сульфаты	$r = 0,33$ $ c = 0,61$ $r < c $	То же
Pb : t° Купол Новый		
Сульфаты	$r = 0,27$ $ c = 0,41$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Прорыв Пийпа		
Галоиды	$r = 0,22$ $ c = 0,41$ $r < c $	То же

Таблица 54 (окончание)

Зависимость компонент-температура	r – Коэффициент корреляции $ c $ – Критическое значение коэффициента корреляции	Примечание
Pb : t° Сульфаты	$r = 0,22$ $ c = 0,41$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Ni : t° Купол Новый Сульфаты	$r = 0$ $ c = 0,52$ $r < c $	То же

Таблица 55

Оценка коэффициента корреляции методом "дробового выстрела" между отдельными компонентами в возгонах

Зависимость между компонентами	r – Коэффициент корреляции $ c $ – Критическое значение коэффициента корреляции	Примечание	
Cu : V Прорыв Пийпа Галоиды	$r = -0,04$ $ c = 0,26$ $r < c $	Нет линейной зависимости	
	Сульфаты	$r = 0,16$ $ c = 0,27$ $r < c $ То же	
Купол Новый Сульфаты	$r = 0,37$ $ c = 0,27$ $r > c $	Прямая линейная зависимость	
Прорыв Пийпа Галоиды	$r = 0,62$ $ c = 0,32$ $r > c $	То же	
	Сульфаты	$r = 0,17$ $ c = 0,40$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Co : Ni Купол Новый Сульфаты	$r = 0$ $ c = 0,43$ $r < c $	То же	
	Прорыв Пийпа Галоиды	$r = -0,14$ $ c = 0,35$ $r < c $	—"
	Сульфаты	$r = -0,2$ $ c = 0,58$ $r < c $	—"
Pb : Zn Купол Новый Сульфаты	$r = 0,2$ $ c = 0,36$ $r < c $	—"	

Таблица 55 (окончание)

Зависимость между компонентами	r — Коэффициент корреляции $ c $ — Критическое значение коэффициента корреляции	Примечание
Pb : Zn Прорыв Пийпа Галоиды	$r = 0,26$ $ c = 0,31$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Сulfаты	$r = 0,17$ $ c = 0,40$ $r < c $	То же
Ti : V Купол Новый Сulfаты	$r = -0,03$ $ c = 0,35$ $r < c $	"
Прорыв Пийпа Галоиды	$r = 0,19$ $ c = 0,27$ $r < c $	"
Сulfаты	$r = 0,03$ $ c = 0,35$ $r < c $	"
Cu : Pb Купол Новый Сulfаты	$r = 0,74$ $ c = 0,36$ $r > c $	Прямая линейная зависимость
Прорыв Пийпа Галоиды	$r = 0,31$ $ c = 0,35$ $r < c $	Нет линейной зависимости
Сulfаты	$r = -0,2$ $ c = 0,53$ $r < c $	То же
Pb : Ti Купол Новый Сulfаты	$r = 0,3$ $ c = 0,41$ $r < c $	"
Прорыв Пийпа Галоиды	$r = 0,43$ $ c = 0,53$ $r < c $	"
K : Ti Купол Новый Сulfаты	$r = 0,3$ $ c = 0,57$ $r < c $	"
Mo : W Купол Новый Сulfаты	$r = 0,24$ $ c = 0,35$ $r < c $	"

зов находится в прямой зависимости от времени постэруптивного цикла. Во время пароксизмов и сразу после них вулканических газы и их конденсаты характеризуются повышенной концентрацией отдельных компонентов. Со временем, несмотря на сохраняющиеся высокие температуры фумарольных газов, значение последних резко падает. Количество возгонов на фумарольных площадках, по визуальным наблюдениям, также уменьшается во времени. Содержания рудных элементов в возгонах, отобранных в начальный период постэруптивного процесса, на несколько порядков выше, чем в последующие периоды.

Расчет коэффициента корреляции компонент—температура для вулканических возгонов однозначно показал, что в большинстве случаев линейной зависимости не наблюдается. Значение в случае ванадий — температура фумарольных газов находятся в обратной линейной зависимости, т. е. при низких температурах ванадия больше, чем при высоких (см. табл. 54). Эта зависимость хорошо выражена на графике (рис. 51).

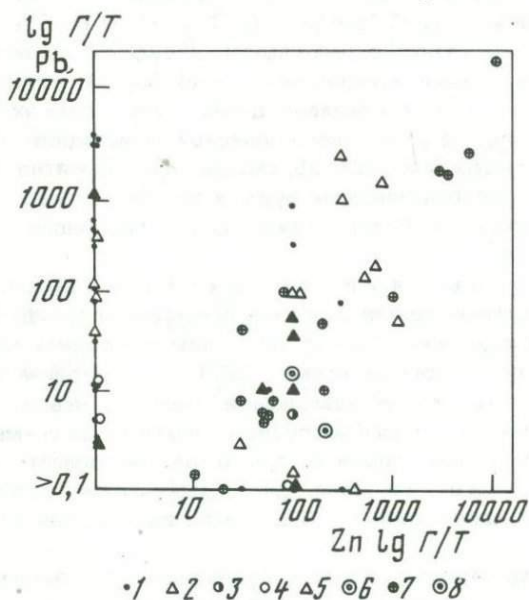
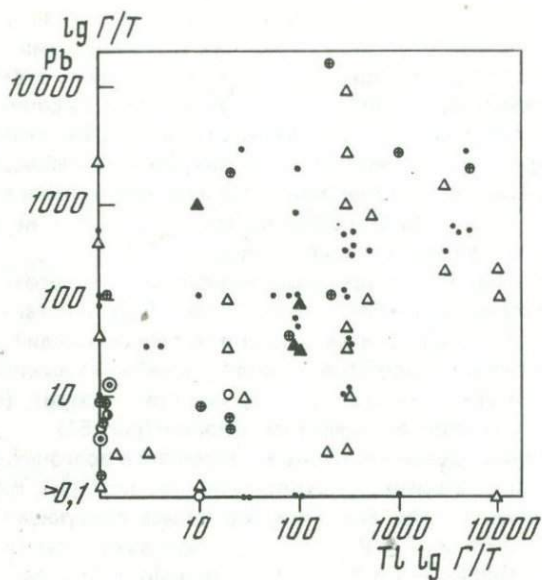
Для выяснения поведения рудных элементов в возгонах в зависимости от их типа были построены кумулятивные кривые (рис. 52). В пределах каждого отдельного типа возгонов получилась следующая зависимость: галоиды — $Cu > Pb > Tl > V > Zn > Sn > Mo$, высокотемпературные сульфаты — ($t > 150^\circ C$) — $Cu > V > Tl > Pb > Mo > Zn > Sn$, низкотемпературные сульфаты — ($t < 150^\circ C$) — $Cu > V > Tl > Pb, Zn, Mo, Sn$. Гistogramмы пространственного распределения рудных элементов (рис. 53) выявляют повышенные концентрации меди, свинца, таллия, молибдена в возгонах лавовой бокки и ванадия, цинка — в возгонах взрывных воронок. В возгонах не установлено линейной зависимости между содержаниями компонентов (см. табл. 55, см. рис. 50). Вероятно, закономерности геохимической специализации рудных элементов, полученные для возгонов Прорыва Пийпа, будут характерны для подобного типа геологических образований.

Безымянный вулкан, экстрезивный купол Новы й. Минеральный состав возгонов представлен сульфатами, образования галоидов единичны. На куполе Новом с момента его образования (1956 г.) и по настоящее время (1971 г.) периодически происходят взрывно-экстрезивные извержения, поэтому невозможно показать характер изменения содержаний рудных элементов во времени.

Количества рудных элементов в возгонах не зависят от температуры фумарольных газов (см. табл. 54), исключение составляет таллий, (коэффициент корреляции $r = 0,53$, слабо выраженная линейная зависимость).

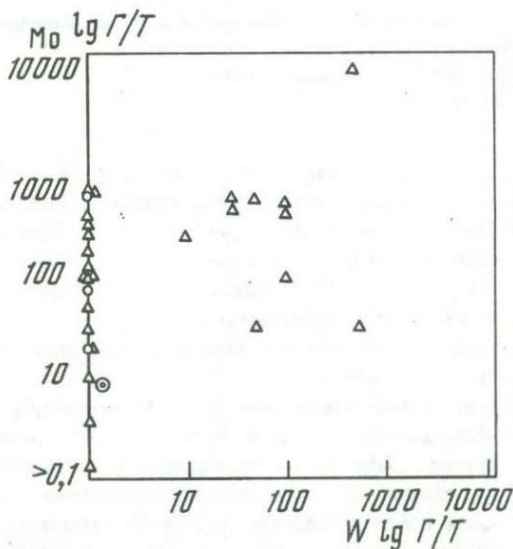
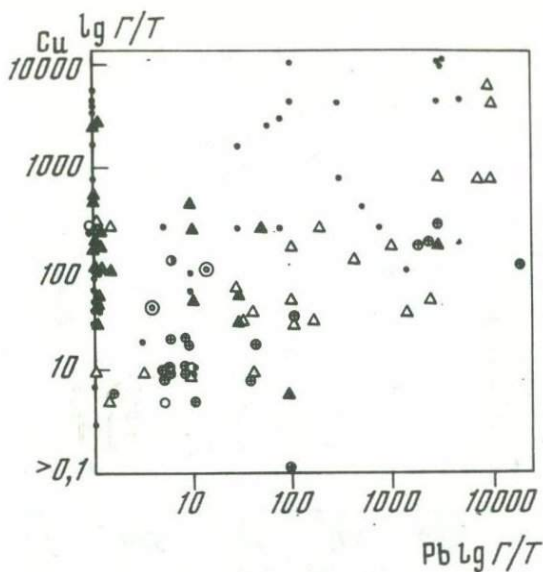
Анализ кумулятивных кривых, построенных для разных типов возгонов, показал, что геохимическая специализация рудных элементов в галоидах выражена очень слабо в сравнении с сульфатами. Распределение рудных элементов в сульфатах подчиняется следующей закономерности: $V > Pb > Cu > Mo > Zn > Tl > Sn$ (рис. 52).

На гistogramмах (рис. 53), построенных по принципу пространственного распределения возгонов, четко выражено, что в возгонах с вершины купола Нового были определены значительные концентрации рудных элементов; в наблюдаемый период (1968—1971 гг.) там происходило выжи-



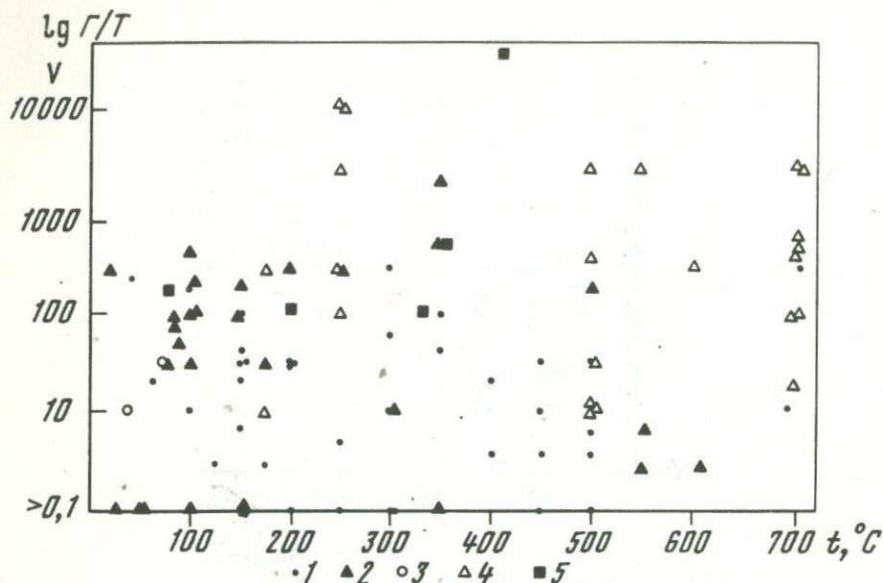
Р и с. 50. Зависимость между содержаниями в возгонах отдельных микроэлементов

1 – галоиды; 2 – сульфаты; 3 – лава (Прорыв Пийпа, вулкан Ключевской); 4 – галоиды; 5 – сульфаты; 6 – лава (купол Новый, вулкан Безымянный); 7 – возгоны смешанного состава; 8 – лава (вулкан Карымский, лавовый поток дацитового состава, извержение 1963 г.)



мание небольших экстрезий. В возгонах со склонов купола количества рудных элементов обычно были на порядок меньше; исключение составили ванадий и молибден, значения которых в возгонах или равны содержаниям в вершинных образованиях, или выше них.

В возгонах не установлено линейной зависимости между содержаниями рудных компонентов (см. табл. 55, см. рис. 50); лишь для пар Cu/V и Cu/Pb установлена весьма отчетливая положительная связь ($r_{Cu/V} = 0,37$; $r_{Cu/Pb} = 0,74$).



Р и с. 51. Зависимость между содержаниями в возгонах ванадия и температурой фумарольных газов

1 — галоиды; 2 — сульфаты (Прорыв Пийпа); 3 — галоиды; 4 — сульфаты; 5 — окислы (купол Новый)

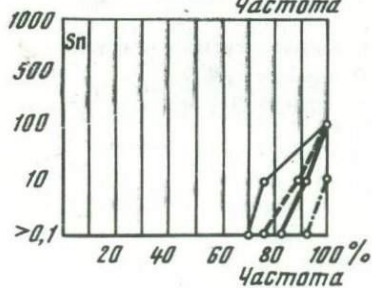
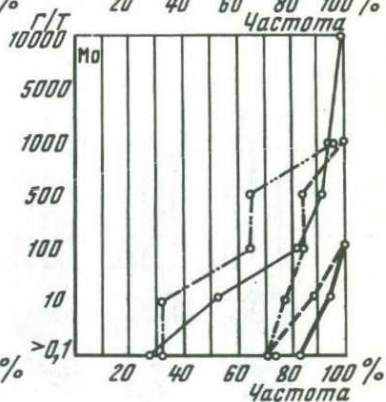
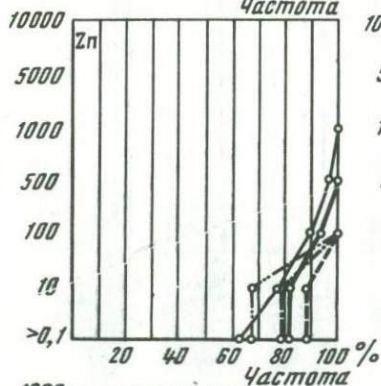
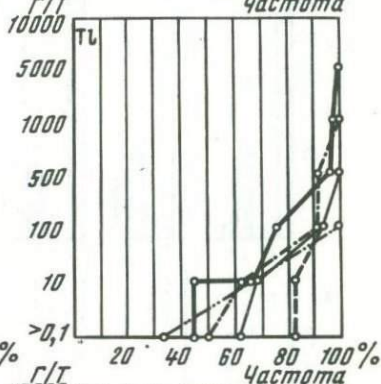
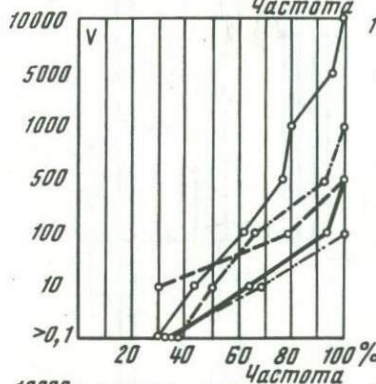
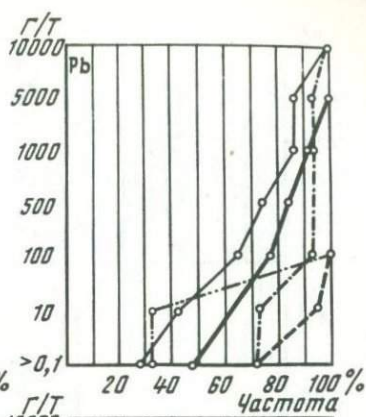
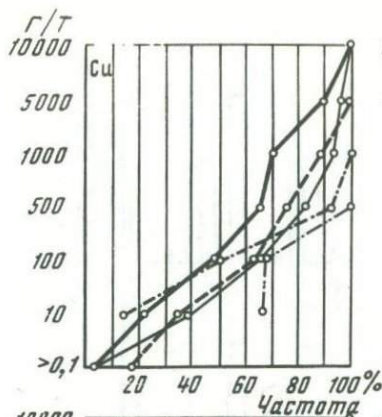
Мутновский, Авачинский, Корякский вулканы. Геохимической специализации металлов в возгонах, собранных на фумарольных полях данных вулканов, не наблюдается. Возгоны однотипны как по химическому, так и по минералогическому составу. Минеральный состав представлен элементарной серой, гипсом, водными сульфатами, пиритом и, в единичных случаях, нашатырем.

Рассмотрим поведение некоторых микроэлементов в постэруптивном процессе на отдельных вулканах.

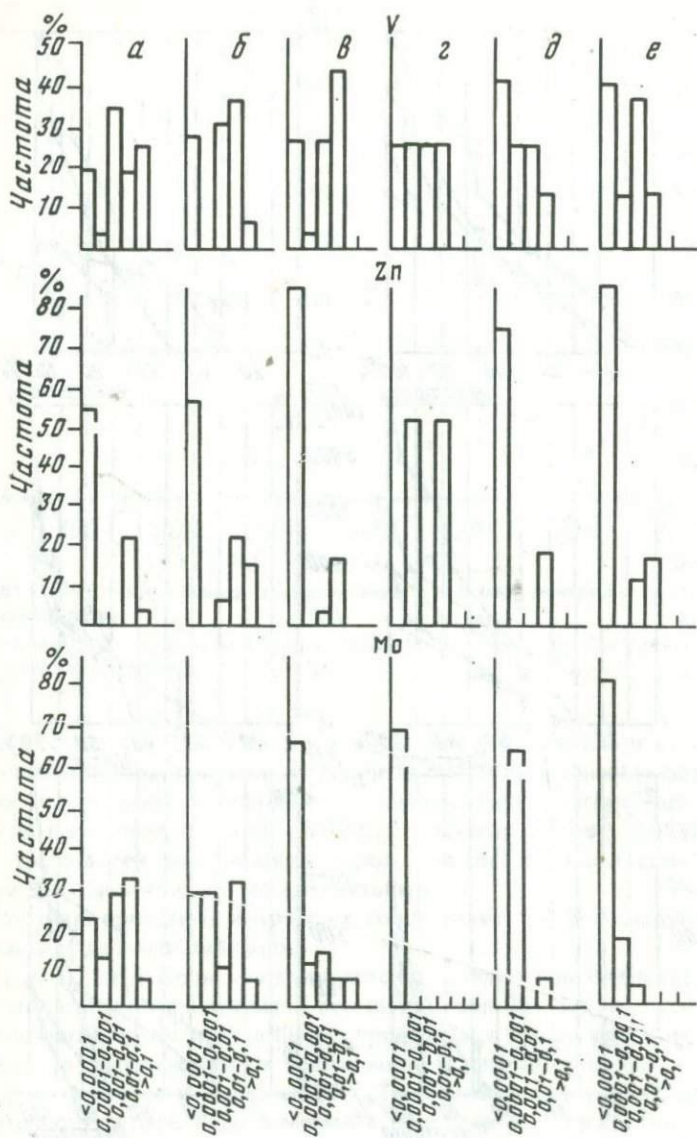
Б р о м и й о д. Бром и йод являются непременными спутниками хлора. Из сводной таблицы анализов возгонов (табл. 56) видно, что наибольшие количества брома и йода были определены в нашатырях и сильвинитах. Хорошо прослеживается зависимость содержания брома и йода в возгонах от времени их образования. Так, в нашатыре лавового потока Туйлы, спустя четыре года с момента образования потока, было $8,28 \cdot 10^{-4}\%$ брома, в то время, как в свежих нашатырях, отобранных на лавовых потоках Билюкая и Былинкиной количество брома колебалось в пределах $1,6 \cdot 10^{-1} - 5,0 \cdot 10^{-2}\%$. Уменьшение содержания брома и йода в возгонах хорошо согласуется с общей тенденцией уменьшения галоидов в фумарольных газах во времени.

Р и с. 52. Содержание металлов в возгонах

1 — галоиды (48); 2 — сульфаты, $t < 150^\circ\text{C}$ (9); 3 — сульфаты, $t > 150^\circ\text{C}$ (17) (Прорыв Пийпа); 4 — галоиды (5); 5 — сульфаты, $t > 150^\circ\text{C}$ (28) (купол Новый)



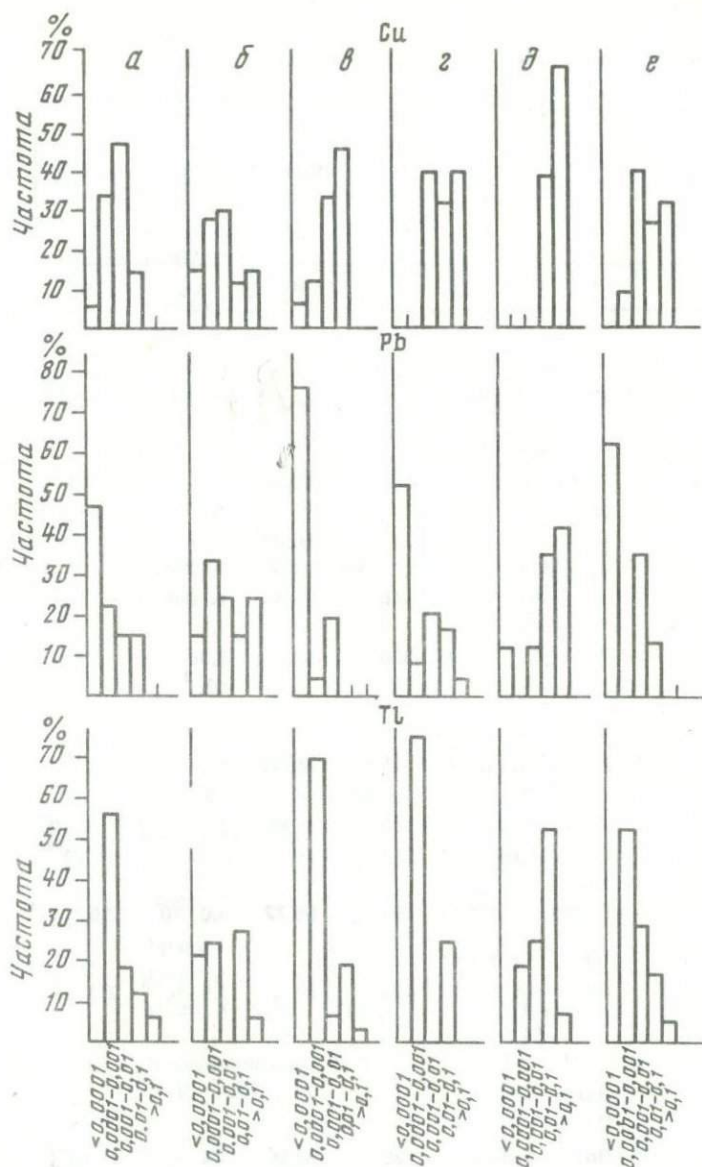
- 1
- - - 2
- · - 3
- 4
- 5



Р и с. 53. Пространственное распределение микроэлементов в возгонах

а — склоны купола Нового (32); б — его вершина (33);

Прорывы П и п а: в — взрывные воронки (31); г — шлаковый конус; д — лавовая бокка (13); е — лавовый поток (25)



Лавовые потоки Билюкая и Былинкиной гипсометрически расположены много ниже, чем лавовые потоки Белянкина и Прорыва Пийпа (см. рис. 1). Количество образующегося нашатыря было несравнимо больше на лавовых потоках Билюкая и Былинкиной. Содержание брома в нашатырях этих потоков на порядок выше, чем в нашатырях Прорыва Пийпа. Возможно, причину этого следует искать в условиях, способствующих образованию нашатыря, т.е. во влиянии растительного покрова. Количество йода в возгонах ничтожно мало (в пределах чувствитель-

Таблица 56

Содержание брома и йода в вулканических возгонах

Характеристика образца	Место и дата отбора	Температура фумарольного газа	Cl, %	Br, %	J, %	Cl/Br, %
1	2	3	4	5	6	7
	Т у й л а:					
Нашатырь	Поток, 1936 г.	—	66,63	8,28 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁵	80500
	Б и л ю к а й:					
Нашатырь	Поток, VIII. 1938 г.	300	62,25	1,27 · 10 ⁻¹	1 · 10 ⁻⁴	490
"	Поток, XI. 1938 г.	290	66,88	1,02 · 10 ⁻¹	6 · 10 ⁻⁵	656
"	То же	240	62,15	1,18 · 10 ⁻¹	—	527
"	"	350	52,25	8,38 · 10 ⁻²	—	624
	Б ы л и н к и н о й					
"	Поток, IX. 1953 г.	220	68,80	1,6 · 10 ⁻¹	3,6 · 10 ⁻³	435
"	То же	190	67,60	1,0 · 10 ⁻¹	1,9 · 10 ⁻³	662
"	Поток, VIII. 1954 г.	200	66,86	6,40 · 10 ⁻²	4 · 10 ⁻⁴	1044
"	Поток, IX. 1955 г.	160	66,72	5,0 · 10 ⁻²	2,5 · 10 ⁻³	1334
	Б е л я н к и н а:					
Смесь хлоридов и фторидов	Поток, IX. 1953 г.	420	26,50	7,5 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁴	353
	П р о р ы в					
	П и й п а:					
Нашатырь (29)	Поток, X. 1966 г.	120	52,89	1,4 · 10 ⁻²	4 · 10 ⁻³	3805
" (34)	То же	250—300	63,57	0,7 · 10 ⁻²	7 · 10 ⁻⁴	8950
" (238)	Поток, VII. 1967 г.	140	54,00	0,7 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁴	7714
	Т и р а н у с (1938):					
Сильвинит	1938 г.	>500	57,01	9,8 · 10 ⁻²	—	582

Таблица 56 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
	Прорыв Пийпа:					
Сильвинит	Лавовая бокка, I. 1967 г.	> 500	51,40	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	8711
	Прорыв Пийпа:					
Сильвинит, сульфаты	VI. 1967 г.	~ 100	37,79	$9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	4199
	VI. 1967 г.	100	39,54	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	3499
То же	То же	100	6,30	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$	548
	Билюкай:					
Фториды	Поток, XI. 1938 г.	150	7,83	$1 \cdot 10^{-2}$	—	783
То же	То же	90	0,68	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	282
"	"	90	0,39	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	264
	Былинкиной:					
"	Конус, IX. 1953 г.	300	6,85	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	342
"	То же	300	9,14	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	228
	Белянкина:					
"	Конус, IX. 1953	600	1,85	$5 \cdot 10^{-3}$	—	362
"	То же	450	2,14	$9 \cdot 10^{-3}$	—	237
	Прорыв Пийпа:					
"	Поток, X. 1966 г.	100	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—
"	Взрывная воронка, VI. 1967 г.	500	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—
	Козей:					
Сульфаты	Воронка взрыва	200	1,06	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	90
То же	То же	214	2,23	$7,24 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	30,8
	Прорыв Пийпа:					
"	Воронка взрыва	500	0,00	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—

Т а б л и ц а 56 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Сульфаты	Воронка взрыва	98	3,97	$9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	4200
То же	То же	110	0,00	—	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—
Базальты	Билюкай	—	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	—	—
Кларк, Виноград (1962)	Базальты	—	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	

П р и м е ч а н и е. Туйла (1932) — образцы с Туйлы, Билюкая, Козья — из коллекции Селиванова (1947); образцы с кратеров Былинкиной, Белянкина — из коллекции Башариной (1963)

ности метода) и редко превышает значения $2,5 \cdot 10^{-3}\%$. Л.А. Башарина (1963) предполагала, что потери части йода способствовала высокая температура фумарольных газов, слабокислая среда всех возгонов, а также содержание окислителей в виде солей железа. На наш взгляд основной причиной небольшого количества йода в возгонах могло быть его первично низкое содержание в изверженных лавах. По Л.С. Селиванову (1947) в базальтовых потоках Билюкая содержалось брома $1,68 \cdot 10^{-4}\%$, а йод не был обнаружен.

В.В. Красинцева (1966) с целью выяснения закономерностей выноса хлора и брома при взаимодействии изверженных пород с водяным паром и галогенных солей с водяным паром провела несколько опытов. Анализ результатов показал, что при температурах 400–500° С вынос хлора и брома в абсолютных цифрах невелик, но относительная доля брома превосходит его относительную долю в исходном веществе. При высоких температурах вынос хлора интенсивнее брома.

К сожалению, возгоны андезитового купола Нового не были подвергнуты анализу на бром и йод.

Б о р. В возгонах был обнаружен лишь один борсодержащий минерал — сассолин. В больших количествах сассолин осаждался из фумарольных газов андезитового купола Нового, температура которых не превышала 200°С (Серафимова, 1970). Среди возгонов на других исследованных нами вулканах сассолин не был обнаружен. Однако немногочисленные спектральные анализы возгонов из базальтов Прорыва Пийпа показали почти повсеместное присутствие бора в образцах; количество его изменялось от 0,01 до 0,001%. В возгонах, взятых с андезитового купола Нового, в образцах, не обогащенных сассолином, количество бора незначительное (от 0,02 до 0,005%)¹.

¹ Кларк бора в основных породах — 0,0005%, в средних — 0,003% (Виноград, 1962).

В то же время бор являлся одним из немногих элементов, образующих мономинеральные возгоны — сассолин. Агрегаты сассолина были найдены впервые в 1966 г. на восточном склоне купола Нового в районе фумарол, приуроченных к трещинам, секущим монолитное тело купола. Время образования данной части купола ориентировочно относится к 1961—1963 гг. Температура в местах отложения сассолина не превышала 200°C (Серафимова, 1970). В последующие годы вулканическая деятельность купола сильно активизировалась и фумарольные площадки оказались вне зоны наблюдения. В 1971 г. в данных точках новообразований сассолина не было встречено; здесь были отобраны возгоны сульфатов с повышенной концентрацией ванадия, цинка, молибдена. Сложность аналитических методов определения бора снижает достоверность выводов о его поведении в постэруптивный период. В то же время анализ фактического материала по данным А.Н. Заварицкого (1935), С.И. Набоко (1959), Л.А. Башариной (1966), Л.П. Вергасовой (1971) и по нашим полевым наблюдениям позволяет сделать предположение, что сассолин сублимировался только на поздних этапах остывания изверженного материала преимущественно андезитового состава (вулканы Авача, Безымянный, Шивелуч).

Мышьяк. Мышьяк, как и бор, характерен главным образом для андезитовых вулканов. В отдельных возгонах с купола Нового было определено до 1% мышьяка, но мышьяковистых минералов при этом не было обнаружено. В конденсатах фумарольных газов купола Нового было определено 3 мг/г мышьяка. На Прорыве Пийпа содержание мышьяка в конденсатах, отобранных в взрывных воронках (0,5 мг/л), было на порядок выше, чем в конденсатах с лавового потока (0,06 мг/л).

Л.А. Башарина (1966, 1971) и С.И. Набоко (1959) — также отмечали большие концентрации мышьяка в газах и возгонах андезито-дацитовых вулканов по сравнению с андезито-базальтовыми. Как известно, кларки мышьяка (Виноградов, 1962) близки как для базальтов, так и для андезитов (0,002 и 0,00024). В случае выделения летучих из лав, повышенная концентрация в них мышьяка объясняется наличием в газах сернистых соединений, более характерных для андезито-дацитовых лав (см. табл. 39, 41).

Медь. В возгонах из андезито-базальтов медь является наиболее типичным металлом, часто образуя медистые минералы. Ее повышенные концентрации связаны с образованиями сильвинитов на Прорыве Пийпа, в районе лавовой бокки. Эта приуроченность показана на гистограммах пространственного распределения меди (см. рис. 53). В возгонах взрывных воронок, несмотря на высокие температуры фумарольных газов, меди было мало.

В возгонах купола Нового медь распределена также неравномерно: ее мало в возгонах со склонов купола и больше в возгонах с вершины, при этом количество меди не превышает ее фоновое содержание в лавах. На кумулятивных кривых распределения меди по типам возгонов (см. рис. 52) четко выражена ее приуроченность к галоидным возгонам (сильвиниты) с Прорыва Пийпа. На андезито-дацитовом куполе Новом, повышенные концентрации меди (до 0,5%) отмечены в единичных случаях

в возгонах с афтиталитом, в которых абсолютные значения натрия и калия близки к таковым в сильвинитах. Необходимо оговориться еще раз, что фумарольные газы, сублимировавшие сильвинит (лавовая бокка на Прорыве Пийпа) и афтиталит (вершина купола Нового) были высокотемпературными ($>500^{\circ}\text{C}$) и по составу кислой части резко галоидными.

Концентрация меди в галоидных возгонах и раньше отмечалась в эксгалляциях побочных прорывов Ключевского вулкана (Набоко, 1959; Башарина, 1963, 1971). Л.А. Башарина (1963) считала, что в высокотемпературную стадию медь в газовой фазе переносилась в виде хлоридов и сульфатов. Наши наблюдения в возгонах на Прорыве Пийпа и куполе Новом позволили предположить, что перенос меди в газовой фазе происходил только в виде хлоридных комплексов типа $\text{Na}(\text{CuCl}_2)$ или $\text{K}(\text{CuCl}_2)$. Этот вывод подтверждается большими концентрациями меди в возгонах сильвинита, а также часто наблюдаемым парагенезисом медьсодержащих минералов (хлорид меди, тенорит CuO) с сильвинитами.

Пространственная приуроченность возгонов с повышенными содержаниями меди к наджерловым фациям изверженных масс Прорыва Пийпа и к вершинным образованиям купола Нового, на котором в наблюдаемый период происходило выжимание экструзий, может служить доказательством участия ювенильной компоненты газов магматического очага в формировании состава фумарольных газов.

В а н а д и й относится к группе относительно распространенных элементов в магматических породах земной коры. Однако, в главных типах этих пород ванадий распределен неравномерно. Наиболее высоко среднее содержание ванадия в базальтах — 289 г/т, наиболее низкое в андезитах — 140 г/т (Борисенко, 1972). По данным Л.Л. Леоновой (1971), Камчатка выделяется как регион с повышенным содержанием ванадия — 380 г/т для современных базальтов и андезитов. Наши данные, полученные в результате количественного спектрального анализа, показали повышенное содержание ванадия в базальтах Прорыва Пийпа по сравнению с андезитами купола Нового. В то же время повышенные концентрации ванадия, образовавшие самостоятельный минерал щербинаит, (пятиокись ванадия) были определены на куполе Новом. Количество ванадия в возгонах Прорыва Пийпа не превышало его содержания в лавах — 380 г/т (Леонова, 1971). Гистограммы пространственного распределения ванадия в возгонах (см. рис. 53) показали, что на Прорыве Пийпа сравнительно повышенные концентрации ванадия (0,005—0,05%) приурочены к возгонам с эксплозивных воронок; во всех остальных случаях концентрации его не превышают 0,001%. На куполе Новом значительные концентрации ванадия в возгонах характерны для его склонов. В возгонах с вершины купола количество ванадия обычно не превышает его содержания в породах (0,0250%).

На кумулятивных кривых распределения ванадия по типам возгонов (см. рис. 52) четко выражена приуроченность ванадия к сульфатным образованиям. Иногда ванадий образует минеральные агрегаты в виде окиси, например, пятиокись ванадия — щербинаит. Однако, этот факт еще не говорит о том, что ванадий должен был переноситься в виде соединений с серой, так как в составе фумарольных газов, осаждающих щербинаит,

преобладали галоидные газы ($\text{HCl} + \text{HF} > \text{SO}_2$, см. табл. 40). Вероятно, можно предположить, что перенос ванадия происходил в виде галогенидов (VCl_4 , VCl_5 , VF_4 , VF_5) или в виде комплексных соединений ванадия и молибдена.

Необходимо отметить, что повышенные концентрации ванадия, с образованием минеральных агрегатов пятиоксида ванадия, были определены только на юго-восточном склоне купола Нового в 1967 г. Здесь же в 1970—1971 гг. происходило выжимание экструзии Октябрь. В 1971 г. на fumarольной площадке восточного склона купола — единственной части, не затронутой извержением, — были вновь найдены образования щербинаита. Спустя некоторое время и эта часть купола оказалась в зоне активизации. Данные наблюдения, которые, естественно, пока малочисленны, позволили нам предположить, что появление щербинаита в возгонах купола Новый может быть предвестником нарастающей активности вулкана.

С в и н е ц — широко распространенный элемент среди возгонов купола Нового и Прорыва Пийпа. На гистограммах пространственного распределения свинца в возгонах видно, что повышенные концентрации его определялись в сильвинатах лавовой бокки Прорыва Пийпа и в высокотемпературных сульфатах с вершины купола "Нового" (см. рис. 53). Анализ кумулятивных кривых распределения свинца по типам возгонов показал (см. рис. 52), что его больше всего в сульфатах купола Нового. Распределение свинца в возгонах Прорыва Пийпа более равномерно. Концентрация свинца изменялась в широких пределах от 0,0003 до 1% для купола Нового и 0,0005—0,5% для возгонов Прорыва Пийпа. Среднее содержание свинца для андезито-базальтов Ключевского вулкана — 0,00074% (Леонова, Кирсанов, 1974), для андезито-дацитов — 0,00015% (Виноградов, 1962), т.е. содержание свинца в возгонах на рассматриваемых нами вулканах превышает его содержание в лавах на несколько порядков.

В одном из образцов возгонов с вершины купола Нового были обнаружены субмикровкрапленники стального цвета с металлическим блеском. Спектральный анализ показал в них содержание свинца $\geq 1\%$. Возможно, это была окись свинца — массикот.

Ц и н к. Повышенные концентрации цинка до 0,2% были обнаружены в высокотемпературных сульфатных возгонах купола Нового. На андезито-базальтовых лавах Прорыва Пийпа цинк определен в образцах низкотемпературных возгонов, преимущественно в сульфатах и редко во фторидах, но нигде его количество не превышало его содержание в лавах. Необходимо отметить, что в возгонах цинк появился в образцах более поздних по времени образования.

Т а л л и й. Обогащение возгонов таллием наблюдалось повсеместно как на Прорыве Пийпа, так и на куполе Новом. Однако самостоятельные минералы таллия не найдены.

В ранних по времени образования высокотемпературных возгонах таллия значительно больше, чем в более поздних низкотемпературных. При сравнении гистограмм пространственного распределения (см. рис. 53) в возгонах с купола Нового четко выявляется увеличение концентраций таллия к вершине купола. На Прорыве Пийпа повышен-

ные концентрации таллия были определены в возгонах лавовой бокки и лавового потока. В возгонах из взрывчатого материала его значительно меньше. Анализ кумулятивных кривых распределения (см. рис. 52) таллия по типам возгонов четко выраженных закономерностей в его поведении не выявил. Во всех случаях количества таллия в возгонах на два—три порядка выше кларковых. Крайние значения таллия в возгонах изменялись в широких пределах от 0,0001—0,1%. С.И. Набоко (1959) при анализе эксгалляций камчатских вулканов подчеркивала обогащенность таллием галоидных возгонов.

Повышенные концентрации таллия в возгонах по линии Прорыва Пийпа и на куполе Новом, вероятно, свидетельствуют о том, что окклюдируемые газы изверженных пород обогащены соединениями таллия. Температура кипения галоидных соединений таллия различна: TlCl — 429°C , TlF — 655°C , температура плавления TlCl_3 — 25°C . С галоидными солями других металлов таллий образует комплексные соединения типа $\text{M}_3[\text{TlF}_6]$. Поэтому можно предположить, что перенос таллия в газовой фазе осуществлялся в виде галоидных комплексных соединений.

Молибден был определен в возгонах купола Нового повсеместно, а на Прорыве Пийпа в редких случаях, среди возгонов с взрывчатыми воронками (см. рис. 53).

Кумулятивные кривые молибдена по типам возгонов (см. рис. 52) показали, что он приурочен больше к сульфатным образованиям, чем к галоидным. Как во всех других случаях, так и относительно молибдена мы не можем утверждать, что перенос в газовой фазе происходил в виде его соединений с серой, несмотря на то что у молибдена резко выражено сродство с серой и гораздо слабее с кислородом (Ферсман, 1939). С галоидами молибден образует ряд соединений, температура плавления которых составляет: для MoF_6 — 35°C , для MoCl_6 — 268°C . Следовательно, не исключена возможность переноса молибдена в газовой фазе в форме фтористых или хлористых соединений, а также в виде весьма летучих борно-молибденовых комплексов.

Серебро было определено в единичных образцах возгонов. Наибольшая встречаемость серебра характерна для возгонов лавовой бокки Прорыва Пийпа, представленных сильвинитами в количествах от 0,0001 до 0,01%.

Висмут в большинстве проанализированных возгонов не был определен из-за низкой чувствительности применяемого метода. Поэтому можно лишь условно говорить о приуроченности висмута к высокотемпературным возгонам. Содержание висмута в них от 0,0001 до 0,01%, т.е. концентрация висмута при газовом переносе явно имеет место.

Олово было определено во всех образцах с вершины купола Нового. На Прорыве Пийпа олово найдено только в возгонах лавовой бокки (сильвинитах) и лавового потока. Содержание его варьирует от 0,0001 до 0,001%. Самостоятельных минералов олова нами не найдено. Однако группой вулканологов под руководством Г.Тазиева (Elskens, Tazieff, Tonani, 1969) среди возгонов на базальтовых потоках вулкана Этны был определен касситерит. Ранее в возгонах основных и кислых вулканов он никем обнаружен не был. Г. Тазиев предполагает, что перенос олова дол-

жен происходить в форме SnF_4 ($t_{\text{кип}}^{\circ} - 705^{\circ}\text{C}$); но возможно он осуществлялся и в форме SnCl_4 ($t_{\text{кип}}^{\circ} - 114^{\circ}\text{C}$). Образование касситерита происходило по реакции:



Ni, Co, Cr, W, Zr, Cd, Ga, Sc, Sr, Ba, Y, Yb определены в возгонах в количествах, не превышающих их содержание в изверженных породах.

Несколько образцов возгонов с исследуемых вулканов были проанализированы на содержание в них осмия и рутения (аналитик В.Г. Сильниченко). Почти во всех образцах, исключая низкотемпературные гипс и серу, осмий и рутений были обнаружены.

Сравнительное изучение особенностей распределения микроэлементов в возгонах различных вулканов приводит к следующим основным выводам.

1. Геохимическая специализация рудных элементов вулканических эксгалляций не всегда являлась функцией температуры. В то же время повышенные концентрации рудных элементов были определены в возгонах, образованных высокотемпературными газами, в состав которых обязательно входили галоиды.

2. Геохимическая специализация рудных элементов в вулканических эксгалляциях находилась в прямой зависимости от стадии постэруптивного процесса локализации газовых выходов.

3. Микрокомпонентный состав изверженных лав не определяет геохимическую специализацию рудных элементов в вулканических возгонах, он лишь контролирует ее. В лавах Ключевского вулкана количества ванадия и цинка равны или на порядок выше по сравнению с лавами Безымянного вулкана, но концентрировались они в возгонах последнего вулкана. Наиболее характерными микрокомпонентами вулканических эксгалляций для андезито-базальтов Ключевского вулкана были: Cu, Pb, Tl, Mo, Bi, Ag, а для андезито-дацитов Безымянного вулкана V, Pb, Tl, Mo, Zn, Bi, Ag, As, B.

Возможно, что подобную специализацию рудных элементов определяет динамика извержения вулканов. В первом случае мы имеем быстрый сквозькоровый базальтовый вулканизм, а во втором — андезито-дацитовый вулканизм с периферическими очагами.

4. Ванадий и цинк могут служить индикаторами активизации эруптивного процесса на вулканах, находящихся в стадии экструзивного извержения.

Условия и возможные формы переноса элементов в газовой фазе

Любому извержению обычно предшествуют тектоническая подготовка и образование глубоких трещин, способствующих продвижению газовой фазы, поэтому трудно предположить, что контакт газов с вмещающими породами и, соответственно, контаминация магматических газов не происходили. Большую помощь в решении данного вопроса могут оказать изотопные анализы.

На вулканах Ключевском, Безымянном, Шивелуче автором совместно с другими сотрудниками (Виноградов и др., 1971) были поставлены работы по изучению изотопного состава серы. Во всех рассмотренных случаях оказалось, что вулканическая сера значительно более богата тяжелым изотопом относительно среднего изотопного состава Земли; это можно объяснить вовлечением в вулканический процесс коровой серы. Вероятным источником ее служат мощные толщи осадочных пород Центрально-Камчатской депрессии.

Данные, полученные группой исследователей (Басков и др., 1971) по изотопному составу ряда элементов — O, H, C, Ag, He — для гидротерм и фумарол Курило-Камчатской вулканической области свидетельствуют о наличии различных источников их питания. Значительную роль авторы отводят атмосферным водам; часть компонентов извлекается из земной коры, часть мигрирует из верхней мантии. Количественная оценка может быть получена при дальнейшем изучении изотопного состава гидротерм и фумарол.

Состав вулканических газов, выделяющихся на земной поверхности при всех типах извержений, представлен в основном H_2O , CO_2 , HF, HCl, SO_2 , H_2S , H_2 , CO, CH_4 , а также большим количеством макро- и микроэлементов. Причем, наблюдается некоторая специализация летучих в зависимости от состава лавы. Так, базальтовая лава обогащена галоидными и обеднена сернистыми соединениями и водой по сравнению с андезитовой лавой.

Вода — один из основных летучих компонентов магм. По экспериментальным данным А.А. Кадика и его соавторов (1971) при насыщении водой расплавов магматических пород основного и кислого состава при высоких давлениях, возрастает концентрация H_2O при переходе от базальтов к андезитам. Режимные наблюдения на вулканах показывают, что излившиеся базальтовые лавы по сравнению с андезитовыми намного беднее водой (табл. 57).

О происхождении воды, выделяющейся при вулканических извержениях, нет установившегося мнения. Сегодня мы не можем ответить на вопрос, вся ли вода связана с магматическим источником, т.е. является ювенильной, или большая ее часть представляет собой метеорную — вадозную воду. Ювенильная вода может быть как магматической, так и глубинной, формирующейся в результате дегазации мантии. Средняя растворимость воды в расплаве гранита по экспериментальным данным А.А. Кадика и его соавторов (1971) составляет 7% при $900^\circ C$ и давлении 300 кг/см^2 , а в базальтовом расплаве 3—5%; при этом отмечается сближение величин растворимости при температуре 1000° и нагрузке 3000 кг/см^2 .

Согласно экспериментальным данным, при небольших содержаниях воды в магме (1—3 вес. %) рассеянная потеря ее магмами кислого, основного и ультраосновного состава оказывается приуроченной к глубинам 0,5—10 км. При концентрации воды 5—10 вес. % — к глубинам 10—30 км, т.е. к нижним частям коры на континенте. Преобладание для основных магм эффузивных излияний над интрузивными проявлениями позволяет считать, что основные магмы, поднимающиеся из мантии, в пределах коры теряют запас воды и других летучих компонентов в основном на ранних стадиях остывания, до их солидуса (рассеянная потеря воды), а кислые

Таблица 57

Зависимость количества воды в фумарольном газе ($t > 250^{\circ}\text{C}$) от состава изверженной лавы

Место отбора пробы	t, °C	Состав фумарольного газа, об. %			
		H ₂ O	Σ вулканических газов	O ₂	N ₂
Прорыв Пийпа базальтовый поток					
Восточный борт, X.1966 г.	200	9,00	0,20	18,93	71,87
Фумарола № 5					
Восточный борт, III.1967 г.	300	9,09	0,08	18,42	72,41
Купол Новый (андезитовая лавя):					
Привершинная часть купола, VIII.1964 г.	450	84,5	0,46	2,99	12,03
То же, VII. 1967 г.	480	60,00	0,24	8,19	31,57
Центральная часть купола, VIII. 1966 г.	330	78,40	0,89	4,17	16,14
Вершина купола, VIII.1966 г.	205	59,81	2,29	5,46	52,4
То же, VIII.1967 г.	300	78,86	1,97	4,10	15,07
Вулкан Карымский, поток дацитовой лавы:					
Поток подушечной лавы, VII. 1967 г.	290	36,5	0,35	12,70	50,45
Лавовый поток покровного типа на западном склоне	550	83,0	0,07	2,30	14,64
То же	500	76,5	0,14	2,14	21,18

Примечание. На состав фумарольных газов, температура которых превышает 250°C (см. данную таблицу), метеорные воды не влияют

сбрасывают большую часть воды в верхних горизонтах. При ненасыщенности магм водой они, по А.А. Кадику (1971), способны усваивать воду в тех же частях разреза.

По экспериментальным данным М.А. Стыриковича (1955) водяной пар при высоких давлениях и повышенных температурах ($P = 200$ атм, $t = 600^{\circ}\text{C}$) приобретает свойства, присущие в обычных условиях жидкости. В частности, сжатый водяной пар становится способным растворять различные вещества, практически не растворимые даже при более высоких температурах.

К сожалению, на сегодняшний день мы имеем мало данных о переносе элементов магматическими газами. Возможность переноса металлов в магматическом паре подробно рассмотрена К.В. Краускопфом (1960, 1965, 1970). Он показал, что при $t = 600^{\circ}\text{C}$ и давлении 1000 атм в магматическом паре могут находиться значительные количества цинка, олова, свинца, ртути и других металлов. Наиболее подвижными являются соединения металлов с хлором и фтором, содержащиеся в магматическом паре в тех же концентрациях, что и в магматических растворах. Низшие значения летучесть большинства сульфидов при 600°C исключают возможность переноса металлов в форме летучих соединений сульфидов. Низкие величины давлений паров большинства свободных металлов и незначительная степень распада большинства металлических сульфидов при 600°C указывают, что миграция металлов в чистом виде в парообразном состоянии ничтожно мала.

Возражения против возможности газового переноса металлов в форме простых галоидных соединений высказывали многие исследователи. Так А.Г. Бетехтин (1953) указывал на сравнительно высокую температуру кипения галогенидов большинства металлов. При рассмотрении данных о давлении паров хлоридов металлов можно сказать, что хлориды тяжелых металлов (табл. 58), за исключением серебра, действительно характеризуются значительно большими величинами давления паров, чем хлориды петрогенных элементов (за исключением AlCl_3). Давление паров для двойных хлоридов Na и Ag значительно выше, чем для хлоридов отдельных металлов (NaCl и AgCl). Однако температуры кипения большинства хлоридов как металлогенных, так и петрогенных элементов, примерно, одного порядка ($900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$). Лишь для некоторых галогенидов они несравненно ниже: $\text{AsCl}_3 - 124^{\circ}\text{C}$, $\text{SbCl}_3 - 224^{\circ}\text{C}$, $\text{FeCl}_3 - 318^{\circ}\text{C}$,

Т а б л и ц а 58

Давление паров обычных хлоридов металлов (Феннер, 1937)

Соединения	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление ртутного столба, мм	Соединения	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление ртутного столба, мм
CaCl_2	1137,6	4,0	Cu_2Cl_2	988,4	132,0
BaCl_2	1213,5	8,5	Cu_2Cl_2	1114,3	248,0
MgCl_2	1000,7	24,4	ZnCl_2	739,5	844,5
MgCl_2	1127,4	90,4	PbCl_2	993,2	1083,2
LiCl	1023,4	36,7	MnCl_2	1005,0	168,0
NaCl	992,3	15,2	MnCl_2	1150,2	565,5
NaCl	1146,3	92,6	FeCl_2	994,9	593,0
NaAgCl_2	1010,6	61,8	FeCl_3	318,4	872,6
NaAgCl_2	1195,3	134,3	NiCl_2	987,0	743,3
AgCl	1035,6	16,7	SnCl_2	641,0	972,4
AgCl	1155,9	70,7	AsCl_3	124,0	785,0
AlCl_3	181,3	960,1	SbCl_3	224,4	779,5

MoF_4 — 180°C , WF_6 — 35°C , SnCl_4 — 115°C , BiCl_3 — 442°C , SiCl_4 — 59°C ($P = 760$ мм Hg). Поэтому в глубинных условиях, т.е. при высоких давлениях, эти температуры должны возрасти. Отсюда, по А.Г. Бетехтину, возможность переноса этих веществ в газообразном состоянии в таких условиях является сомнительной.

Как показывают экспериментальные данные Л.Н. Овчинникова, (1964) экстракция рассеянных металлов закономерна как из расплава, так и из твердых горных пород при воздействии на последние газов и вод в широком интервале температур. Механизм извлечения и выноса металлов из магмы может быть двояким: 1) рудные капли увлекаются пузырьками газа, аналогично промышленному процессу пенной флотации; 2) при воздействии водяного пара металлы образуют легкорастворимые гидрокомплексы и могут переноситься на большие расстояния. Перенос металлов в виде комплексных соединений газовыми (надкритическими) растворами большинством ученых рассматривается как наиболее вероятный процесс.

Высокая растворимость, летучесть и устойчивость по отношению к гидролизу или окислительным реакциям, появление новых адсорбционных свойств, вот те преимущества, которые выгодно отличают комплексные соединения от простых (Шляпников, 1970).

Экспериментальные работы А.А. Беуса и Б.П. Соболева (1962) и данные других исследователей привели их к следующим выводам. Форма нахождения галоидов в газовых (надкритических) растворах в значительной мере должна определяться составом растворов H_2O , отделяющихся от магматического субстрата. Основной компонент этих растворов — надкритическая фаза — H_2O , содержащая в растворенном виде такие главные компоненты магматического расплава, как кремний, алюминий, щелочные металлы, бор и другие. Рассматривая вероятные формы нахождения фтора и хлора в подобных надкритических системах в условиях высокого давления, неизбежно приходим к выводу, что ведущей тенденцией, определяющей поведение этих элементов в данных условиях должна явиться тенденция к комплексообразованию.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные о свойствах паровой фазы бинарных систем: $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ (в парах NaAlF_4), $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$, (в парах NaAlCl_4), $\text{MeF} - \text{ZrF}_4$ (в парах MeZr_2F_9), $\text{NaF} - \text{BeF}_2$ (в парах NaBeF_3), $\text{LiF} - \text{AlF}_3$ (в парах LiAlF_4) позволяют судить о достаточной прочности комплексных соединений в газовой фазе при высоких температурах (Беус, Соболев, 1962).

Общей чертой, объединяющей все эти системы, является наличие галоида (F, Cl), щелочного элемента и элемента-комплексообразователя.

Хлоридным комплексам в природных процессах принадлежит особое место. В многочисленных анализах жидких включений и высокотемпературных источников преобладающим ионом является хлор. Кроме того, ионы хлора легко вытесняют молекулы воды из гидратных оболочек аквакатионов, образуя хлоридные аквакомплексы и ионы различного заряда, от катионов типа $[\text{MCl}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^+$ до анионов $[\text{MCl}_m]^{-2}$.

Комплексные соединения типа $\text{M}'\text{M}''\text{Cl}_4$ устойчивы при высоких температурах, диссоциируя в газовой фазе в небольшой степени (Friedman, Taube, 1950). Устойчивость комплекса NaFeCl_4 экспериментально

установлена Л.Н. Овчинниковым и Д.С. Шляпниковым (1966) до 500°С.

В процессе экспериментов с комплексными соединениями типа фторметаллов (Беус, Соболев, 1962) наблюдался перенос в надкритической фазе K_2BeF_4 , а также фторалюминиевого комплекса с образованием в приемнике зльпазолита K_2NaAlF_6 . В последних работах Р.Ф. Портер и Е. Целлер (Porter, Zeller, 1960) доказали масс-спектрометрическим изучением паров над системой $LiF - AlF_3$ (при высоких температурах), что при составах от 0,9 до 0,2 молярных долей LiF пары почти целиком состоят из комплексных молекул, $LiAlF_4$.

Таким образом, для разных систем с различным составом в большом интервале температур (от 400 до 1000°С) доказана большая прочность комплексов в газовой фазе. Исходя из вышесказанного, можно уверенно утверждать, что наиболее вероятной формой переноса элементов в надкритической фазе можно считать комплексные соединения. При этом одни авторы высказываются в пользу сульфидных и гидросульфидных комплексных соединений (Г.Ф. Смит, И.Л. Ходаковский, Х.Л. Барнс), другие уверены в преобладании хлоркомплексов (А.А. Беус и др.).

В настоящее время для повышенных температур можно оценить только степень хлоридного комплексообразования, поскольку соответствующие константы были теоретически рассчитаны Г. Хелгенсоном (1967) и и Г.Р. Колониным (1971) для ряда элементов при 200°С.

В результате расчетов были сделаны выводы, что при повышении температуры закомплексованность (отношение общей концентрации металла в растворе C_m к концентрации его свободных ионов M , $\Phi = \frac{C_m}{M}$) для Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Cu^+ резко увеличивается, а для Au^{3+} , Au^+ , Hg^{2+} существенно уменьшается (Колонин, 1971).

По данным Е. Говарда (Howard, 1954) и К.А. Сенца (Sense et al., 1957, 1958) прочность высокотемпературных галоидных комплексов с понижением температуры уменьшается и на определенном интервале температур можно ожидать их частичного или полного распада, который должен сопровождаться увеличением активности кислотных компонентов. Подтверждением данного явления могут служить фумарольные газы, представленные HCl и HF , отлагающие на выходе различные минералы.

Основное внимание большинства ученых было направлено на развитие вопроса о переносе элементов в надкритической фазе на больших глубинах, при высоких давлениях и температурах. В нашем случае наблюдается вынос элементов газами из масс изверженных пород, то есть процессы проходят при больших температурах, но при нормальном атмосферном давлении. В этих условиях резко меняются условия переноса, но мы не располагаем экспериментальными данными, моделирующими процессы.

Таким образом, анализ теорий, касающихся переноса элементов в газовой фазе, а также наши данные по макро- и микрохимическому составу возгонов позволяют сказать, что наиболее вероятной формой переноса элементов в газовой фазе следует считать галоидную форму в виде комплексных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценка роли летучих компонентов магмы при формировании рудных месторождений

Изучение количественных и качественных изменений возгонов во время постэруптивного процесса и их пространственной приуроченности на различных вулканах Камчатки показало, что значительных рудных скоплений, представляющих промышленный интерес, в поверхностных условиях не происходит. Основной и главной причиной этого является то, что при вулканических извержениях основная масса летучих компонентов магмы рассеивается в атмосфере как во время эксплозий, так и в постэруптивный период. Количество возгонов, образующихся на фумарольных площадках, небольшое, и в основной своей массе они хорошо растворимы в воде, а потому легко выносятся из зоны образования.

Данных относительно состава и содержания летучих магмы в момент эксплозий нет, так как все еще нет прямых методов их исследования. Поэтому об их составе мы можем судить на основании анализов водных вытяжек из свежей пирокластике, атмосферных осадков, анализов газов и их конденсатов, возгонов, собранных на вулканах, по анализам газовых включений в соответствующих лавах. По подсчетам И.И. Товаровой (1958) при извержении вулкана Безымянного в 1956 г. объем легко растворимых веществ в свежей пирокластике составил суммарно 20 млн. т. В газовой фазе основные компоненты: CO_2 , H_2S , S , SO_2 , HCl , NH_3 устанавливаются часто в значительных концентрациях, а HF , N_2 , H_2 , CH_4 , H_3BO_3 , CO обнаружены в меньших количествах (Мейсон, 1971). В конденсатах газов и их возгонах обнаружены в заметных количествах Cu , V , Pb , Sn , Zn , Mo , W и др. Если принять, что отношение газов, воды и твердых продуктов в вулканических извержениях приблизительно 1:3:100 (Мархинин, 1967), то по данным количественного спектрального анализа конденсатов фумарольных газов (см. табл. 53) можно рассчитать возможное содержание рудных компонентов в газовой фазе.

Расчеты, проведенные для Ключевского вулкана (Прорыв Пийпа, 1966 г.), где объем изверженного материала, по данным И.Т. Кирсанова (1968) составил $0,1 \text{ км}^3$, показали, что в процессе извержения могло быть вынесено: цинка — 28 т, меди, никеля — 1 т, ванадия, свинца — 0,2–0,3 т.

Во время катастрофического извержения Безымянного вулкана в марте 1956 г. и в процессе последующих слабых извержений общий объем изверженного материала к 1965 г. составил $2,5 \text{ км}^3$ (Горшков, Богоявленская, 1965); могло быть вынесено: цинка 290–760 т, мышьяка 75–250 т, никеля — 40–50 т, вольфрама — 2–24 т, молибдена, олова — 1,5 т, свинца, ванадия, меди — 1 т, серебра — 0,2 т.

Вероятно, в условиях подводного вулканизма, где основная масса летучих компонентов должна полностью растворяться в морской воде, могут быть образованы рудные скопления. Действительно, подводные извержения играли ведущую роль в общем балансе выноса вещества из глубин Земли (Страхов, 1963; Дзоценидзе, 1965; Мархинин, 1967). Ассоциации многих стратиформных месторождений колчеданных руд меди, цинка и свинца, жильных месторождений цветных металлов, золота и серебра, а также месторождений самородной серы, железа, марганца, кремнезем с вулканогенно-осадочными породами (Страхов, 1963; Дзоценидзе, 1965; Хорикоси, Сато, 1973; Мукаяма, 1973) позволяют однозначно утверждать, что они были образованы в результате вулканической деятельности в подводных условиях.

Хотя в настоящей работе не рассматриваются вопросы классификации месторождений полезных ископаемых, однако приведенные данные по рудной специализации в наземных условиях на активно действующих вулканах позволяют высказать некоторые соображения по этому поводу. Рядом исследователей — В.А. Обручевым (1934), П. Ниггли (1933), В. Линдгреном (1934), Г. Шнейдерхеном (1958) и др. — был выделен тип вулканогенных месторождений, связанных с эффузивами.

В предлагаемой В. Линдгреном (1934) классификации месторождений полезных ископаемых выделены месторождения, связанные с эффузивными телами, как продукты возгонки (с температурой образования от 100 до 600°C, давлении от атмосферного до среднего). Большое место В. Линдгрена отводил месторождениям, образованным горячими восходящими водами неопределенного происхождения. В зависимости от глубины образования, температуры и давления они подразделялись на эпитеральные, мезотермальные и гипотермальные. В. Линдгрена указывал на необходимость разделения месторождений полезных ископаемых, связанных с вулканами и излияниями лав, и месторождений, образованных под действием щелочных горячих растворов, имеющих более глубинное происхождение.

В последующие годы Г.С. Дзоценидзе (1965), В.Н. Котляром (1968, 1970), Н.И. Наковником (1968), В.И. Смирновым (1963) были проведены широкие исследования по проблеме вулканогенных месторождений. По глубинности образования и их особенностям было выделено три группы месторождений — глубинно-вулканические, субвулканические и вулканические приповерхностные, в частности, экструзивные (Котляр, 1968, 1970). К вулканическим приповерхностным месторождениям В.Н. Котляр относит месторождения, формирующиеся у поверхности из газовых (типично эксгаляционные месторождения) и термальных растворов, состоящих из вод атмосферного происхождения (более 95%) (Котляр, 1968, стр. 535; 1970, стр. 305).

Нам кажется не совсем удачным предложение В.Н. Котляра об объединении этих различных по своему генезису месторождений в одну группу.

Работами С.И. Набоко (1959), В.В. Аверьева (1966) показан различный характер вулканических эксгаляций и гидротерм. По мнению С.И. Набоко (1959) необходимо различать фумарольно-сульфатарную деятельность, непосредственно связанную с активностью вулканов, от гидротер-

мальной деятельности, при которой прямые связи с активным вулканизмом и отдельными вулканами отсутствуют. В подобных областях формировались мощные гидрогеотермальные системы (Аверьев, 1966) с областями разгрузки, где в соответствующих геоморфологических и климатических условиях могли быть образованы месторождения бора, лития, стронция, марганца, сурьмяно-мышьяковистых руд и др. (Орлова, 1962; Страхов, 1963; Дзоценидзе, 1965). В последние годы, благодаря работам С.И. Набоко (1970), Л.М. Лебедева, (1968) и др., все большее внимание обращается на современное рудообразование, непосредственно связанное с действующими гидротермальными системами. Поэтому понимание различного характера проявлений фумарольной деятельности активных вулканов и гидротермальных систем имеет большое значение. Ввиду слабой металлоносности и маломощности вулканических эксгальций, а также вследствие рассеивания основной массы летучих в атмосфере, вероятно, вообще не следует выделять тип поверхностных эксгальционных месторождений, связанных с активным вулканизмом. Как известно, в качестве примеров эксгальционных месторождений такого рода приводят образования серы на вулканах. Однако, по нашим представлениям, генезис залежей серы на вулканах очень сложен и в их образовании основную роль играют субакватические условия (вулканы Эбеко, Парамушир; Курильские острова). На вулканах Камчатки (Авачинский, Мутновский) эти залежи небольшие.

ЛИТЕРАТУРА

- Аверьев В.В.* Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью. Труды II Всес. вулканологического совещания. т. I. М., Наука, 1966, с. 118—129.
- Анализ минерального сырья. Л.: Госхимиздат, 1959, 1037 с.
- Бакли Р.* Рост кристаллов. М.: ИЛ, 1954, 407 с.
- Барнс Х.Л., Чеманский Г.К.* Растворимость и перенос рудных минералов. — В сб.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 286—325.
- Басков Е.А., Ветштейн В.Е., Малюк Г.А., Мирошниченко А.Г., Мишина Г.А., Суриков С.Н., Толстухин И.Н.* Изотопы O, N, C, Ag и He в водах и газах Курило-Камчатской вулканической области в связи с вопросами их генезиса. — В сб.: Тезисы Международного геохимического конгресса, т. I. М.: Изд-во ВИНТИ, 1971, с. 396—397.
- Башарина Л.А.* Фумаролы вулкана Шивелуч в сентябре—декабре 1954 г. — Бюл. вулканол. станции, 1956, № 24, с. 21—28.
- Башарина Л.А.* Водные вытяжки пепла и газы пепловой тучи вулкана Безымянного. — Бюл. вулканол. станции, 1958, № 27, с. 38—43.
- Башарина Л.А.* Эксгаляции побочных кратеров Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы. — В сб.: Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 169—227.
- Башарина Л.А.* Эксгаляции кислых лав вулкана Безымянного. — В сб.: Современный вулканизм северо-восточной Сибири. М., Наука, 1964, с. 89—103.
- Башарина Л.А.* Состав газов современных извержений. — В сб.: Тезисы Международного геохимического конгресса. М., Изд-во ВИНТИ, 1971, с. 132—133.
- Берг Л.Г., Бурмистрова К.П., Озерова М.И., Цуриков Г.Г.* Практическое руководство по термографии. Казань: Изд-во Казанского ун-та, с. 161—205.
- Бетехтин А.Г.* Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования — В сб.: Основные проблемы в учении о рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 125—275.
- Беус А.А., Соболев Б.П.* О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах. — В сб.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 67—76.
- Бондаренко В.Н.* Статистические решения некоторых задач геологии. М., Недра, 1970, 241 с.
- Борисенко Л.Ф., Серафимова Е.К., Козакова М.Е., Шумяцкая И.Т.* Первая находка кристаллической V_2O_5 в продуктах вулканических извержений Камчатки. — Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 3, с. 683—686.
- Борисенко Л.Ф.* Геохимия, минералогия и типы эндогенных месторождений ванадия (автореферат докторск. дис.) М.: Ротапринт ИМГРЭ, 1972, с. 54.
- Борисов О.Г., Борцова В.Н.* Экструзии и связанные с ними газогидротермальные процессы. Новосибирск: Наука, 1974, 199 с.
- Борисов О.Г., Никитина И.Б.* Состояние фумарол Шивелуча и Безымянного в 1960 г. — Бюл. вулканол. станции, 1962, № 33, с. 3—20.
- Боровик С.А., Влодавец В.И.* О возгонах Туйлы и Билюкая сбора 1936 г. — Бюл. вулканол. станции, 1938, № 4, с. 19—22.
- Браунс Р.* Химическая минералогия. 1904, 452 с.
- Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Прохин А.А.* Активная воронка Мутновского вулкана. — Бюл. вулканол. станций, 1966, № 40, с. 25—35.

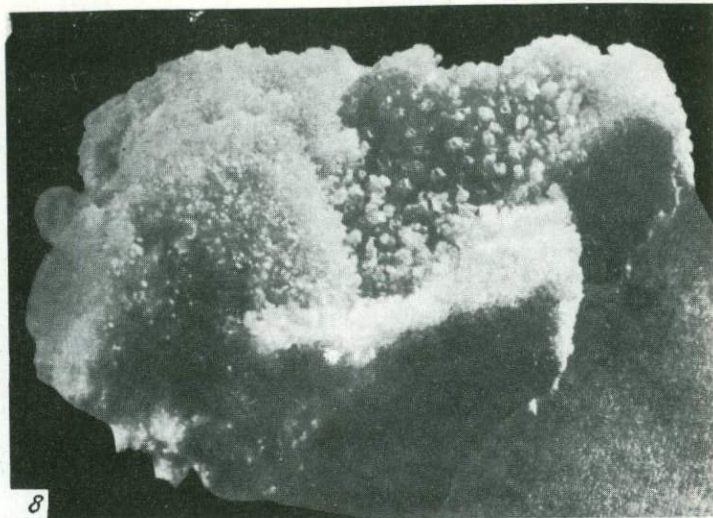
- Вахромеева В.А.* Комбинированный метод определения соляных месторождений. — В сб.: Материалы по петрографии соленаккумуляции. — Труды Ин-та геол. геогр., 1954, вып. 29, с. 328—340.
- Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555—572.
- Виноградов А.П.* Газовый режим Земли. — Труды геохимич. конф.: Химия земной коры, т. II. М.: Изд-во АН СССР, 1964, с. 5—22.
- Виноградов В.И.* Изотопный состав серы в термопроявлениях Камчатки и Курильских островов и его генетическое значение. — В сб.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М.: Наука, 1970, с. 258—270.
- Виноградов А.П., Флоренский К.П., Волинец В.Ф.* Аммиак в метеоритах и изверженных горных породах. — Геохимия, 1963, № 10, с. 875—886.
- Влодавец В.И., Лийб Б.И.* Каталог действующих вулканов Камчатки. — Бюл. вулканол. станции, 1957, № 25, 177 с.
- Горшков Г.С., Богоявленская Г.Е.* Вулкан Безымянный и особенности его последнего извержения 1955—1963 гг. М.: Наука, 1965, 164 с.
- Гущенко И.И.* Пеплы Северной Камчатки и условия их образования. М.: Наука, 1965, 138 с.
- Дейнес О.* Происхождение вулканических отложений серы. — Центр. геологич. биб-ка, переводы по геологии и пол. ископ. № 105. Л.: 1938.
- Дзоценидзе Г.С.* Влияние вулканизма на образования осадков. М.: Недра, 1965, 155 с.
- Дитерихс Ф.М., Кулаков В.С., Святловский А.Е.* Паразитические кратеры Ключевского вулкана в 1932 г. — Труды Камчатск. вулканол. станции, 1948, вып. 2, с. 3—24.
- Дубик Ю.М., Меняйлов И.А.* Новый этап эруптивной деятельности вулкана Безымянного. — В сб.: Вулканы и извержения. М.: Наука, 1969, с. 38—78.
- Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К.* Система минералогии, т. III. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966, с. 365—387.
- Дэна Дж., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.* Система минералогии, т. II, полутом I. М.: ИЛ, 1953, 746 с.
- Заварицкий А.Н.* Вулкан Авача на Камчатке и его состояние летом 1931 года. — Труды ЦНИГРИ, 1935, вып. 35, 36 с.
- Иванов Б.В.* Извержение Карымского вулкана в 1962—1965 гг. и вулканы Карымской группы. М.: Наука, 1970, с. 71—74.
- Иванов Б.В., Серафимова Е.К., Вергасова Л.П., Марков И.А.* Состояние вулканов Северной Камчатки в 1971 г. — Бюл. вулканол. станций, 1975, № 51, с. 28—35.
- Иванов З.И.* Газы и возгоны побочных вулканов Ключевской сопки. — Бюл. вулканол. станции, 1941, № 9, с. 9—10.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.К., Розикова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974, 387 с.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вса в магматических расплавах. М.: Наука, 1971, 267 с.
- Казыцын Ю.В., Рудник В.А.* Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М.: Недра, 1968, 364 с.
- Кваша Л.Г.* Исследование образцов возгонов с лавового потока и кратеров прорыва Юбилейного Ключевского вулкана. — Труды Лабор. вулканол., 1954, вып. 8, с. 100—115.
- Кирсанов И.Т.* Извержение Ключевского вулкана в 1966 году с прорывом побочного кратера им. Пийпа в октябре—декабре 1966 г. — Бюл. вулканол. станций, 1968, № 44, с. 11—29.
- Кирсанов И.Т., Медведева Г.Г., Серафимова Е.К.* Фумарольная деятельность Авачинского и Корьякского вулканов. — Бюл. вулканол. станций, 1964, № 38, с. 3—32.
- Кирсанов И.Т., Серафимова Е.К., Марков И.А.* Главные и побочные кратеры Ключевского вулкана в 1966—1968 гг. — Бюл. вулканол. станций, 1970, № 46, с. 33—41.
- Кирсанова Т.П., Кирсанов И.Т.* Эксгалляции и гидрохимия вод, ручьев и озер на вулканах Безымянном и Шивелуч в 1965 г. — Бюл. вулканол. станций, 1971, № 47, с. 58—65.

- Колонин Г.Р.* Хлоридные комплексы рудообразующих металлов при повышенных температурах (расчетные данные). — В сб.: Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970). Новосибирск, 1971, с. 105—117.
- Котляр В.И.* Вулканогенные гидротермальные месторождения. — В сб.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968, с. 491—540.
- Котляр В.И.* Основы теории рудообразования. М.: Недра, 1970, 463 с.
- Красинцева В.В.* О закономерностях выноса хлора и брома при вулканических процессах. — В сб.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М.: Наука, 1966, с. 219—226.
- Краускопф К.В.* Содержание тяжелых металлов в магматическом паре при 600°C. — В сб.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: ИЛ, 1960, с. 139—179.
- Краускопф К.В.* Относительные летучести фторидов и хлоридов рудообразующих металлов в магматических газах. — В сб.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 147—158.
- Краускопф К.В.* Горные породы как источник металлоносных флюидов. — В сб.: Геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 11—40.
- Кузнецов В.Д.* Кристаллы и кристаллизация. М., 1953, 560 с.
- Кулаков В.С.* Паразитные кратеры, возникшие в 1932 г. у подножья Ключевского вулкана на Камчатке. — Зап. Лен. Горн. ин-та, 1934, вып. 8, с. 17—30.
- Лазаренко Е.К., Главатских С.Ф., Сребродольский Б.И.* Морфологическая характеристика вулканической серы Курильских островов. — Минерал. сб. Львовск. Гос. ун-та, 1965, № 19, вып. 3, с. 341—357.
- Лебедев Л.М., Никитина И.Б.* Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекана. — Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 2, с. 439—442.
- Леонова Л.Л.* Геохимические особенности современного и четвертичного вулканизма Курило-Камчатской зоны. — В сб.: Тезисы Междунар. геохим. конгресса. М.: 1971, с. 202—203.
- Леонова Л.Л., Кирсанов И.Т.* Геохимия базальтов Ключевского вулкана (Камчатка). — Геохимия, 1974, № 6, с. 875—884.
- Линдгрэн В.* Минеральные месторождения. Вып. 1. М., ОНТИ НКТП СССР, 1934, 187 с.
- Поверинг Т.С.* Сульфидные руды, образовавшиеся из недосыщенных серой растворов. — Серия: геология и полезные ископаемые. М., 1962, вып. 12, 70 с.
- Луцицкий Н.В.* Основы палеовулканологии. Т. 1. М.; Наука, 1971, с. 206—216.
- Мархинин Е.К.* Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967, 242 с.
- Мейсон Б.* Основы геохимии. М., "Недра, 1971, 301 с.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П.* Вулканы Северной Камчатки в 1962—1963 гг. — Бюл. вулканол. станций, 1964, № 37, с. 21—33.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П.* Эксгалляция вулканов Северной Камчатки в 1964 году. — Бюл. вулканол. станций, 1966, № 40, с. 14—25.
- Методы анализа рессолов и солей.* — Химия. М. — Л.: 1964, 403 с.
- Минералы, т. II, в. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1963, 282 с.
- Минералы, т. II, в. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1965, 325 с.
- Михеев В.М.* Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957, 820 с.
- Мукайма Х.* Вулканические месторождения серы в Японии. — В сб.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973, с. 234—242.
- Набоко С.И.* Извержение Билюка побочного кратера Ключевского вулкана в 1938 г. — Труды Лабор. вулканол, 1947, вып. 5, 131 с.
- Набоко С.И.* Вулканические эксгалляции и продукты их реакций. — Труды Лабор. вулканол., 1959, вып. 16, 300 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке. — Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 3, с. 684—687.
- Наковник Н.И.* Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. М.: Недра, 1968, 335 с.
- Ниггли П.* Генетическая классификация магматических рудных месторождений. М., Геолразведиздат, 1939, 92 с.
- Обручев В.А.* Рудные месторождения. М.—Л.: Новосибирск, Горгеонефтеиздат, 1934, 595 с.

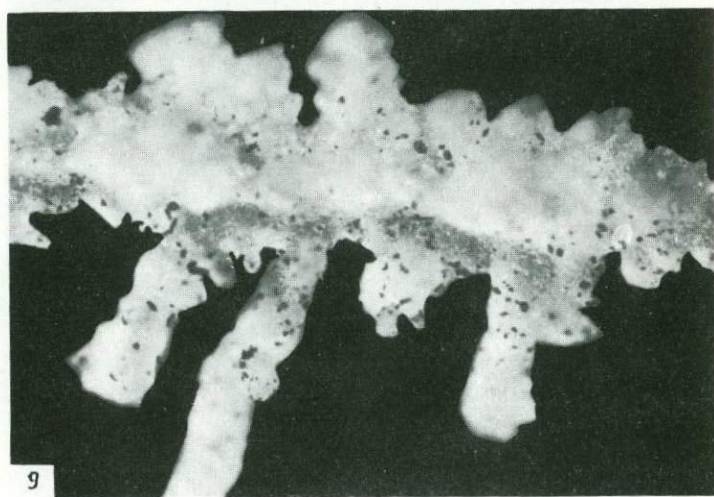
- Овчинников Л.Н., Шляпников Д.С.* Перенос металлов в виде комплексных соединений. — В сб.: Исследование природного и технического минералообразования. М., "Недра", 1966, с. 114—120.
- Овчинников Л.Н., Шляпников Д.С., Шур А.С.* Мобилизация и перенос вещества при эндогенном рудообразовании. — В сб.: Проблемы генезиса руд. М.: Недра, 1964, с. 19—36.
- Орлова Е.В.* Геологические предпосылки для поисков боратов вулканогенно-осадочного происхождения. — Геология и разведка, 1962, № 5, с. 3—21.
- Пийп Б.И.* Ключевская сопка и ее извержения в 1944—45 гг. и в прошлом. — Труды Лабор. вулканол., 1956, № 11, 308 с.
- Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970, 432 с.
- Селиванов Л.С.* О происхождении хлора и брома в соляной массе океана. — Бюл. вулканол. станции, 1947, № 11, с. 26—34.
- Серафимова Е.К.* Особенности химического состава фумарольных газов Мутновского вулкана. — Бюл. вулканол. станций, 1966, № 42, с. 56—64.
- Серафимова Е.К.* Условия нахождения и образования сассолина на вулкане Безымянном. — В сб.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970, с. 192—194.
- Серафимова Е.К.* Фумарольная деятельность вулкана Безымянного в 1966—67 гг. — Бюл. вулканол. станций, 1971, № 47, с. 23—28.
- Синельников Н.И.* О кристаллите и его превращении в тридимит. — Докл. АН СССР, 1956, 110, № 4, с. 651—654.
- Смирнов В.И.* Очерки металлогении. М.: Госгеолтехиздат, 1963, 164 с.
- Смирнов С.С.* Рецензия на статью П. Ниггли: Система магматогенных рудных месторождений. — В сб.: Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 226—234.
- Смит Ф., Гордон.* Физическая геохимия. М.; Недра, 1968, 476 с.
- Соколов В.А.* Газы Земли. М.: Наука, 1966, 135 с.
- Справочник химика, т. II. Л.: Химия, 1971, 1153 с.
- Степанов В.И., Молева В.А.* О ральстоните из Ильменских гор, Центрального Казахстана и Камчатки. — Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1962, вып. 91, № 5, с. 556—571.
- Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963, 535 с.
- Стырикович М.А., Хайбулин И.Х., Цхвирашвили Д.Г.* Исследование растворимости солей в водяном паре высокого давления. — Докл. АН СССР, 1955, 100, № 6, с. 1123—1127.
- Товарова И.И.* О выносе воднорастворимых веществ из пирокластике вулкана Безымянного. — Геохимия, 1958, № 7, с. 686—689.
- Троицкий А.П.* О химической природе продуктов возгона паразитических кратеров Ключевского вулкана. — Изв. Гос. русск. геогр. об-ва, 1937, 69, с. 6, с. 968—975.
- Фекличев В.Г.* Опыт применения метода "фокального экранирования" при иммерсионном определении показателей преломления минералов. — В сб.: Экспериментально-методические исследования в области минералогии и геохимии редких элементов, 1963, с. 53—60.
- Ферсман А.Е.* Геохимия, т. IV, Л.: Госхимиздат, 1939, 330 с.
- Хелгенсон Г.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967, 184 с.
- Хитаров Н.И.* Паровая и газовая фаза системы кремнезем — вода. — Сов. геология, 1944, № 2, с. 3—12.
- Хитаров Н.И.* Вопросы петрогенезиса в сфере экспериментальных данных. — Геохимия, 1958, № 6, 524—525.
- Хитаров Н.И., Кадик А.А., Лебедев Е.В.* Основные закономерности отделения воды от магматических расплавов гранитного состава. — Геохимия, 1967, № 11.
- Холодов В.И.* Ванадий. М.: Наука, 1968, 246 с.
- Хорикоси Е., Сато Т.* Вулканическая деятельность и рудные месторождения. — В сб.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973, с. 151—163.

- Черкасов Ю.А.** Применение "фокального экранирования" при измерениях показателей преломления иммерсионным методом. — В сб.: Современные методы исследования горных пород, руд и минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957.
- Чухров Ф.В.** Минералогия и зональность Восточного Коунрада. — Труды ИГЕМ, 1960, вып. 50, 239 с.
- Шляпников Д.С.** О хлоридном комплексобразовании металлов в жидкой и газовой фазах. — В сб.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М.: Наука, 1970, с. 41—50.
- Шнейдерхен Г.** Рудные месторождения. М., Изд-во Иностран. литер. 1958, 501 с.
- Allen E.T., Zies E.G.** A chemical study of the fumaroles of the Katmai region. — Nat. Geogr. Soc. Contr. Techn. Papers, 1923, v. 1, N 2, 155 p.
- Bunsen R.** Analytische Chemie.— Pharm., 1847, v. LX.
- Cadle R.D., Frank E.R.** Particles in the fume from the 1967 Kilauea eruption.— J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 14, p. 4780—4783.
- Cadle R.D., Wartburg A.F., Frank E.R., Rodge J.R.** Particles in volcanic fume. — Nature, 1967, v. 213, N 5076, p. 581.
- Elskens J., Tazieff H., Tonani F.** Investigations Nouvelles sur les Gas Volcaniques. — Bul. Volcanol., 1969, N 32, p. 523—575.
- Ferrari A., Curti R.** Ricerche sopra l'eventuale esistenza del minerala zamboninite. — Periodico di mineralogia. Roma, 1933, v. 4, 1 p.
- Friedman U.Z., Taube H.** Observations on the Chlorogallates and Related Compounds.— J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2236—2243.
- Howard E.U.** Some Physical and Chemical Properties of a New Sodium Aluminium Fluoride.— J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, N 8, p. 2041—2042.
- Iwasaki I., Hirayama M., Katsura T., Ozawa T., Osaka J., Kamada M., Matsumoto H.** Alteration of rock by volcanic gas in Japan.— Bull. Volcanol., 1964, t. 27, v. V, 14 p.
- Kayame I., Murozumi M., Okura T., Uzumase V. and Osaka Y.** Volcanic sublimates and volcanic activities.— Bul. Volcanol. 1963, v. 26, p. 153—166.
- Lacroix A.** Les mineraux des fumarolles de l'eruption du Vesuveen, avril 1906.— Bull. soc. franc. miner., 1907.
- Lovering T.S.** Halogen acid alteration of ash at Fumarole No. 1, Valley of the Ten Thousand Smokes, Alaska. — Geol. Soc. Am. Bull., 1957, v. 68, N. 11, 6p.
- Makoto Shima.** A new sublimate containing nickel, found in a fumarole of an active volcano.— J. Scient. Res. Inst., 1957, v. 51, p. 11—14.
- Porter R.F., Zeller E.E.** Mass Spectra of Aluminium (III) Halides and the Heats of Dissociation of $Al_2F_3(g)$ and $ZrF_4 \cdot AlF_3$. — J. Chem. Phys., 1960, v. 33, N 3, p. 858—863.
- Sense K.A., Stone R.W.** Vapor Pressure and Molecular Composition of Vapors of The $RbF-ZrF_4$ and $LiF-ZrF_4$. — J. Phys. Chem., 1958, N 11, p. 1411—1418.
- Sense K.A., Alekander C.A., Bowman R.E., Stone R.W. and Filbert R.B.** — The Vapor Pressure and Sodium Fluoride.— J. Phys. Chem., 1957, v. 61, N 3, p. 384.
- Shipley J.W.** Einige chemische Beobachtungen an den vulkanischen Exhalationen und überziehen in dem Tal der zehntausend Schorsteine Katmai. Alaska. — Am. J. of Science, 1920, v. 4, N 50.
- Sommerfeldt E.** Über den Ursprung des Ammoniaks der Laven. Monatsch. d. deutschen geol. Ges., 1970, b. 69.
- Stoiber R.E.** Metal Deposition at Central American Fumaroles.— Intern. Symp. on Volcanology, Abstracts, New Zealand, 1965, 172 p.
- Vandervilet J.W.** The occurrence and production of molybdenum. — Calor. school of miner. quart., 1942, v. 37, N 4, 78 p.
- Washington H.S., Merwin N.C.** Aphthitalite from Kilauea.— Am. Min., 1921, v. 6, N. 8, 5 p.
- Zambonini F.** Mineralogia Vesuviana. Napoli, 1935, 455 p.
- Zies E.G.** The Valley of Ten Thousand Smokes. Washington, 1929, 79 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ



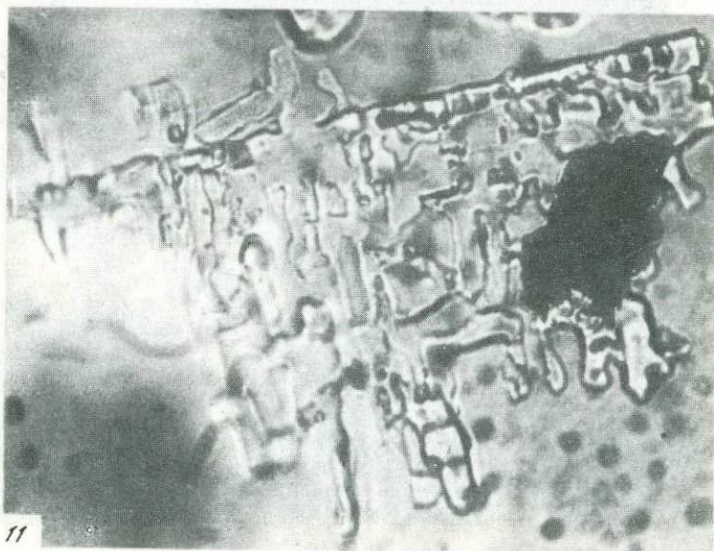
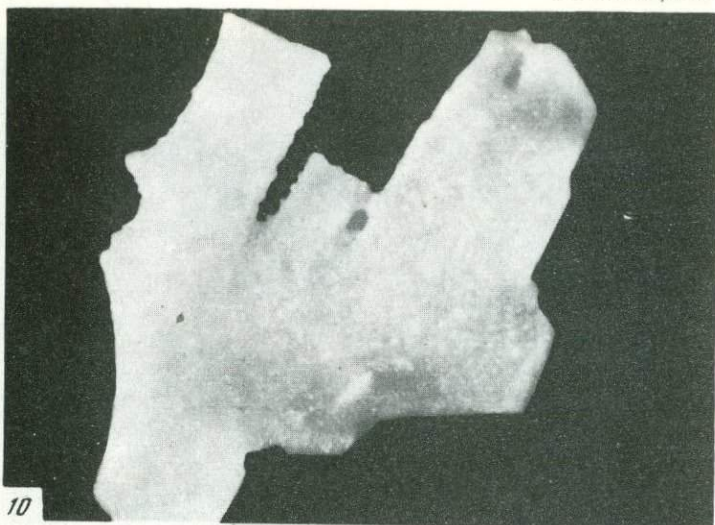
8



9

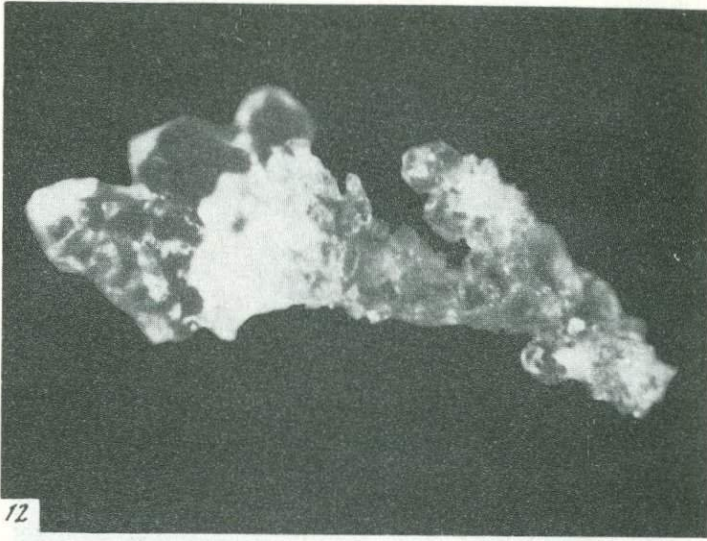
8. Возгоны нашатыря, нат. вел.

9. Сильвинит, дендритный сросток кристаллов, увел. 25

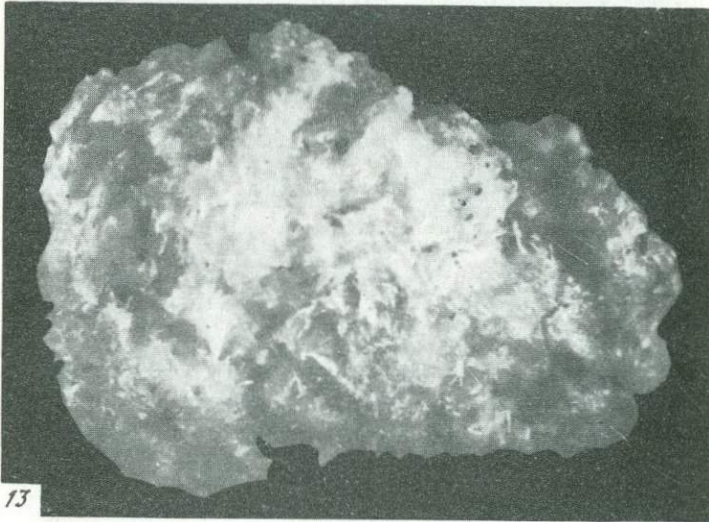


10. Афталит, дендритный сrostок кристаллов, увел. 25

11. Кристаллы галита с захваченными пузырьками газа и кристалликами сильвина. Темное пятно—кристаллики тенорита; иммерсионный препарат., увел. 560



12



13

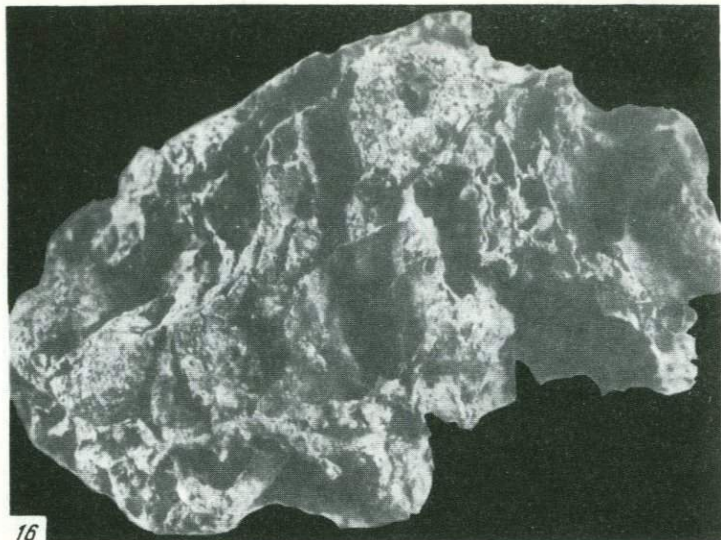
12. Дендритный сросток кристаллов нашатыря, вершины которых заканчиваются октаэдрами. Увел. 25

13. Тонковолокнистые, шестоватые агрегаты возгонов сульфатов. увел. 25



14. Натечные, пеноподобные агрегаты возгонов, увел. 25

15. Мелкие поры в пеноподобных сульфатах, увел. 52



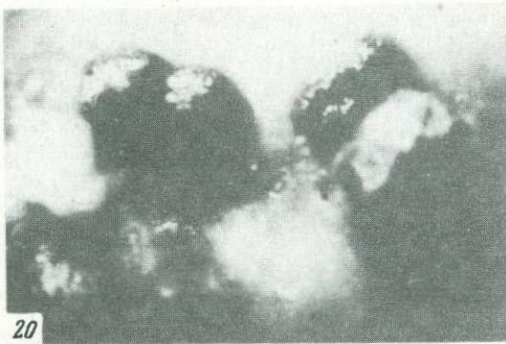
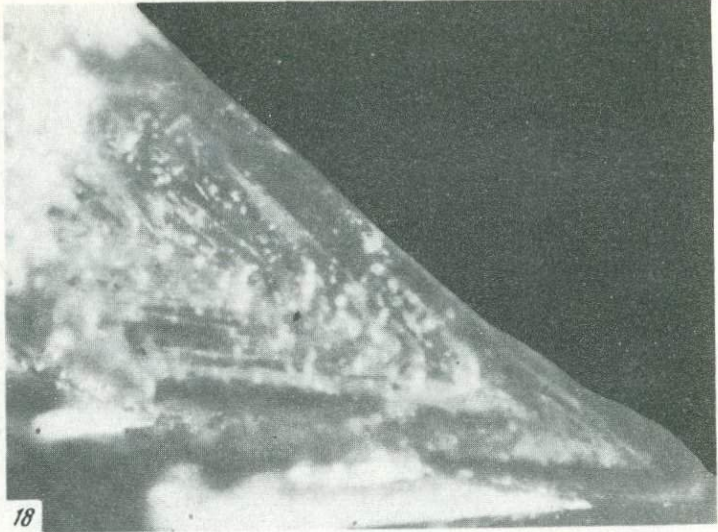
16



17

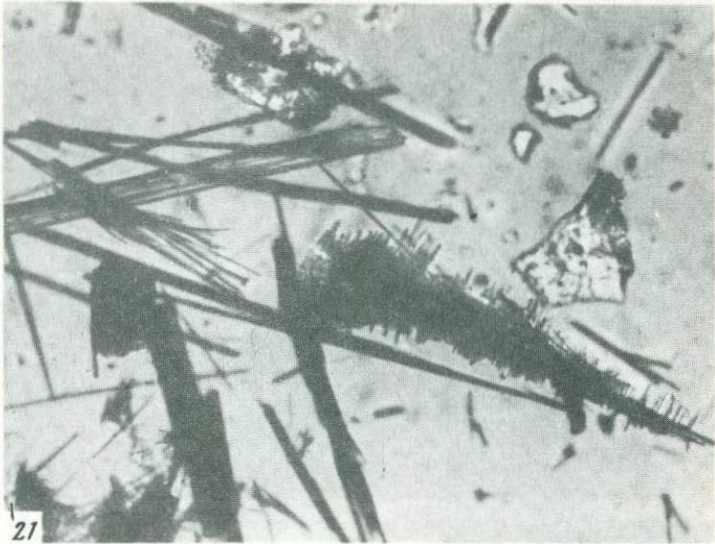
16. Шлакоподобные агрегаты фторидов, увел. 2

17. Серные конусы высотой до 0,6 м (вулкан Мутновский)
Фото И.Т. Кирсанова

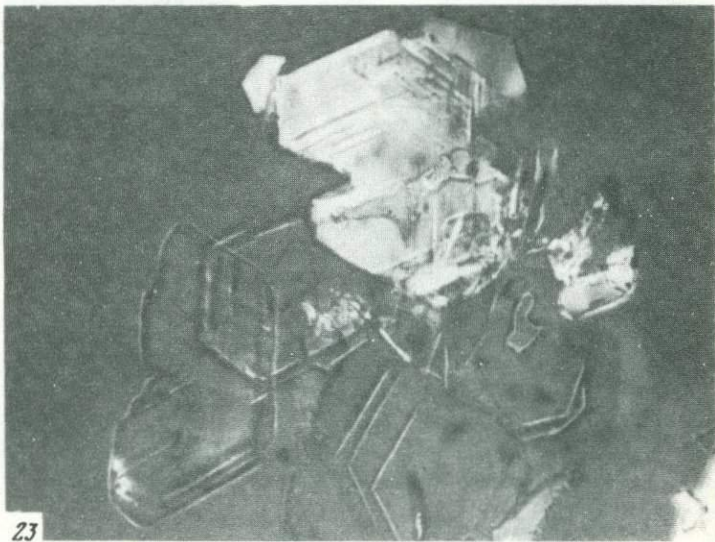


18. Скелетные формы кристаллов серы, увел. 20

20. Глобулы гематита, обр. 72а, увел. 25



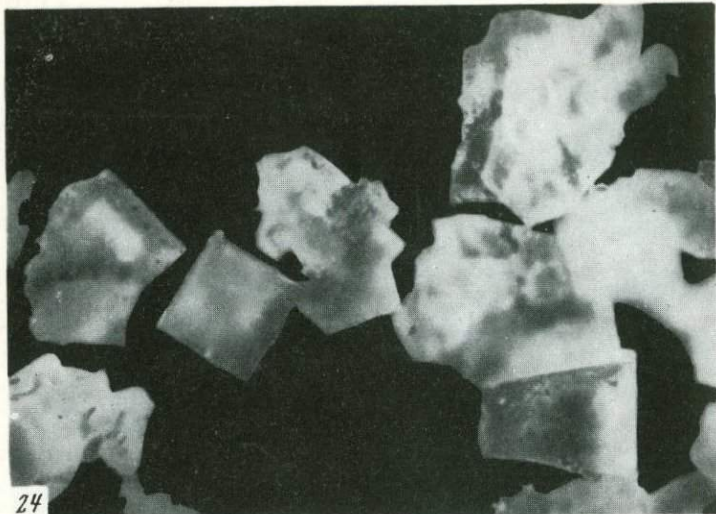
21



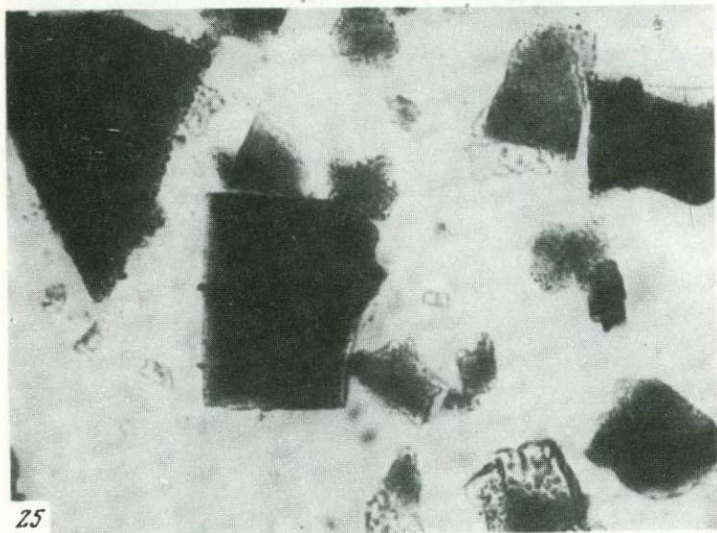
23

21. Кристаллики щербинаита игольчатой формы, увел. 70

23. Кристаллы сассолина чешуйчатой формы по (001), увел. 70



24



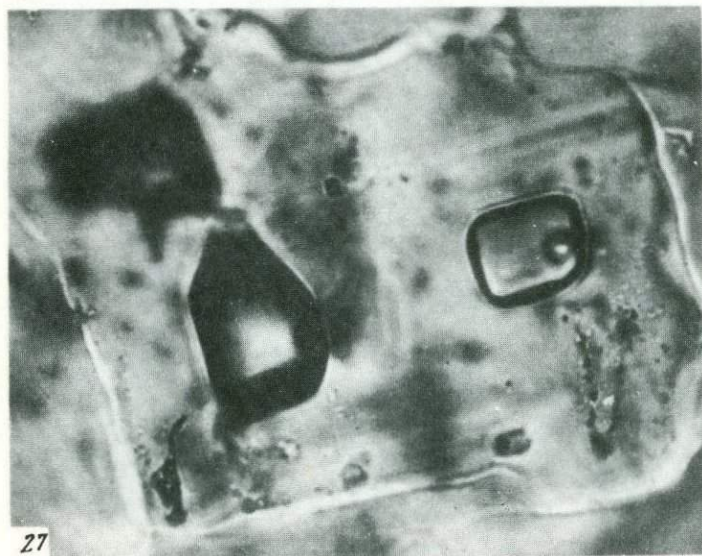
25

24. Форма кристалликов галита, увел. 25

25. Зерна сильвинита; иммерсионный препарат, увел. 60



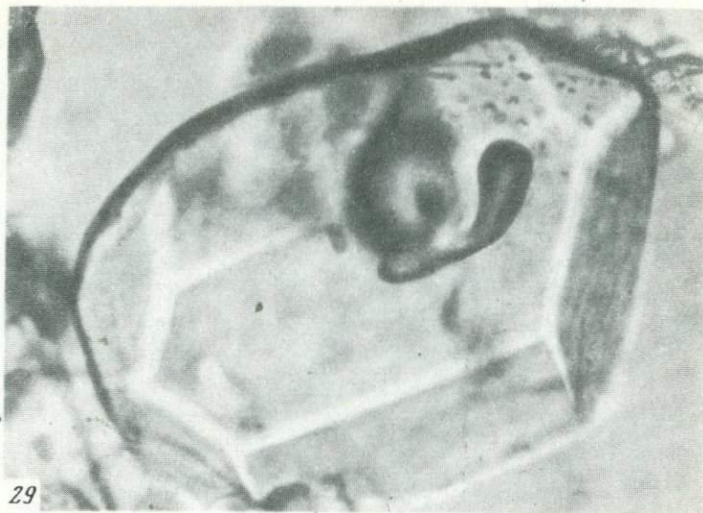
26



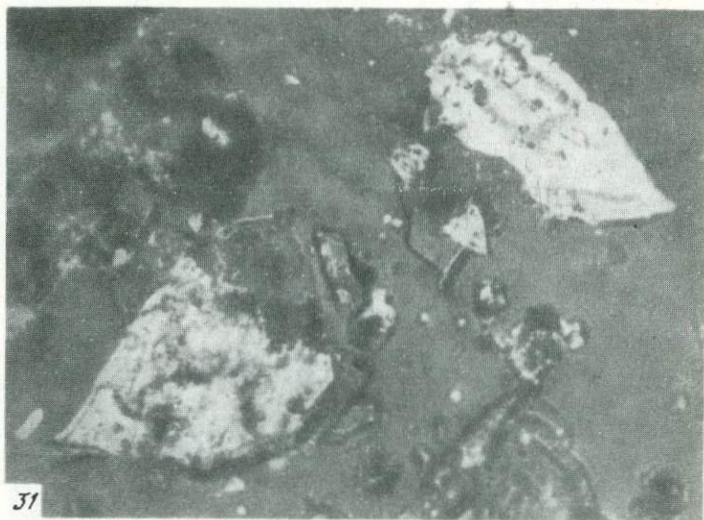
27

26. Кристалл галита, переполненный мелкими кристалликами сильвина, ориентированными параллельно граням галита; иммерсионный препарат, увел. 210

27. Зерно сильвинита с газово-жидкими включениями; иммерсионный препарат, увел. 980



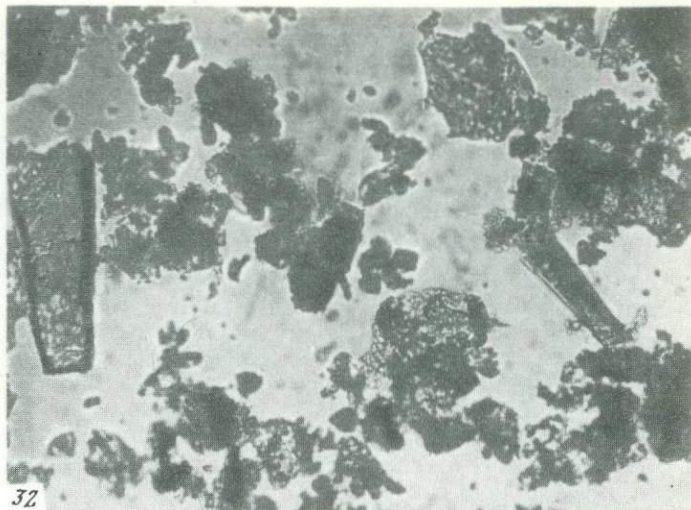
29



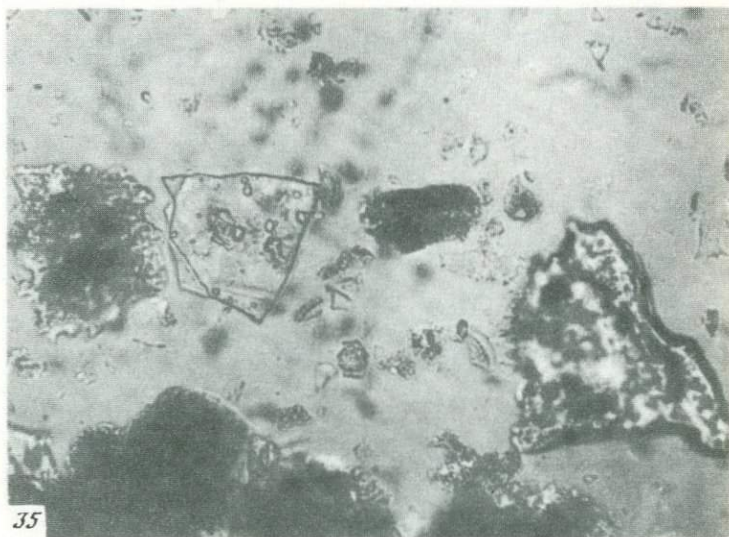
31

29. Газово-жидкие включения в кристалле нашатыря, обр.30; иммерсионный препарат, увел 280

31. Хлорид меди, отдельные зерна; иммерсионный препарат, увел. 140



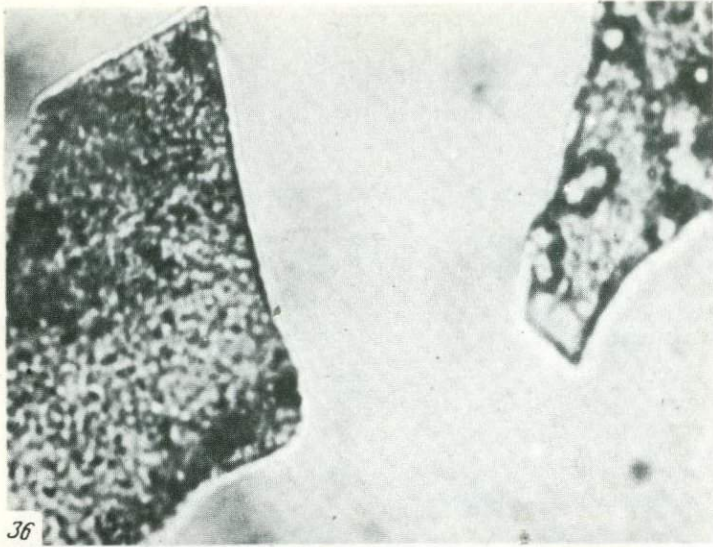
32



35

32. Ральстонит; иммерсионный препарат, увел. 140

35. Отдельные зерна высокотемпературных сульфатов; иммерсионный препарат, увел. 70



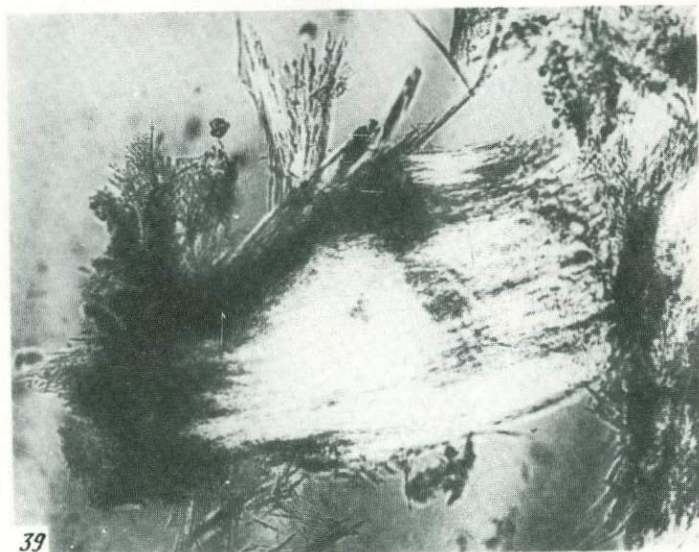
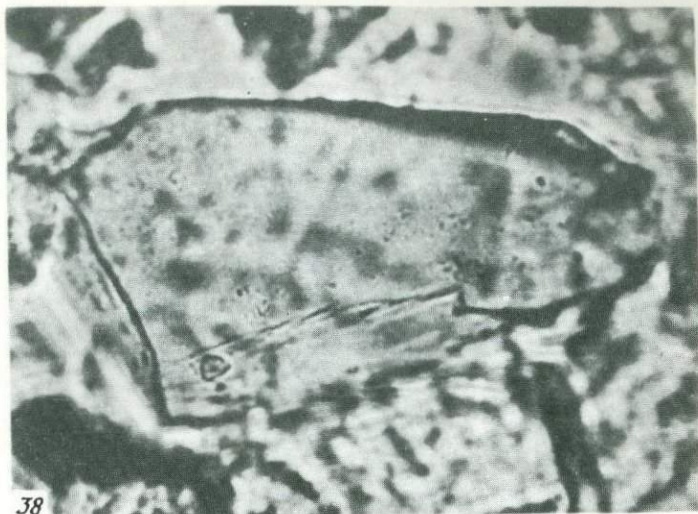
36



37

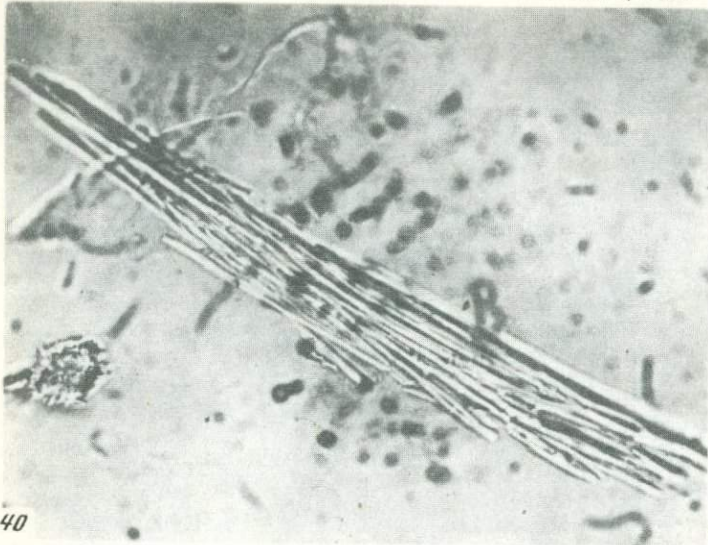
36. Зерна высокотемпературных сульфатов, переполненных микровключениями; иммерсионный препарат, увел. 170

37. Ангидрит; иммерсионный препарат, увел 60

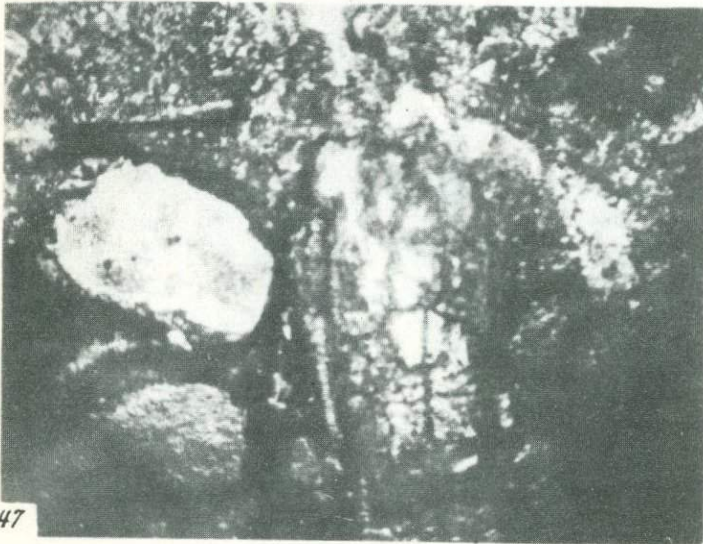


38. Афтиталит; иммерсионный препарат, увел. 140

39. Алуноген; иммерсионный препарат, увел. 140



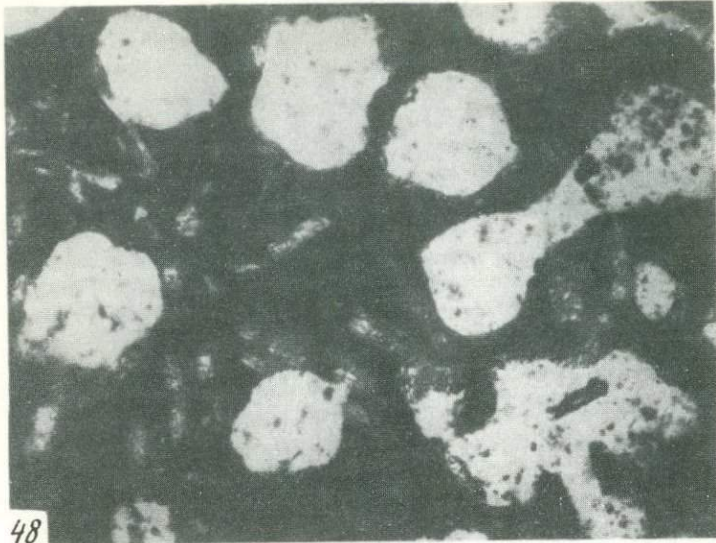
40



47

40. Отдельные иглочки алуногена; иммерсионный препарат, увел. 280

47. Обр. 66/1. Средняя стадия замещения андезита опалом; николи II, увел. 45



48

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
История исследования возгонов	4
Методы анализов возгонов	7
<i>Глава I. Условия образования и морфология возгонов на вулканах Камчатки.</i>	9
Особенности образования возгонов на различных вулканах в зависимости от их состояния	9
Морфология возгонов	22
<i>Глава II. Минералогия возгонов</i>	27
Самородные элементы	30
Окислы	31
Гидроокислы.	37
Хлориды	37
Фториды.	50
Сульфаты	60
Фосфаты.	75
Силикаты	75
Сульфиды.	75
<i>Глава III. Источник вещества возгонов.</i>	76
Состав фумарольных газов отдельных вулканов.	76
Газовый метасоматоз изверженных пород в постэруптивный период	96
<i>Глава IV. Металлы в газовой фазе.</i>	117
Микроэлементный состав конденсатов вулканических газов	117
Геохимическая специализация рудных элементов в вулканических возгонах.	119
Условия и возможные формы переноса элементов в газовой фазе	137
Закключение.	143
Оценка роли летучих компонентов магмы при формировании рудных месторождений	143
Литература	146

Елена Константиновна Серафимова
МИНЕРАЛОГИЯ ВОЗГОНОВ ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ

Утверждено к печати Институтом вулканологии ДВНЦ

Редактор *Т.Ю. Маренина*. Редактор издательства *О.М. Ванюкова*
 Художественный редактор *И.К. Капралова*. Технические редакторы *Н.Н. Копнина,*
Л.В. Русская

ИБ № 7229

Подписано к печати 22.12.78. Т — 22328. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1.
 Усл. печ. л. 10,5+0,7 вкл. Уч.-изд. л. 12,6. Тираж 650 экз. Тип. зак. 111 Цена 1р.90к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94^а
 Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

3125

1 р. 90 к.