

ФУМАРОЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА НА ВУЛКАНЕ ТОЛБАЧИК — МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ И ГЕОХИМИЧЕСКИЙ УНИКУМ

И.В. Пеков^{1 2}, А.А. Агаханов³, Н.В. Зубкова¹, Н.Н. Кошлякова¹, Н.В. Щипалкина¹,
Ф.Д. Сандалов¹, В.О. Япаскурт¹, А.Г. Турчкова¹, Е.Г. Сидоров⁴

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия

³ Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 18/2, Россия

⁴ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9, Россия

Приведен обзор недавно полученных данных по минералогии фумарол окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия) с акцентом на химическое своеобразие минералов. Активные фумарольные поля Толбачика — самый яркий в мире пример эксгалиционных минералообразующих систем данного типа. В отложениях этих фумарол на сегодня достоверно установлено около 350 минеральных видов, 123 из которых впервые открыты здесь. Разнообразие и своеобразие этой минерализации обусловлено уникальным для природных объектов сочетанием физико-химических условий и механизмов ее формирования: это высокие температуры, атмосферное давление, очень высокая fugitivity кислорода, газовый транспорт большинства компонентов, прямое осаждение многих высоко-температурных минералов из вулканических газов, обладающих специфической геохимией, включая сильную обогащенность щелочными и халькофильными («рудными») элементами. Кратко рассмотрены в аспекте минералогической геохимии эксгалиционные силикаты и минералы As, Cu, Zn, Mn, Ti, Sn, Sb, Se, Au, Ag, Cs, Tl, F.

Фумарола, вулканические возгоны, эксгалиционное минералообразование, высокоокислительные условия, новый минерал, вулкан Толбачик, Камчатка.

OXIDIZING-TYPE FUMARoles OF THE TOLBACHIK VOLCANO, A MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL UNIQUe

I.V. Pekov, A.A. Agakhanov, N.V. Zubkova, N.N. Koshlyakova, N.V. Shchipalkina,
F.D. Sandalov, V.O. Yapaskurt, A.G. Turchkova, and E.G. Sidorov

We overview recent data on the mineralogy of oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia), with the main focus on the chemical specifics of the minerals. The active fumarole fields of Tolbachik are the most prominent mineral-forming exhalative system of this type in the world. About 350 mineral species, including 123 minerals first discovered there, are reliably identified in the Tolbachik fumaroles. The species diversity and specifics of this mineralization are due to the unique combination of the physicochemical conditions and mechanisms of its formation: high temperatures, atmospheric pressure, superhigh oxygen fugacity, gas transport of most of chemical elements, and direct deposition of many high-temperature minerals from volcanic gases with a specific geochemical composition, including strong enrichment in alkaline metals and chalcophile («ore») elements. Sublimate silicates and minerals of As, Cu, Zn, Mn, Ti, Sn, Sb, Se, Au, Ag, Cs, Tl, and F are briefly described in terms of mineral geochemistry.

Fumarole, volcanic sublimate, exhalative mineral formation, highly oxidizing conditions, new mineral, Tolbachik Volcano, Kamchatka

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа задумана как краткий обзор недавно полученных данных по минералогии фумарольных систем окислительного типа, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке, причем обзор с акцентом на те специфические особенности, которые делают этот объект уникальным не только в минералогическом, но и в геохимическом отношении. Основное внимание в нем уделено химическому

своеобразие минералов — в ключе разработки минералогической геохимии¹ поствулканических эксгалиационных систем окислительного типа в целом.

Существенный интерес к минералогии фумарольной формации вызван в первую очередь тем, что она не имеет в природе аналогов по физико-химическим условиям образования, в результате чего возникает очень необычная минерализация, которая может быть весьма обильной и разнообразной. Фумарольный минералогенез характеризуется уникальной комбинацией нескольких факторов, среди которых в качестве главных можно выделить: (1) высокую температуру (до 900—1000 °С) при низком, по сути, атмосферном давлении; (2) газовый транспорт большинства химических компонентов, включая халькофильные и сидерофильные металлы; (3) специфическую геохимию вулканических эксгалиаций. Большинство минералов кристаллизуется здесь путем десублимации² — непосредственного осаждения из горячего газа или же в результате реакционного взаимодействия между газом и материалом стенок фумарольных камер (газовый метасоматоз, по [Набоко, Главатских, 1983]). В зависимости от фугитивности кислорода в горячем газе фумарольные минералообразующие системы можно подразделить на два типа: (1) восстановительные, где газ имеет глубинную, собственно вулканогенную природу, и (2) окислительные, в которых первичный вулканический газ еще до начала минералообразующих процессов смешался с сильно нагретым атмосферным воздухом. Таким образом, в фумаролах окислительного типа к названным выше главным физико-химическим факторам добавляется весьма высокая величина f_{O_2} [Меняйлов и др., 1980; Africano et al., 2002]. Возникающие в фумаролах восстановительного и окислительного типов минеральные ассоциации, в первую очередь высокотемпературные, принципиально различаются в части соединений тех химических элементов, которые легко меняют степень окисления. В качестве главного элемента-индикатора окислительного потенциала в данной формации можно рассматривать обильную практически в любых вулканических эксгалиациях серу: в фумаролах восстановительного типа ее высокотемпературные минералы представлены сульфидами, а окислительного — сульфатами.

Фумарольная активность в тех или иных масштабах характерна для всех действующих вулканов мира. В большинстве случаев в местах выхода фумарольных газов на земную поверхность возникает эксгалиационная минерализация, однако, как правило, она достаточно бедна и по видовому разнообразию, и по набору главных химических компонентов, слагающих минералы (в основном это S, O, Cl, F, Na, K, NH₄, Mg, Ca, Al, Fe). В этом нетрудно убедиться, анализируя обзоры, охватывающие минералогию фумарол широкого круга вулканов [Набоко, 1959; Stoiber, Rose, 1974; Серафимова, 1979; Balić-Žunić et al., 2016]. Однако есть исключения — несколько вулканов, где установлена эксгалиационная минерализация, характеризующаяся существенно (иногда на порядок) более широким видовым и химическим разнообразием. К наиболее выдающимся в отношении минералогии фумарол на сегодня можно отнести всего пять действующих вулканов, расположенных в двух регионах мира — в Южной Италии и на Дальнем Востоке России. В фумарольных системах каждого из них установлено более полусотни минералов. Для трех из этих вулканов характерны минералогически богатые фумаролы восстановительного типа — это Вулкано (кратер Ла Фосса) в Липарском архипелаге (Италия) [Campostrini et al., 2011], Кудрявый на о. Итуруп (Курильский архипелаг) [Чаплыгин, 2009] и Мутновский на юге Камчатки [Zelenski, Bortnikova, 2005], а два других характеризуются фумаролами окислительного типа — это знаменитый Везувий, который можно с полным правом назвать колыбелью минералогии фумарольной формации как научного направления [Zambonini, 1935; Russo, Punzo, 2004], и входящий в состав Ключевской группы вулканов на Камчатке Толбачик³.

Конечно, богатство минералогии фумарол напрямую связано с их химизмом. Важно подчеркнуть, что для эксгалиационных систем всех пяти названных вулканов определяющую в этом аспекте роль играет одна общая геохимическая особенность — значительное обогащение широким спектром «рудных», в первую очередь халькофильных элементов: наряду с S, это Pb, As, Bi, Cu, Zn, Se, Cd, Tl и др. Существенная часть видового разнообразия фумарольных отложений здесь представлена именно их минералами. В фумарольных системах большинства других вулканов «рудная» специализация проявляется слабее, вплоть до полного отсутствия.

¹ Термин «минералогическая геохимия» в нашем понимании применим к геохимии элементов в тех системах, где они находятся в основном в концентрированном состоянии, в качестве видообразующих или существенных примесных компонентов в минералах. Подход с позиций минералогической геохимии, учитывающий принципиальную разницу в кристаллохимическом поведении элемента в рассеянном и концентрированном состояниях, эффективен в первую очередь для редких элементов, содержания которых в таких минералах-концентраторах на два—три порядка или более превышают кларковые.

² Такие минеральные образования обычно называют вулканическими сублиматами или возгонами.

³ В настоящей работе под названием «вулкан Толбачик» (или «Толбачик») подразумевается та часть вулканического массива Толбачик, к которой относится действующий влк. Плоский Толбачик и примыкающая к нему с юга зона активного ареального вулканизма Толбачинский дол [Большое..., 1984].

ФУМАРОЛЬНЫЕ ПОЛЯ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК КАК МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ОБЪЕКТ: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Толбачик приобрел известность как минералогический объект именно благодаря своим активным фумарольным полям, и произошло это сравнительно недавно — после Большого трещинного Толбачинского извержения 1975—1976 гг. (БТТИ). Именно в результате этого геологического события сформировались шлаковые конусы Северного и Южного прорывов БТТИ — моногенные вулканы, на которых возникли фумарольные поля, характеризующиеся широким разнообразием эксгаляционных минералов [The Great..., 1983; Большое..., 1984]. До этого извержения Толбачик не относили к вулканам, чем-либо выделяющимся в отношении минералогии возгонов. Так, в монографии [Серафимова, 1979], которую можно рассматривать как сводку, подводящую итог «дотолбачинскому» периоду минералогического изучения фумарольных систем вулканов Камчатки, Толбачику не уделено практически никакого внимания.

БТТИ — не только одно из крупнейших, но и наиболее хорошо изученное базальтовое извержение за всю историю мировой вулканологии. Подробные сведения о нем и в целом о влк. Толбачик можно найти в капитальной монографии [Большое..., 1984] под редакцией С.А. Федотова, организовавшего и возглавившего работы по исследованию БТТИ.

Исследование минералогии фумарольных полей БТТИ началось сразу же после их возникновения. Фумаролы окислительного типа изучались в первую очередь силами объединенного научного коллектива Института вулканологии ДВНЦ АН СССР и Ленинградского государственного университета (Л.П. Вергасова, Е.К. Серафимова, С.К. Филатов и их коллеги), и уже за период до 1990 г. здесь было открыто 10 новых минералов (таблица). В начале 1990-х годов вышли в свет первые краткие минералогические сводки по результатам изучения фумарольных систем БТТИ [Серафимова, 1992; Вергасова, Филатов, 1993]. В частности, список минералов, определенно относящихся к эксгаляциям фумарол окислительного типа и продуктам их гипергенного преобразования, приведенный в статье [Вергасова, Филатов, 1993], насчитывает шесть десятков известных видов и еще более десятка потенциально новых. К моменту начала наших работ по изучению минералогии эксгаляций фумарол Толбачика (т.е. к 2009 г.) здесь был открыт уже 31 новый минеральный вид (см. таблицу), а общий список минералов (включая гипергенные), достоверно определенных в этих системах, превысил сотню, причем наибольшее минеральное разнообразие установлено в фумаролах Второго конуса Северного прорыва (СП) БТТИ [Вергасова, Филатов, 2016].

Самый большой объем данных по минералогии фумарол Толбачика получен за последнее десятилетие. Только начиная с 2009 г. здесь открыто 92 (!) новых минеральных вида, утвержденных Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА), 74 из которых — нашим исследовательским коллективом или же при участии (соавторстве) его членов. Такой динамики роста числа новых минералов на протяжении всего лишь десятилетия не зафиксировано более ни у одного объекта в мире за всю историю минералогии. На сегодня (сентябрь 2019 г.) число новых минеральных видов здесь достигло 123 (полный список новых минералов Толбачика публикуется впервые: см. таблицу)⁴, и в этом отношении Толбачик в 2018 г. вышел на второе место в мире после Хибинского щелочного массива на Кольском полуострове (127 новых минералов), обогнав другой кольский щелочной массив — Ловозерский (112). Отметим, что все три рекордсмена по этому показателю — Хибины, Толбачик и Ловозеро — находятся в России, тогда как остальные знаменитые многочисленностью впервые открытых минеральных видов объекты мира, а именно Лонгбан в Швеции, Цумеб в Намибии и рудный район Франклин в Нью-Джерси (США), к настоящему времени заметно отстали: эти цифры для них лежат на сегодня в интервале от 70 до 75. Еще стоит отметить, что Хибины и Ловозеро — огромные интрузивные комплексы, занимающие площади 1327 и 650 км² соответственно, и находки новых минералов там рассредоточены по большой территории. Кроме того, и в Хибинах, и в Ловозере многие годы действуют крупные рудники, бесперебойно поставляющие исследователям каменный материал, а история систематических минералогических работ на этих двух щелочных массивах насчитывает уже более 130 лет. В отличие от них, на Толбачике все открытия новых минералов «укладываются» в сорокалетний период, и свыше 110 новых минералов найдены на площади около 1 км², где располагаются фумарольные поля Второго и Первого шлаковых конусов СП БТТИ (фумаролы здесь сохраняют свою активность по сей день: температура газов на выходе на дневную поверхность достигает 500°C, как показывают результаты наших измерений в ходе полевых работ 2012–2018 гг.). Более того, в основном эти открытия приурочены к участку с размерами менее чем 50×50 м в пределах главного (привершинного) фумарольного поля Второго конуса (рис. 1), где расположены фумаролы Ядовитая и Арсенатная — несомненно, самые яркие представители сильно-минерализованных активных эксгаляционных поствулканических систем окислительного типа. Этот

⁴ К сожалению, ограниченный объем статьи не позволяет дать более развернутую характеристику новых минералов Толбачика и привести все литературные ссылки.

Новые минералы, открытые в fumarольных системах вулкана Толбачик

Минерал	Mineral	Формула	№ ММА	Источник
1	2	3	4	5
Толбачит	Tolbachite	CuCl_2	1982-067	Вергасова и др., 1983
Пийпит	Piypite	$\text{K}_4\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4\text{Cl}$	1982-097	Вергасова и др., 1984
Набокоит	Nabokoite	$\text{KCu}_6\text{CuTe}^{4+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$	1985-013a	Попова и др., 1987
Федотовит	Fedotovite	$\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$	1986-013	Вергасова и др., 1988
Атласовит	Atlasovite	$\text{KCu}_6\text{Fe}^{3+}\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$	1986-029	Попова и др., 1987
Пономаревит	Ponomarevite	$\text{K}_2\text{Cu}_6\text{OCl}_{10}$	1986-040	Вергасова и др., 1988
Камчаткит	Kamchatkite	$\text{KCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}$	1987-018	»
Ключевскит	Klyuchevskite	$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	1987-027	Вергасова и др., 1989
Софиит	Sofiite	$\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$	1987-028	»
Ленинградит	Leningradite	$\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$	1988-014	Вергасова и др., 1990
Аларсит	Alarsite	AlAsO_4	1993-003	Семенова и др., 1994
Алюмоключевскит	Alumoklyuchevskite	$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$	1993-004	Горская и др., 1995
Влодавецит	Vlodavetsite	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1993-023	Вергасова и др., 1995
Аверьевит	Averievite	$\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot n(\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb})\text{Cl}$	1995-027	Вергасова и др., 1998
Лесюкит	Lesukite	$\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1996-004	Вергасова и др., 1997
Хлорартинит	Chlorartinite	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1996-005	Вергасова и др., 1998
Георгобокит	Georgbokiite	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_2$	1996-015	Вергасова и др., 1999
Ильинскит	Ilinskite	$(\text{Na}, \text{K})\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_3$	1996-027	Вергасова и др., 1997
Хлороменит	Chloromenite	$\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_4\text{Cl}_6$	1996-048	Vergasova et al., 1999
Копарсит	Coparsite	$\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As}, \text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$	1996-064a	»
Вергасоваит	Vergasovaite	$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)(\text{SO}_4)$	1998-009	Bykova et al., 1998
Урусовит	Urusovite	CuAlAsO_5	1998-067	Vergasova et al., 2000
Брадачекит	Bradaczekite	$\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$	2000-002	Filatov et al., 2001
Бёрнсит	Burnsite	$\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_9$	2000-050	Krivovichev et al., 2002
Прюиттит	Prewittite	$\text{KPb}_{1.5}\text{ZnCu}_6\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}$	2002-041	Shuvalov et al., 2013
Меняйловит	Meniaylovite	$\text{Ca}_4\text{AlSi}(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2002-050	Вергасова и др., 2004
Филатовит	Filatovite	$\text{K}(\text{Al}, \text{Zn})_2(\text{As}, \text{Si})_2\text{O}_8$	2002-052	Vergasova et al., 2004
Аллохалькоселит	Allochalcoselite	$\text{PbCu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_5$	2004-025	Вергасова и др., 2005
Пауфлерит	Paufferite	$(\text{V}^{4+}\text{O})\text{SO}_4$	2005-004	Krivovichev et al., 2007
Авдонинит [†]	Avdoninite	$\text{K}_2\text{Cu}_3\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2005-046a	Чуканов и др., 2006
Парагеоргобокит	Parageorgbokiite	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_2$	2006-001	Вергасова и др., 2006
Ламмерит-β	Lammerite-β	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	2009-002	Старова и др., 2011
Псевдолионсит*	Pseudolyonsite*	$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$	2009-062	Zelenski et al., 2011
Купромolibдит*	Cupromolybdite*	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	2011-005	Zelenski et al., 2012
Стеклит* [†]	Steklite*	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	2011-041	Мурашко и др., 2012
Крашенинниковит*	Krashennikovite*	$\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$	2011-044	Pekov et al., 2012
Кальциолангбейнит*	Calciolangbeinite*	$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$	2011-067	»
Староваит*	Starovaite*	$\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$	2011-085	Pekov et al., 2013
Ярошевскит*	Yaroshevskite*	$\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	2012-003	»
Мархининит	Markhininite	$\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$	2012-040	Siidra et al., 2014
Григорьевит*	Grigorievite*	$\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_2(\text{VO}_4)_6$	2012-047	Pekov et al., 2014
Хатертит	Hatertite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CuFe}^{3+})(\text{AsO}_4)_3$	2012-048	Krivovichev et al., 2013
Никсоболевит	Nicksobolevite	$\text{Cu}_7\text{O}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2\text{Cl}_6$	2012-097	Vergasova et al., 2014
Сангвит*	Sanguite*	KCuCl_3	2013-002	Pekov et al., 2015
Хризоталлит*	Chrysothallite*	$\text{K}_6\text{Cu}_6\text{Tl}^{3+}\text{Cl}_{17}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2013-008	»
Эриклаксманит*	Ericlaxmanite*	$\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$	2013-022	Pekov et al., 2014
Козыревскит*	Kozyrevskite*	$\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$	2013-023	»
Юрмаринит*	Yurmarinite*	$\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$	2013-033	»
Вульфит*	Wulfite*	$\text{K}_3\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	2013-035	»

1	2	3	4	5
Паравульфит*	Parawulfite*	$K_2Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$	2013-036	Pekov et al., 2014
Калиохальцит*	Kaliochalcite*	$KCu_2(SO_4)_2[(OH)(H_2O)]$	2013-037	»
Карповит	Karpovite	$Tl_2VO(SO_4)_2(H_2O)$	2013-040	Siidra et al., 2014
Евдокимовит	Evdokimovite	$Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$	2013-041	Siidra et al., 2014
Поповит*	Popovite*	$Cu_5O_2(AsO_4)_2$	2013-060	Pekov et al., 2015
Щуровскиит*	Shchurovskyite*	$K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$	2013-078	»
Дмисоколовит*	Dmisokolovite*	$K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$	2013-079	»
Кононовит*	Kononovite*	$NaMg(SO_4)F$	2013-116	»
Ивсит	Ivsite	$Na_3H(SO_4)_2$	2013-138	Filatov et al., 2016
Флинтеит*	Flinteite*	K_2ZnCl_4	2014-009	Pekov et al., 2015
Меллицинкалит*	Mellizinkalite*	$K_3Zn_2Cl_7$	2014-010	»
Романорловит*	Romanorlovite*	$K_{11}Cu_9Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$	2014-011	Пеков и др., 2016
Цинкоменил*	Zincomenite*	$ZnSeO_3$	2014-014	Pekov et al., 2016
Фармацинкит*	Pharmazincite*	$KZnAsO_4$	2014-015	Pekov et al., 2017
Чубаровит*	Chubarovite*	$KZn_2(BO_3)Cl_2$	2014-018	Pekov et al., 2015
Катиарсит*	Katiarsite*	$KTiO(AsO_4)$	2014-025	Pekov et al., 2016
Меланарсит*	Melanarsite*	$K_3Cu_7Fe^{3+}O_4(AsO_4)_4$	2014-048	»
Шуваловит*	Shuvalovite*	$K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$	2014-057	»
Криобостриксит*	Cryobostryxite*	$KZnCl_3 \cdot 2H_2O$	2014-058	Pekov et al., 2015
Арсмيرانдит*	Arsmirandite*	$Na_{18}Cu_{12}Fe^{3+}O_8(AsO_4)_8Cl_5$	2014-081	Pekov et al., ICN-23_2015
Арсеновагнерит*	Arsenowagnerite*	$Mg_2(AsO_4)F$	2014-100	Pekov et al., 2018
Дравертит*	Dravertite*	$CuMg(SO_4)_2$	2014-104	Pekov et al., 2017
Криптохальцит*	Cryptochalcite*	$K_2Cu_5O(SO_4)_5$	2014-106	Pekov et al., 2018
Бубноваит	Bubnovaite	$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$	2014-108	Gorelova et al., 2016
Пунинит	Puninite	$Na_2Cu_3O(SO_4)_3$	2015-012	Siidra et al., 2017
Саранчинаит*	Saranchinaite*	$Na_2Cu(SO_4)_2$	2015-019	Siidra et al., 2018
Ительменит*	Itelmenite*	$Na_4Mg_3Cu_3(SO_4)_8$	2015-047	Nazarchuk et al., 2018
Германьянит*	Hermannjahnite*	$CuZn(SO_4)_2$	2015-050	Siidra et al., 2017
Кайнотропит*	Kainotropite*	$Cu_4Fe^{3+}O_2(V_2O_7)(VO_4)$	2015-053	Pekov et al., ICN-27_2015
Феодосиит*	Feodosiyite*	$Cu_{11}Mg_2Cl_{18}(OH)_8 \cdot 16H_2O$	2015-063	Pekov et al., 2018
Василсевргинит*	Vasilseverginite*	$Cu_9O_4(AsO_4)_2(SO_4)_2$	2015-083	Pekov et al., ICN-28_2015
Метатенардит*	Metathénardite*	Na_2SO_4	2015-102	Pekov et al., ICN-30_2016
Диоскурит*	Dioskourite*	$CaCu_4Cl_6(OH)_4 \cdot 4H_2O$	2015-106	Pekov et al., ICN-30_2016
Филоксенит*	Philoxenite*	$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Fe^{3+}_{0.5}Al_{0.5})(SO_4)_8$	2015-108	Pekov et al., ICN-30_2016
Борисенкоит*	Borisenkoite*	$Cu_3[(V,As)O_4]_2$	2015-113	Pekov et al., ICN-30_2016
Элеомеланит*	Eleomelanite*	$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$	2015-118	Pekov et al., ICN-30_2016
Райтит	Wrightite	$K_2Al_2O(AsO_4)_2$	2015-120	Shablinskii et al., 2018
Цезиодимит*	Cesiodymite*	$CsKCu_5O(SO_4)_5$	2016-002	Pekov et al., 2018
Эдтоллит*	Edtollite*	$K_2NaCu_3Fe^{3+}O_2(AsO_4)_4$	2016-010	Pekov et al., 2019
Арсенатротитанит*	Arsenatrotitanite*	$NaTiO(AsO_4)$	2016-015	»
Озероваит	Ozerovait	$KNa_2Al_3(AsO_4)_4$	2016-019	Shablinskii et al., 2018
Маринаит*	Marinaite*	$Cu_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	2016-021	Chaplygin et al., ICN-32_2016
Дельталюмит*	Deltalumite*	$\delta-Al_2O_3$	2016-027	Pekov et al., ICN-32_2016
Анатолиит*	Anatolyite*	$Na_6(Ca,Na)(Mg,Fe^{3+})_3Al(AsO_4)_6$	2016-040	Pekov et al., 2019
Цинкобрадачекит*	Zincobradaczekite*	$NaZn_2Cu_2(AsO_4)_3$	2016-041	Pekov et al., ICN-33_2016
Белоусовит	Belousovite	$KZn(SO_4)Cl$	2016-047	Siidra et al., 2018
Бадаловит*	Badalovite*	$Na_2Mg_2Fe^{3+}(AsO_4)_3$	2016-053	Pekov et al., ICN-33_2016
Кальцийохиллерит*	Calciojohillerite*	$NaCaMg_3(AsO_4)_3$	2016-068	Pekov et al., ICN-34_2016
Магнезиохатертит*	Magnesiohatertite*	$Na_2Ca(MgFe^{3+})(AsO_4)_3$	2016-078	»

1	2	3	4	5
Пансерит*	Pansnerite*	$K_3Na_3Fe^{3+}_6(AsO_4)_8$	2016-103	Pekov et al., ICN-36_2017
Акселит*	Axelite*	$Na_{14}Cu_7(AsO_4)_8F_2Cl_2$	2017-015a	Pekov et al., ICN-38_2017
Алюмоэдтоллит*	Alumoedtolite*	$K_2NaCu_5AlO_2(AsO_4)_4$	2017-020	Pekov et al., 2019
Калиталлит*	Kalithallite*	$K_3Tl^{3+}Cl_6 \cdot 2H_2O$	2017-044	Pekov et al., ICN-39_2017
Леманнит*	Lehmannite*	$Na_{18}Cu_{12}TiO_8(AsO_4)_8FCl_5$	2017-057a	Pekov et al., ICN-46_2018
Новограбленовит	Novograblenovite	$(NH_4)MgCl_3 \cdot 6H_2O$	2017-060	Okrugin et al., 2018
Беломаринаит	Belomarinaite	$KNaSO_4$	2017-069a	Filatov et al., ICN-43_2018
Хреновит*	Khrenovite*	$Na_3Fe^{3+}_2(AsO_4)_3$	2017-105	Pekov et al., ICN-42_2018
Рабдоборит-(V)*	Rhabdobarite-(V)*	$Mg_{12}(V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+})_{1/3}O_6\{[BO_3]_{6-x}[(P,As)O_4]_xF_{2-x}\} (x < 1)$	2017-108	»
Рабдоборит-(W)*	Rhabdobarite-(W)*	$Mg_{12}(W^{6+}, V^{5+})_{1/3}O_6\{[BO_3]_{6-x}[(P,As)O_4]_xF_{2-x}\} (x < 1)$	2017-109	»
Параберцелиит*	Paraberzeliite*	$NaCa_2Mg_2(AsO_4)_3$	2018-001	Pekov et al., ICN-43_2018
Зубковаит*	Zubkovaite*	$Ca_3Cu_3(AsO_4)_4$	2018-008	»
Ахирофанит*	Achyrophanite*	$(K, Na)_3(Fe^{3+}, Ti, Al, Mg)_5O_2(AsO_4)_5$	2018-011	»
Докучаевит	Dokuchaevite	$Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3$	2018-012	Siidra et al., ICN-43_2018
Корьякит	Koryakite	$KNaMg_2Al_2(SO_4)_6$	2018-013	Nazarchuk et al., ICN-43_2018
Алеутит*	Aleutite*	$Cu_5O_2(AsO_4)(VO_4) \cdot 0.5CuCl_2$	2018-014	Siidra et al., ICN-43_2018
Эласмохлоит*	Elasmochloite*	$Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$	2018-015	Pekov et al., ICN-43_2018
Майзланит	Majzlanite	$K_2Na(ZnNa)Ca(SO_4)_4$	2018-016	Siidra et al., ICN-43_2018
Термаэрогенит*	Thermaerogenite*	$CuAl_2O_4$	2018-021	Pekov et al., 2018
Плиниусит*	Pliniusite*	$Ca_5(VO_4)_3F$	2018-031	Pekov et al., ICN-44_2018
Удинаит*	Udinaite*	$NaMg_4(VO_4)_3$	2018-066	Pekov et al., ICN-45_2018
Арсенудинаит*	Arsenudinaite*	$NaMg_4(AsO_4)_3$	2018-067	Pekov et al., ICN-45_2018
Натрофтиталит*	Natroaphthitalite*	$KNa_3(SO_4)_2$	2018-091	Shchipalkina et al., ICN-46_2018
Гликинит	Glikinite	$Zn_3O(SO_4)_2$	2018-119	Nazarchuk et al., ICN-47_2019
Нишанбаевит*	Nishanbaevite*	$KAl_2O(AsO_4)(SO_4)$	2019-012	Pekov et al., ICN-50_2019

Примечание. № ММА — минералы (123 минеральных вида по состоянию на сентябрь 2019 г.) расположены в хронологическом порядке их открытия в соответствии с номерами, полученными при регистрации заявок в Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации (до 2006 г. — Комиссия по новым минералам и названиям минералов) Международной минералогической ассоциации – КНМНК ММА.

В колонке «Источник» указаны ведущий автор и год выхода статьи, содержащей первое описание минерала; для недавно открытых минералов, описания которых еще не опубликованы, даны ведущий автор и ссылка на номер меморандума КНМНК ММА (ICN = IMA Commission Newsletter), опубликованного в указанном году в журнале Mineralogical Magazine и на официальной веб-странице Комиссии (<http://nrmima.nrm.se>).

Минералы, отмеченные звездочкой (*), открыты нашим авторским коллективом или при участии его членов.

[†]Авдонинит и стеклит были сначала описаны под этими названиями в техногенных системах, а в качестве «полноправных» минеральных видов они утверждены КНМНК ММА по результатам изучения природного материала, происходящего из фумарол Толбачика.

участок является рекордсменом по концентрации впервые открытых минералов на единицу площади земной поверхности. Особенно богата фумарола Арсенатная, впервые вскрытая нами во время полевых работ 2012 г. и названная так по богатству арсенатной минерализации [Pekov et al., 2014b]: это место первого описания уже 49 новых минералов, а всего на площади в 15×4 м, относимой к Арсенатной, нами на сегодня достоверно установлено 180 «полноправных» минеральных видов и еще почти 50 недоизученных минеральных фаз фумарольного и гипергенного происхождения. Общая характеристика сильноминерализованных фумарол Второго конуса СП БТТИ дана в работах [Вергасова, Филатов, 2016; Pekov et al., 2018a], а фумарол Первого конуса — в статье [Вергасова и др., 2007].

По нашим данным, общее число минеральных видов, достоверно установленных на сегодня в фумарольных системах Толбачика, составляет около 350, не считая недоизученных фаз. Около полу-



Рис. 1. Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения.

Вид с юга, на заднем плане — влк. Толбачик. Белой звездочкой помечено главное фумарольное поле. Фото: Д.А. Варламов, 2013.

лов мы напрямую связываем с собственно фумарольными процессами. Необходимо отметить, что наряду с уже отмечавшимися собственно эксгальционными фазами (возгонами) и продуктами газового метасоматоза, здесь имеет смысл выделять третью генетическую группу фумарольных минералов, которую можно назвать продуктами «горячего гипергенеза». Они возникают в верхних частях фумарольных систем при температурах, приблизительно отвечающих интервалу 50—150 °С, в результате взаимодействий между уже несколько остывшим вулканическим газом, атмосферными агентами и ранее образованными минералами. Как показано Л.П. Вергасовой с соавторами [2007], в процессах минералогенеза здесь могут также принимать участие термофильные микроорганизмы. Минеральные ассоциации, возникающие в зоне «горячего гипергенеза» (рассматриваемого нами в качестве низкотемпературной составляющей комплекса минералообразующих процессов в фумарольных системах окислительного типа), имеют аналоги в зоне окисления сульфидных месторождений, расположенных в наиболее жарких и сухих районах мира, например, в пустыне Атакама (Чили).

Из всех минералов, впервые открытых в фумарольных системах Толбачика, только шесть — адонинит, дельталомит, ивсит, лесюкит, плинниусит и хлорартинит — известны в других геологических формациях, остальные же 117 — только в вулканических эксгальциях или близких к ним по физическим условиям природных (естественные угольные пожары) и техногенных образованиях. Еще 22 минерала, найденных здесь, были впервые открыты в фумаролах других вулканов (баннерманит, блоссит, геклаит, гиератит, долерофанит, кароббит, кнасибфит, леонардсенит, лионсит, литидионит, макбернейит, меланоталлит, митчерлихит, никенихит, фингерит, халькокианит, хлоротионит, цизит, шеферит, щербинаит и яacobсонит) или же в возгонах техногенных колчеданных пожаров (купрошпинель) и в иных обстановках достоверно не известны. Такое большое количество — почти 140 — эндемичных для данной формации видов подчеркивает минералого-генетическую уникальность фумарол окислительного типа.

Абсолютный возраст подавляющего большинства минералов фумарол Толбачика можно определить с достаточной точностью: они не старше самого БТТИ, произошедшего в 1975–1976 гг. Вопрос, было ли именно БТТИ событием, уникальным в минералого-геохимическом отношении, или порожденные другими извержениями этого вулкана фумаролы тоже могли иметь «рудную» специализацию и отличаться богатой минералогией, сегодня имеет однозначный ответ: другие извержения Толбачика также давали подобные минералогически «продуктивные» фумаролы. Это подтверждается, с одной стороны, находками оксидов, хлоридов, сульфатов, арсенатов, ванадатов, фосфатов, молибдатов халькофильных металлов на потухших палеофумарольных полях шлаковых конусов доисторических толбачинских извержений [Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994; наши данные], а с другой, — непосредственными наблюдениями, в том числе и нашими, на трещинном извержении, происходившем на южном склоне Плоского Толбачика в 2012–2013 гг., уже во время этого извержения в порожденных им активных фумаролах в большом количестве кристаллизовались оксосоли и хлориды меди [Карпов и др., 2013; Pekov et al., 2014a; Siidra et al., 2018a].

Минералы толбачинских фумарольных систем окислительного типа характеризуются значительным химическим разнообразием. Среди них немало таких, что одновременно концентрируют в своем составе элементы, относящихся к разным геохимическим группам: например, весьма типичны сочетания видообразующих литофильных и халькофильных элементов в составе оксосолей, хлоридов и оксидов. Приведем список компонентов, достоверно установленных в высокотемпературных (> 200–250 °С) минералах этих фумарол в качестве видообразующих, т.е. преобладающих в тех или иных позициях кристаллических структур (перечислены в порядке увеличения атомного номера элемента; жирным шрифтом даны компоненты, входящие как видообразующие в состав пяти или более минералов): **B, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S⁶⁺, Cl, K, Ca, Ti⁴⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Fe³⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Zn, As⁵⁺, Se⁴⁺, Se⁶⁺,**

Y, Mo⁶⁺, Ag⁺, Cd, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺, Te⁴⁺, Te⁶⁺, Cs, Ba, Ce⁴⁺, W⁶⁺, Au⁰, Tl⁺, Pb²⁺, Bi³⁺. В зоне «горячего гипергенеза» установлены минералы с видообразующими H, C, N (NH₄⁺), O, F, Na, Mg, Al, S⁶⁺, Cl, K, Ca, V⁴⁺, Mn⁴⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn, Se⁴⁺, Ti³⁺, U⁶⁺ (отметим, что собственные минералы H, C, N, Ti³⁺, U в высокотемпературных ассоциациях фумарол окислительного типа на Толбачике пока не встречены). Минералы с видообразующими Ti⁴⁺, Mn, Se⁶⁺, REE, Ag⁺, Sn⁴⁺, Sb, Te⁶⁺, Ba, W⁶⁺, Tl³⁺, U в фумаролах этого вулкана до наших работ не описывались.

Еще один аспект разнообразия и своеобразия минералов фумарол окислительного типа — структурный. Так, только для уже утвержденных КНМНК ММА новых минералов Толбачика (123 минеральных вида (см. таблицу)) установлено 103 структурных типа.

МИНЕРАЛЫ ФУМАРОЛЬНЫХ СИСТЕМ ТОЛБАЧИКА: ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

В рамках одной статьи, конечно, невозможно представительно охарактеризовать все разнообразие минералов толбачинских фумарольных систем, даже выбрав только химический аспект. Остановимся лишь на некоторых моментах, которые ярко иллюстрируют уникальность фумарольных систем окислительного типа, в первую очередь толбачинских, в минералого-геохимическом отношении (с акцентом на недавно полученные данные).

Силикаты редко рассматриваются среди минералов фумарольной формации, несмотря на то, что они постоянно присутствуют в тесной ассоциации с типичными ее представителями — хлоридами, сульфатами, сульфидами и др. Обычно их относят⁵ к продуктам более ранних процессов, связанных с кристаллизацией минералов из расплава (лавы) или из отделяющихся непосредственно от него газов. Благодаря такому подходу силикатная минерализация полностью или почти полностью выпадает из рассмотрения в обзорах, посвященных минералогии фумарол [Stoiber, Rose, 1974; Серафимова, 1979, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2016; Balić-Zunić et al., 2016]. Действительно, чаще всего силикатная минерализация в этих системах определено предшествует «солевой» и/или сульфидной, что способствует их разделению при изучении. Как показало наше исследование фумарольных систем Толбачика, это разделение в ряде случаев может оказываться искусственным и, соответственно, «выведение» всех или большинства силикатов, ассоциирующих с «классическими» эксгальционными минералами, за рамки фумарольной формации — ошибочным.

В опубликованных ранее списках фумарольных минералов Толбачика из силикатов фигурировали диопсид, ортоклаз и альбит [Серафимова, 1992; Вергасова, Филатов, 1993, 2016], но каких-либо характеристик для них не приводилось. Наши систематические работы на фумарольных полях двух шлаковых конусов — Второго конуса СП БТТИ и горы 1004 — показали широкое распространение и достаточно большое разнообразие здесь минералов класса силикатов. Отсутствие каких-либо признаков кристаллизации из расплава, а главное — однозначно интерпретируемые возрастные соотношения силикатов с типичными фумарольными минералами других химических классов (нарастание силикатов на кристаллы и корки ангидрита, лангбейнита, сильвина, гематита, арсенатов, ванадатов, боратов и др., а также их совместный рост) позволили считать силикаты такой же составляющей фумарольной минерализации в целом, как, например, минерализация сульфатная, хлоридная или оксидная. Изучение химического состава силикатов из этих парагенезисов показало, что они в большинстве случаев заметно (а иногда и очень сильно) отличаются от своих аналогов из других геологических формаций. Это подтвердило справедливость их отнесения к специфическому генетическому типу — эксгальциям фумарол окислительного типа, имеющих притом «рудную» специализацию.

На сегодня нами в собственно эксгальционных парагенезисах фумарольных систем Толбачика установлены 24 минеральных вида (не считая недоизученных минеральных фаз), принадлежащих к классу силикатов. Они представляют все главные структурно-топологические типы природных соединений данного химического класса, причем в большинстве своем это члены тех групп, к которым относятся важнейшие породообразующие или аксессуарные минералы. Здесь присутствуют силикаты *островные* — члены групп оливина (форстерит, рис. 2), гранатов (андрадит), титанита (титанит), *кольцевые* — минерал группы кордиерита (индиалит), *цепочечные* — пироксены (энстатит, клиноэнстатит, диопсид, эгирин, эссенеит), *ленточные* — амфиболы (калиевый магнезиофторарфведсонит, калиевый фторрихтерит), *слоистые* — слюды (фторфлогопит, янжуминит), *каркасные* — полевые шпаты (щелочные и бариевые полевые шпаты, средние и основные плагиоклазы) и фельдшпатоиды (нефелин, кальсит, лейцит, содалит, гаюин). Из общих особенностей химического состава этих силикатов следует отметить отсутствие: 1) водородсодержащих групп (амфиболы и слюды представлены фтористыми минеральными видами) и 2) двухвалентного железа (расчет эмпирических формул и результаты структурных расшифровок показывают, что в этих силикатах железо представлено только Fe³⁺). Обе эти черты хорошо согласуются с обстановкой формирования — при высокой температуре (все силикаты уста-

⁵ В большинстве случаев, по-видимому, интуитивно (без приведения какой-либо аргументации).

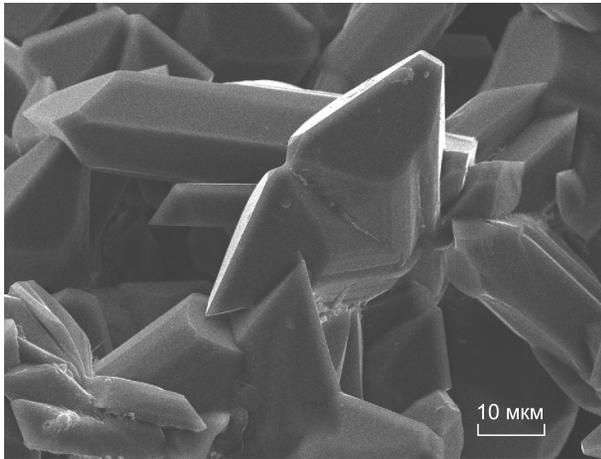


Рис. 2. Кристаллы и двойник по (110) эксгальционного As-содержащего форстерита.

Фумарола Арсенатная, Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения. СЭМ-фото во вторичных электронах.

новлены здесь в парагенезисах с температурами образования не ниже 500 °С) и низким давлением, что препятствует фиксации водорода в кристаллических фазах, и весьма высоком значении f_{O_2} . Интересно обнаружение в фумаролах Толбачика ассоциаций силикатов, характерных для агпайтовых обстановок минералогенеза: фельдшпатоиды + щелочные полевые шпаты + эгирин (+ бескальциевый щелочной амфибол).

Наиболее же яркая индивидуальная особенность фумарольных силикатов Толбачика заключается в том, что они в большинстве своем содержат заметные примеси «рудных» компонентов: As, Cu, Zn, Sn, Mo, W. Наиболее типичен из примесных халькофильных элементов мышьяк, замещающий кремний в тетраэдрических позициях, в основном по схеме $M^{3+} + As^{5+} \rightarrow 2Si^{4+}$ ($M^{3+} = Al, Fe$). Подчиненную роль играют схемы замещения с участием низковалентных катионов: $Na^+ + As^{5+} \rightarrow Ca^{2+} + Si^{4+}$ — в клинопироксенах, $(Zn,Cu)^{2+} + As^{5+} \rightarrow Al^{3+} + Si^{4+}$ — в полевых шпатах, $[vac]^0 + As^{5+} \rightarrow A^+ + Si^{4+}$ ($A = K, Na$; vac — вакансия) — в полевых шпатах и фельдшпатоидах. Содержание As_2O_5 достигает в форстерите 16.0, в диопсиде 2.6, в слюдах 5.1, в фельдшпатоидах 10.4 мас.%, наиболее же богат мышьяком фумарольный калиевый полевой шпат [Shchipalkina et al., 2019, 2020b,c]. Ранее на Толбачике был открыт арсенатный член группы полевых шпатов филатовит $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$ и обнаружена разновидность калиевого полевого шпата, содержащая до 18 мас.% As_2O_5 [Vergasova et al., 2004b]. Нами установлено, что между обильным в фумаролах Толбачика санидином и намного более редким филатовитом реализуется непрерывный ряд твердых растворов, в которых количество As_2O_5 варьирует от 0.0 до 44.6 мас.% [Shchipalkina et al., 2020a]. В гаюине из фумаролы Арсенатная выявлены существенные примеси молибдена (до 4.2 мас. % MoO_3) и вольфрама (до 1.7 мас. % WO_3). По аналогии с синтетическими содалитами предполагается, что, в отличие от As^{5+} , замещающего Si в тетраэдрических позициях AlSiO-каркаса, эти элементы в толбачинском гаюине входят в состав внекаркасных анионов, замещая сульфатную серу: $(MoO_4)^{2-}/(WO_4)^{2-} \rightarrow (SO_4)^{2-}$ [Shchipalkina et al., 2018]. В фумаролах Толбачика обнаружены самые богатые фосфором природные образцы оливина — форстерит с 12.9 мас.% P_2O_5 [Shchipalkina et al., 2019] и полевого шпата — санидин с 5.0 мас.% P_2O_5 [Shchipalkina et al., 2020a].

Силикаты в большинстве своем относятся к наиболее устойчивым в отношении выветривания минералам вулканических эксгальций и, соответственно, могут сохраняться как реликты древней фумарольной минерализации, в том числе на давно потухших вулканах. Мы считаем, что, выявляя обсуждавшиеся выше особенности типохимизма таких силикатов, можно с успехом использовать их в палеоминералогических реконструкциях.

Минералы мышьяка в фумаролах окислительного типа на Толбачике характеризуются, как показали исследования последних семи лет, очень широким разнообразием. Этот элемент установлен здесь только в форме As^{5+} , и, соответственно, собственные его минералы представлены исключительно арсенатами. Кроме того, значительное количество мышьяка находится в виде примеси в составе фумарольных силикатов, в первую очередь обогащенного As^{5+} калиевого полевого шпата (см. выше). На сегодня в фумаролах Толбачика достоверно установлены 55 арсенатных фаз, включая 8, нуждающихся в дополнительном исследовании. Из 47 «полноправных» минеральных видов этого химического класса, которые здесь идентифицированы, восемь были впервые открыты в других объектах (ламмерит, странскиит, йохиллерит, никенихит, свабит, берцелиит, тилазит и дюрангит), а остальные 39 — в фумаролах Второго конуса СП БТТИ, включая 29 новых арсенатов, установленных нами (см. таблицу). Среди толбачинских арсенатов — представители 32 структурных типов, в том числе 21 ранее не известного для минералов. Сводка данных по арсенатной минерализации в вулканических эксгальциях с главным акцентом на фумаролы Толбачика приведена нами в статье [Pekov et al., 2018a], а кристаллохимический обзор отличающихся особым разнообразием фумарольных арсенатов меди — в статье [Pekov et al., 2018d]. Крупнейшим и самым богатым в мире проявлением мышьяковой минерализации этого генетического типа является фумарола Арсенатная. Из 55 арсенатов Толбачика в ней пока не встречены только копарсит, цинкобрадачекит и алеутит, а общая масса выделившихся здесь минералов этого класса оценивается нами в несколько тонн. Среди них наиболее распространены члены группы аллюодита

(йохиллерит, кальцийохиллерит, никенихит, брадачекит и бадаловит), свабит, берцелиит, тилазит, ламмерит и урусовит. Таким образом, фумарольные системы окислительного типа, порожденные Толбачиком, «подарили» новый, ранее неизвестный генетический тип богатой мышьяковой минерализации.

Все арсенаты, известные в фумаролах Толбачика, образовались в высокотемпературных условиях ($> 450\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$; наиболее вероятный температурный интервал $500\text{—}750\text{ }^\circ\text{C}$). Ни один из них не содержит водород, что не характерно для большинства других представителей этого весьма обширного класса минералов, насчитывающего более 370 видов: самое широкое разнообразие природных арсенатов формируется в зоне окисления рудных месторождений при низкой температуре, и в состав почти всех этих минералов входят H-содержащие группы (H_2O^0 , OH^- , H^+ и/или H_3O^+). В природе известен на сегодня в качестве «полноправных» минеральных видов 71 безводородный арсенат, из которых 47 найдены в фумаролах Толбачика, включая 39 эндемиков этого объекта.

Видообразующие катионы металлов в арсенатах фумарол Толбачика представлены Cu^{2+} , Mg, Al, Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zn, Ca, Na и K. В качестве дополнительных, не связанных с As^{5+} анионов, в 20 арсенатах здесь присутствуют O^{2-} (все три минерала с Ti^{4+} , ряд минералов с Cu^{2+} , Al, Fe^{3+}), F⁻ и/или Cl⁻. Из ярких химических особенностей арсенатов Толбачика отметим еще две: именно здесь найдены самые богатые щелочными металлами (> 17 мас. % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) и титаном (до 28 мас. % TiO_2) природные представители этого класса [Реков et al., 2018a].

Все известные на Толбачике арсенаты, в том числе с высокой концентрацией щелочных катионов, нерастворимы в воде и устойчивы на воздухе. Это же характерно для толбачинских силикатов, фосфатов и ванадатов, содержащих существенную примесь As^{5+} . Видимо, именно по этой причине мышьяк не участвует значимо в процессах относительно низкотемпературного минералогенеза в данной системе: ни одной новообразованной фазы, содержащей As в количествах, определяемых электронно-зондовым методом, ни в зоне «горячего гипергенеза», ни среди продуктов выветривания здесь пока не обнаружено.

Минералы меди. Медь занимает особое место в минералогии и геохимии фумарольных систем Толбачика. Она является здесь главным халькофильным металлом как по общей массе, так и по разнообразию минералов — видовому, химическому и структурному. Фумарольные поля Второго конуса СП БТТИ даже рассматривались в качестве могущего иметь практический интерес медного рудопроявления, где потенциальные полезные компоненты представлены в основном богатыми скоплениями эксгалляционных тенорита CuO и сульфатов Cu^{2+} [Набоко, Главатских, 1983]. Обилие тенорита, медных сульфатов и хлоридов характерно и для многих фумарол, порожденных другими извержениями Плоского Толбачика [Набоко, Главатских, 1992б; Серафимова и др., 1994; Карпов и др., 2013; наши наблюдения]. В то же время распределение меди и, соответственно, ее минералов между различными фумарольными полями в пределах Толбачинского дола крайне неравномерно. Так, Второй и Первый конусы СП БТТИ примыкают друг к другу и находятся на одной активной трещине [Большое..., 1984], но минералогия и геохимия их фумарол очень сильно различаются, и наиболее ярко это видно именно на примере медной минерализации. Если главное фумарольное поле Второго конуса, несомненно, — ведущий объект Толбачинского дола по ее богатству и разнообразию, то в фумаролах Первого конуса, находящихся не более чем в километре от него, нам за семь полевых сезонов не удалось обнаружить ни зерна (!) какого-либо собственного минерала меди; минерализация халькофильных металлов представлена здесь в основном окосолями и хлоридами Pb, Zn и Tl.

Анализ литературных данных показал, что собственные минералы меди не отмечались в фумаролах восстановительного типа, тогда как в фумаролах окислительного типа они встречены на многих вулканах мира. Правда в большинстве случаев их набор ограничивается теноритом и/или одним—двумя сульфатами (халькокианит, эвхлорин, простые водные сульфаты). Десяток окосолей меди, включая семь новых ванадатов, установлен на влк. Исалько в Сальвадоре, несколько медных минералов известно в палеофумаролах вулканического района Айфель в Германии, и дюжина медных минералов (не считая гипергенных) описана из фумарол Везувия. Главное же разнообразие эксгалляционных минералов меди установлено на Толбачике — 90 видов, в том числе 15 найденных в зоне «горячего гипергенеза» (продукты «обычного», низкотемпературного выветривания сублиматов в эти числа не входят). Из этих 90 минералов 68 впервые открыты в фумаролах Толбачика, в том числе 41 — нами или с нашим участием (см. таблицу). Общее же число собственных минералов меди (Cu^{2+}), установленных в эксгалляциях фумарол окислительного типа на разных вулканах мира, составляет 96, из которых 81 — эндемики данной формации. Эти 96 минеральных видов представляют 80 (!) структурных типов, что красноречиво свидетельствует о кристаллохимическом своеобразии эксгалляционных медных минералов. Интересно, что фумарольная формация, будучи незначимой для меди в общегеохимическом отношении (совокупная масса этого элемента, сосредоточенная в эксгалляциях всех вулканов Земли, несопоставимо меньше, чем в большинстве других геологических формаций), дает только в части эндемичных видов (81) почти 12 % от общего числа «полноправных» собственных минералов меди, которых на сегодня известно около 700. Кристаллохимический обзор фумарольных минералов меди дан нами в работе [Реков et al., 2018d].

Таким образом, фумарольные поля Толбачика, в первую очередь Второго конуса СП БТТИ, — самое крупное и богатое в мире проявление эксгальционных медных минералов, демонстрирующее самое широкое их разнообразие. Они относятся к следующим химическим классам: сульфаты (27 видов), арсенаты (22), ванадаты (14), хлориды (12), селениты (8), оксиды (3), молибдаты (2), бораты (1), силикаты (1). Эти минералы кристаллизуются в широком температурном интервале от 750 до 50 °С. Мы подразделяем их на две химико-генетические группы, представители которых кристаллизуются при разных температурах. В первую группу входят 75 минералов, которые образуются при температурах выше 200 °С (в основном в диапазоне 400—700 °С), а во вторую — 15 минералов, формирующихся в зоне «горячего гипергенеза», при температурах ниже 200 °С (в основном 70—150 °С). Представители этих групп сильно различаются в химическом и кристаллохимическом отношении. В состав второй группы (минералы, имеющие относительно низкотемпературное происхождение) входят 7 сульфатов и 8 хлоридов, причем 13 из этих 15 минералов содержат ОН-группы и/или молекулы H₂O. По своим кристаллохимическим характеристикам, в первую очередь по сильно выраженному стремлению катиона Cu²⁺ к нахождению в правильном координационном октаэдре, образованном O²⁻/Cl⁻/OH⁻/H₂O⁰, они близки к гипергенным медным минералам. Представители первой, высокотемпературной группы в подавляющем большинстве эндемичны для фумарольной формации. В эту группу входят минералы всех перечисленных выше химических классов, и все эти минералы безводородные. Для 45 оксосолей данной группы характерно присутствие дополнительного аниона O²⁻, т.е. атома кислорода, не связанного с S⁶⁺, Mo⁶⁺, As⁵⁺, V⁵⁺, Se⁴⁺ или B³⁺. Катионы Cu²⁺ в структурах этих минералов координированы лигандами только двух типов — O²⁻ или Cl⁻, а предпочтительные типы координационных полиэдров меди здесь — четырех- и пятивершинники, октаэдры же, если они есть, как правило, сильно искажены [Pekov et al., 2018d].

Отдельно отметим обнаруженные нами в высокотемпературных (600—800 °С) парагенезисах активных фумарол Второго конуса СП БТТИ и палеофумарол горы 1004 медьсодержащие оксиды группы шпинели. Ранее в природе медь в оксидных шпинелидах в количествах более первых десятых долей процента достоверно не отмечалась. Толбачинские Cu-содержащие шпинелиды относятся к девяти минеральным видам (в скобках указаны максимальные концентрации CuO в мас.%): новый минерал термаэрогенит CuAl₂O₄ (26.9), купрошпинель CuFe₂³⁺O₄ (28.6), ганит (21.4), магнезиоферрит (14.7), шпинель (10.9), магнезиохромит (9.0), франклинит (7.9), хромит (5.9) и цинкохромит (4.8). Al- и Fe³⁺-доминантные минералы кристаллизовались непосредственно из газа как сублиматы, а Cu-содержащие хромшпинелиды образовались путем частичного замещения магнезиохромита в микроксенолитах ультрабазитов, переработанных фумарольным газом [Pekov et al., 2018b]. Медистая разновидность магнезиоферрита, содержащая до 17.3 мас.% CuO, обнаружена и в возгонах фумарол трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. [Sharygin et al., 2018].

Минералы цинка. Говорить о разнообразии цинковой минерализации в эксгальциях Толбачика еще десять лет назад не приходилось: значимыми на тот период были только находки софиита Zn₂(Se⁴⁺O₃)Cl₂ в нескольких фумаролах БТТИ [Вергасова и др., 1989]. Ситуация сильно изменилась в последние годы, за которые число собственных минералов этого элемента, известных в фумарольных системах Толбачика, достигло двух десятков, в том числе было открыто 12 новых минералов с видообразующим Zn (см. таблицу). В отличие от минералов меди или мышьяка, цинковые соединения не образуют здесь крупных скоплений, но некоторые из них (софиит, флинтеит, цинкит, ганит) достаточно распространены в ряде фумарол. Кроме того, немалое количество Zn в эксгальционных отложениях Толбачика рассеяно в виде значительной (целые мас.%) изоморфной примеси, в первую очередь по Cu²⁺ — в различных оксосолях меди [Pekov et al., 2018a,d], в меньшей степени по Al в As-содержащих калиевых полевых шпатах [Vergasova et al., 2004b; Shchepalkina et al., 2018] и по Mg в шпинели [Pekov et al., 2018b]. Интересно, что в цинковых минералах из фумарольных эксгальций Толбачика оказалась устойчивой ранее не встречавшаяся в природе «связка» трех видообразующих элементов K—Zn—Cl: здесь открыто три таких хлорида — меллицинкалит K₃Zn₂Cl₇, флинтеит K₂ZnCl₄ и криобостриксит KZnCl₃·2H₂O [Pekov et al., 2014d], хлорборат — чубаровит KZn₂(BO₃)Cl₂ [Pekov et al., 2015e] и хлорсульфат — белоусовит KZn(SO₄)Cl [Siidra et al., 2018b]; все эти компоненты присутствуют как видообразующие и в прииттите KPb_{1.5}ZnCu₆O₂(Se⁴⁺O₃)₂Cl [Shuvalov et al., 2013]. Отметим, что возгоны состава K₂ZnCl₄ (аналог флинтеита?), KRbZnCl₄ и K_{1.5}Cs_{0.5}ZnCl₄ были получены в результате экспериментов в кварцевых трубках, помещенных в активные фумаролы влк. Сацума-Иводзима в Японии [Africano et al., 2002]. В то же время в природных условиях в фумаролах окислительного типа на других вулканах, кроме Толбачика, цинковые минералы не отмечались, в отличие от фумарол восстановительного типа, где нередки сфалерит и вюрцит [Чаплыгин, 2009; Camprostrini et al., 2011].

Минералы марганца. В отличие от Везувия, где фумарольная марганцевая минерализация известна уже полтора века [Zambonini, 1935], на Толбачике она установлена лишь недавно — в результате наших работ на Первом (где обнаружены ее основные проявления) и Втором конусах СП БТТИ. Собственно эксгальционное происхождение (температуры кристаллизации не ниже 200—280 °С) имеют

найденные в разных парагенезисах салтонсиит $K_3NaMn^{2+}Cl_6$, биксбиит $Mn_2^{3+}O_3$, голландит $Ba(Mn^{4+}, Mn^{3+}/Mn^{2+})_8O_{16}$ и криптомелан (разновидность с составом, близким к $K_2(Mn^{4+}, Mn^{3+}/Mn^{2+})_8O_{16}$), а при изменении салтонсиита в зоне «горячего гипергенеза» возникает вернадит $(Mn^{4+}, Mn^{3+}/Mn^{2+})(O, OH)_2 \cdot nH_2O$ [Turchkova et al., 2017]. Видообразующий марганец в этих фумарольных минералах демонстрирует три разных валентных состояния (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}), благодаря чему марганцевая минерализация может служить здесь хорошим индикатором f_{O_2} .

Минералы титана, олова и сурьмы. Титан не относится к элементам с высокой подвижностью в вулканических газах [Чураков и др., 2000], и тем не менее в высокотемпературных парагенезисах ряда фумарол окислительного типа на Толбачике его минералы достаточно распространены. Наиболее интересной, без преувеличения сказать — уникальной, формой нахождения титана здесь выступают арсенаты. В фумароле Арсенатная нами открыты три оксоарсената с видообразующим Ti^{4+} — катгарсит $KTiO(AsO_4)$, арсенатротитанит $NaTiO(AsO_4)$ и леманнит $Na_{18}Cu_{12}TiO_8(AsO_4)_8FCl_5$, до 8.0 мас.% примесного TiO_2 установлено в еще одном новом оксоарсенате — ахирофаните $(K, Na)_3(Fe^{3+}, Ti, Al, Mg)_5O_2(AsO_4)_5$ и до 12 мас.% TiO_2 — в дюрангите [Pekov et al., 2018a]. Другие оксосоли из толбачинских фумарол, в том числе силикаты (исключая титанит), столь высоких концентраций Ti не демонстрируют. Ведущей же формой концентрации титана, как и во многих других геологических формациях, здесь являются оксиды, причем наиболее распространен среди собственных минералов Ti, относящихся к этому химическому классу, псевдобрукит. Существенное количество титана входит как примесь в состав главного оксидного минерала толбачинских фумарол — гематита. В нем нами установлено до 6.1 мас.% TiO_2 . Гематит же выступает и главным концентратом олова в фумарольных системах Толбачика. Так, в этом минерале из палеофумарол горы 1004 отмечалось до 4.5 мас.% SnO_2 [Серафимова, Ананьев, 1992]. Нами в гомогенном гематите из фумаролы Арсенатная установлено до 7.1 мас.% SnO_2 , в других же его образцах зафиксированы эмульсионные и решетчатые структуры распада, образуемые касситеритом. Это свидетельствует, что кристаллизовавшийся при высоких температурах из газа гематит мог изначально содержать еще больше олова. Неожиданностью стало обнаружение в той же фумароле Арсенатная богатой собственной касситеритовой минерализации эксгальционного происхождения [Сандалов и др., 2017]: щетки мелких оранжевых и красных кристаллов этого минерала участками достигают по площади десятков cm^2 . Еще один оксид, концентрирующий одновременно титан, олово и сурьму в фумарольных системах Толбачика, — рутил. Самое высокое зафиксированное в нем здесь содержание SnO_2 — 11.8 мас.%. В фумаролах Арсенатная и Ядовитая рутил образует непрерывный изоморфный ряд с изоструктурным ему трипугиитом $Fe^{3+}Sb^{5+}O_4$ (главная схема изоморфизма: $Sb^{5+} + Fe^{3+} \rightarrow 2Ti^{4+}$); максимальное содержание Sb_2O_5 установлено в Ti-содержащем трипугиите из Ядовитой — 52.5 мас.% [Sandalov et al., 2018]. Интересно, что значительные концентрации сурьмы в минералах толбачинских фумарол зафиксированы пока только для членов этого ряда.

Минералы селена. Селеновая минерализация толбачинских фумарол уникальна. Здесь обнаружено 10 селенитов (не считая гипергенного молибдомениита), и все они — эндемики Толбачика. Наиболее разнообразны медные минералы этого химического класса — восемь видов, и все они — оксохлорселениты: наряду с главным анионом $(Se^{4+}O_3)^{2-}$ в них присутствуют дополнительные, не связанные с Se^{4+} анионы O^{2-} и Cl^- (см. таблицу). Обзор этих минералов дан в работе [Vergasova et al., 2014], а сравнительная характеристика мотивов, образуемых атомами меди в их структурах, — в статье [Pekov et al., 2018d]. Все медные селениты Толбачика относятся к весьма редким минералам, тогда как хлорселенит цинка софиит $Zn_2(Se^{4+}O_3)Cl_2$ [Вергасова и др., 1989] здесь достаточно распространен. В частности, нами зафиксирован факт интенсивного образования софиита на Северном фумарольном поле Первого конуса СП БТТИ, происходившего во время извержения 2012—2013 гг., что, вероятно, связано с активизацией газовой выделения в зоне трещины, на которой находится Первый конус. Ажурные друзовые корки софиита, возникшие в этот период, достигали по площади первых десятков cm^2 , а его кристаллы в них — 3 см (!) в поперечнике. Там же и в то же время образовался единственный известный в вулканических эксгальциях простой селенит цинкоменит $ZnSe^{4+}O_3$ [Pekov et al., 2016]. Селенатная минерализация на Толбачике имеет незначительное развитие. Она представлена олзахеритом $Pb_2(Se^{6+}O_4)(SO_4)$, найденным нами в небольшом количестве на том же Северном фумарольном поле Первого конуса СП БТТИ. Сведений о присутствии кислородных минералов селена в фумаролах других вулканов мира в литературе не обнаружено.

Минералы золота и серебра. Золото — единственный представитель самородных металлов, достоверно установленный в фумарольных системах окислительного типа на Толбачике⁶. В виде хорошо

⁶ Целый ряд публикаций посвящен находкам в продуктах как недавних, так и древних извержений Толбачика оболочек металлов (железо, никель, алюминий, кадмий, вольфрам, титан, олово, свинец, серебро и др.), кремния, разных модификаций углерода, интерметаллидов, карбидов, силицидов. Не вдаваясь в дискуссии об их происхождении, которая ведется уже более двух десятилетий, отметим, что к обсуждаемым в настоящей работе фумаролам окислительного типа они, в отличие от самородного золота, определенно не имеют отношения.

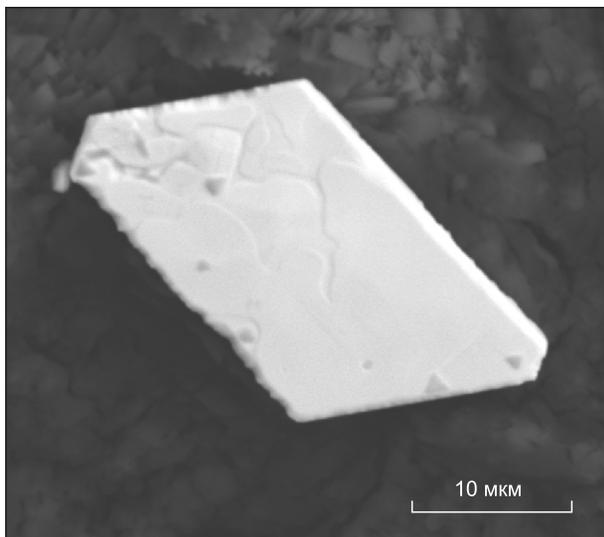


Рис. 3. Искаженный (уплощенный по [111]) кристалл эксгалляционного самородного золота (ярко-белый), на грань {111} которого эпитактически нарастают уплощенные по [111] октаэдрические кристаллы хлораргирита (светло-серые тругольнички).

Фумарола Арсенатная, Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения. СЭМ-фото в отраженных электронах.

личается высокой химической чистотой: как показывают ранее опубликованные и наши данные, примесей с содержаниями выше пределов обнаружения рутинным электронно-зондовым анализом в нем не зафиксировано. Единственный минерал серебра, установленный в этих фумаролах, — это хлораргирит AgCl , найденный нами в фумароле Арсенатная в виде уплощенных октаэдрических микрокристаллов, эпитактически нарастших своими гранями {111} на грани {111} уплощенных или вытянутых кубооктаэдров золота (рис. 3).

Минералы цезия. Цезий — единственный из литофильных редких металлов, для которого фумаролы окислительного типа представляют собой в отношении минералогии и минералогической геохимии действительно значимый генетический тип. Так, авогадрит $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$ был описан как новый минерал из фумарольных возгонов Везувия еще в 1926 г. [Zambonini, 1935]. На Толбачике первым минералом, в котором обнаружилось существенное количество цезия, стал аверьевит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \times n\text{AsCl}$, где $A = \text{K, Rb, Cs}$; он содержит до 4.1 мас.% Cs_2O [Вергасова и др., 1998]. Наши данные показали, что цезий — типичный примесный компонент, изоморфно замещающий калий в ряде высокотемпературных ($> 250\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) сульфатов (например, вульфит содержит до 1.1, паравульфит — до 1.4, а криптохальцит — до 3.0 мас.% Cs_2O [Pekov et al., 2014a, 2018c]) и хлоридов (флинтеит — до 2.2 мас.% Cs [Pekov et al., 2015c]). Способен он давать в этой формации и собственные минералы, например, изоструктурный криптохальциту $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ цезиодимит с идеализированной формулой $\text{CsKCu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$, содержащий до 14.3 мас.% Cs_2O ; структурный тип криптохальцита–цезиодимита характеризуется присутствием четырех разных по объему и конфигурации крупнокатионных полиэдров AO_n ($A = \text{K, Cs}$; $n = 8, 9, 10$), и в двух из них эффективно концентрируется цезий [Pekov et al., 2018c]. Недавно в фумароле Арсенатная нами найдена фаза Cs_2ZnCl_4 (рис. 4), содержащая 44 мас. % Cs . Это самое богатое цезием соединение, известное на сегодня в природе. Таким образом, результаты изучения фумарольной минерализации Толбачика однозначно показывают, что цезий способен весьма эффективно концентрироваться в природных эксгалляционных системах, давая собственные минералы разного состава, образующиеся путем прямой кристаллизации из газа при атмосферном давлении и температурах выше $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Минералы таллия. Таллий — халькофильный элемент, но в окислительных обстановках он в одновалентном состоянии (наиболее типичном для этого металла в природе) по геохимическому поведению близок к калию, в чьих минералах и может рассеиваться. В фумарольных системах восстано-

Рис. 4. Агрегат Cs_2ZnCl_4 (белый), выросший вместе с криптохальцитом (серые пластинки и их сростки) на грань кристалла набоконита.

Фумарола Арсенатная, Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения. СЭМ-фото в отраженных электронах.



вительного типа для Tl^+ типично нахождение в составе собственных минералов класса галогенидов, и в этом отношении классическим объектом является кратер Ла Фосса на о. Вулкано [Campostrini et al., 2011]. В fumarолах Авачинского вулкана (Камчатка) недавно описан новый минерал наталиямаликит Tl — в виде микровключений в As-содержащей самородной сере [Okrugin et al., 2017]. В минералах высокотемпературных парагенезисов fumarол окислительного типа на Толбачике зафиксирован только одновалентный таллий. На Первом конусе СП БТТИ установлены обогащенные им разновидности флинтеита $(K, Tl)_2ZnCl_4$ (27.7 мас. % Tl [Pekov et al., 2015c]) и салтонсиита $(K, Tl)_3NaMnCl_6$ (3.5 мас.% Tl [Turchkova et al., 2017]) и открыт мархининит $TlBi(SO_4)_2$ [Siidra et al., 2014a]. С понижением температуры минералогия таллия в fumarольных системах Толбачика существенно меняется. Вместо безводородных кристаллизуются обогащенные Tl водные минералы, в которых валентное состояние этого элемента четко отражает окислительный потенциал системы на этих стадиях. При относительно умеренных значениях f_{O_2} таллий остается одновалентным: так, 4.1 мас.% Tl , замещающего K , установлено в криобостриксите $KZnCl_3 \cdot 2H_2O$, развивающемся за счет флинтеита [Pekov et al., 2015d] в зоне «горячего гипергенеза», а собственными низкотемпературными минералами Tl^+ являются карповит $Tl_2VO(SO_4)_2(H_2O)$ и евдокимовит $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$ [Siidra et al., 2014b], в которых ванадий тоже неполновалентен: V^{4+} . В случаях, когда значение f_{O_2} в зоне «горячего гипергенеза» весьма высоко, появляются минералы трехвалентного таллия — одни из лучших индикаторов резко окислительных условий. В fumarолах Второго конуса это хризоталлит $K_6Cu_6Tl^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$ [Pekov et al., 2015b], а Первого — недавно открытый нами калиталлит $K_3Tl^{3+}Cl_6 \cdot 2H_2O$. Интересно, что оба этих хлорида (два из трех известных в природе минералов Tl^{3+} , ранее был описан только авиценнит Tl_2O_3) содержат калий наряду с таллием, но эти катионы, конечно, строго упорядочены по причине трехвалентного состояния последнего. Таллиевая минерализация fumarольных систем Толбачика, как и цезиевая, не имеет в природе аналогов.

Минералы фтора. Фтор — видообразующий компонент 40 минералов fumarольных систем окислительного типа, порожденных Толбачиком. Одиннадцать из этих минералов здесь открыты — алюмофторид меняйловит и десять оксосолей с дополнительным анионом F^- : фторсульфаты — крашенинниковит, кононовит и шуваловит, хлорфторсульфат — влодавецит, фторарсенат — арсеновагнерит, фторхлорарсенаты — акселит и леманнит, фторванадат — плинусит и фторбораты — рабдоборит-(V) и рабдоборит-(W) (см. таблицу). Фториды, в том числе алюмофториды⁷, образуют на fumarольных полях Толбачика значительные скопления; так, на шлаковых конусах СП БТТИ, особенно на Первом, участками широко развиты корки, где одним из главных минералов выступает ральстонит [Набоко, Главатских, 1992а; Вергасова и др., 2007]. На Северном fumarольном поле Первого конуса нами зафиксировано широкое распространение селлаит-флюоритовых корок и найдены два алюмофторида, ранее на Толбачике не отмечавшихся, — яacobсонит и леонардсенит. Такое разнообразие минералов фтора и появление их крупных скоплений обусловлены в первую очередь сильной обогащенностью фтором (HF) fumarольных газов Толбачика [Меняйлов и др., 1980; Большое..., 1984].

Примечательно, что если минералогия и особенности генезиса фторидов в fumarольных системах БТТИ хорошо изучены нашими коллегами (см., например [Набоко, Главатских, 1992а; Вергасова и др., 2004а, 2007]), то из оксосолей с дополнительным анионом F^- в их публикациях фигурирует только влодавецит $Ca_2Al(SO_4)_2F_2Cl \cdot 4H_2O$ [Вергасова и др., 1995]. Разнообразие и обилие F-содержащих оксосолей «открылись» только в ходе наших работ на глубоких горизонтах fumarольных систем, в первую очередь Арсенатной. Помимо перечисленных выше девяти новых оксосолей с дополнительным анионом F^- , нами здесь найдены еще десять таких минералов: фторарсенаты — свабит, тилазит и дюрангит, фторфосфаты — фторapatит и вагнерит, фторсиликаты — слюды (фторфлогопит и янжуминит) и амфиболы (калиевый магнезиофторарфведсонит и калиевый фторрихтерит), фторборат — флюоборит и фторсульфат — уклонсковит. Кроме последнего, образовавшегося в зоне «горячего гипергенеза», все остальные — безводородные минералы, возникшие при температурах определенно выше 300—400 °C. Фторфлогопит и свабит участками выступают одними из главных минералов эксгалационных корок, достаточно широко распространены крашенинниковит, тилазит и флюоборит. Анализ парагенезисов и результаты измерения температур в fumarольных камерах позволили нам прийти к выводу, что собственная фторная минерализация в fumarольных системах окислительного типа на Толбачике четко разбивается на две ветви: 1) фториды (включая алюмофториды) и 2) оксосоли (силикаты, сульфаты,

⁷ Другое название, используемое для этих соединений, структуры которых в большинстве случаев базируются на октаэдрах $(AlF_6)^{3-}$, — фторалюминаты. Однако термин «алюмофторид» (как и термины «силикофторид» и «борфторид») для соединений, в основе структур которых лежат соответственно октаэдры $(SiF_6)^{2-}$ и тетраэдры $(BF_4)^-$, представляется более удачным — во избежание путаницы, поскольку под алюминатами (силикатами, боратами и т.п.) обычно интуитивно понимаются кислородные соединения. Так, термин «фторсиликат» широко применяется к таким минералам, как, например, норбергит $Mg_2(SiO_4)F_2$ или топаз $Al_2(SiO_4)(F, OH)_2$, «фторкарбонат» — к бастнезиту $REE(CO_3)F$, а «фторфосфат» — к фторapatиту $Ca_5(PO_4)_3F$. С этим традиционным подходом термин «фторалюминат» в применении к бескислородным минералам, например, к криолиту Na_3AlF_6 , находится в некотором противоречии.

арсенаты, фосфаты, ванадаты, бораты) с дополнительным анионом F⁻. По количеству минеральных видов они сопоставимы (по два десятка), как и по масштабам развития, а фактором, определяющим, какой именно тип минерализации возникнет, оказалась температура: фториды имеют относительно низкотемпературное происхождение, а оксосоли с F⁻ — более высокотемпературное. Граница между ними лежит в области 300—350 °С. Исключений пока встречено два — это водные фторсульфаты влодавцит и уклонсквит, образующиеся в небольших количествах в участках с температурами ниже 200 °С. Это эмпирическое обобщение о четкой связи минеральных форм фтора с температурой в фумаролах окислительного типа было впервые высказано в работе [Rekov et al., 2015a] и подтверждено последующими наблюдениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По общему количеству минералов, по числу впервые открытых минеральных видов и динамике роста этого числа, по химическому и структурному разнообразию и своеобразию минералов фумарольные системы окислительного типа, связанные с влк. Толбачик, намного (как минимум, в разы) превосходят все другие объекты данного генетического типа, в том числе фумарольные поля Везувия, где к настоящему времени открыто 40 новых минеральных видов при общем количестве минералов, приближающемся к 150.

Совокупность данных, полученных за весь период после Большого трещинного Толбачинского извержения 1975—1976 гг., и особенно — за последнее десятилетие, однозначно показывает, что именно Толбачик следует рассматривать сегодня в качестве «заглавного», эталонного объекта при характеристике минералообразующих систем, связанных с вулканическими фумаролами окислительного типа.

Авторы благодарны рецензентам В.В. Шарыгину и П.Ю. Плечову, чьи замечания помогли улучшить статью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-05-00179) (изучение минералогии арсенатов) и 18-05-00051 (исследование оксидов и хлоридов с халькофильными металлами).

ЛИТЕРАТУРА

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975—1976 гг. / Ред. С.А. Федотов. М., Наука, 1984, 638 с.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгалаций — особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975—1976 гг.) // Зап. ВМО, 1993, № 4, с. 68—76.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгалационной минерализации // Вулканология и сейсмология, 2016, № 2, с. 3—17.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Философова Т.М. Софиит Zn₂(SeO₃)Cl₂ — новый минерал из вулканических возгонов // Записки ВМО, 1989, т. 118, № 1, с. 65—69.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Старова Г.Л., Матусевич З.Л., Философова Т.М. Влодавцит AlCa₂(SO₄)₂F₂Cl·4H₂O — новый минерал вулканических эксгалаций // ДАН, 1995, т. 343, с. 358—360.

Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К., Ананьев В.В. Аверьевит Cu₅O₂(VO₄)₂·nH₂O — новый минерал вулканических эксгалаций // ДАН, 1998, т. 359, с. 804—807.

Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Серафимова Е.К., Филатов С.К., Философова Т.М., Дунин-Барковский Р.Л. Самородное золото вулканических эксгалаций шлаковых конусов Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология, 2000, № 5, с. 19—27.

Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Епифанова В.Б., Филатов С.К., Чубаров В.М. Меняйловит Ca₄AlSi(SO₄)F₁₃·12H₂O — новый минерал вулканических эксгалаций // Вулканология и сейсмология, 2004а, № 2, с. 3—8.

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

Карпов Г.А., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Чернятьева А.П., Аникин Л.П., Москалева С.В., Филатов С.К. Оксисульфаты меди, натрия и калия на лавовых потоках трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. // Вулканология и сейсмология, 2013, № 6, с. 22—30.

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

Набоко С.И. Вулканические эксгалации и продукты их реакций. 1959, вып. 16, 300 с. (Тр. лаб. вулканологии).

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

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивное фторидное минералообразование // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Ч. I. Владивосток, ДВО АН СССР, 1992а, с. 65—91.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Реликты постэруптивной деятельности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка // Вулканология и сейсмология, 1992б, № 5—6, с. 66—86.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит в фумарольных эксгалляциях вулкана Толбачик (Камчатка) // Международная научная конференция «Юбилейный съезд Российского минералогического общества: 200 лет РМО», СПб., ВСЕГЕИ, 2017, т. 2, с. 316.

Серафимова Е.К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М., Наука, 1979, 168 с.

Серафимова Е.К. Минеральные парагенезисы вулканических возгонов // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Ч. I. Владивосток, ДВО АН СССР, 1992, с. 31—52.

Серафимова Е.К., Ананьев В.В. Оловосодержащий гематит высоты 1004 (Толбачинский дола, Камчатка) // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Ч. I. Владивосток, ДВО АН СССР, 1992, с. 115—121.

Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф., Сулимова Н.В. Минералы меди и свинца древних фумарольных полей горы 1004 (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 1994, № 3, с. 35—49.

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

Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов на вулкане Кудрявый, Итуруп, Курилы // Геохимия, 2000, № 5, с. 485—501.

Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano // Earth Planets Space, 2002, v. 54, p. 275—286.

Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes / Ed. K. Nemeth. Updates in volcanology — from volcano modelling to volcano geology. InTech Open Access Publishers, 2016, p. 267—322.

Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C.M., Russo M. Vulcano: Tre Secoli di Mineralogia. Cremona, Associazione Micro-mineralogica Italiana, 2011, 344 p.

Okrugin V., Favero M., Liu A., Etschmann B., Plutachina E., Mills S., Tomkins A.G., Lukasheva M., Kozlov V., Moskaleva S., Chubarov M., Brugger J. Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: Nataliyamalikite, Tll, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // Am. Mineral., 2017, v. 102, p. 1736—1746.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Saveliev D.P., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Wulffite, $K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$, and parawulffite, $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$, two new minerals from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Can. Mineral., 2014a, v. 52, p. 699—716.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, $Na_7(Fe^{3+}, Mg, Cu)_4(AsO_4)_6$ // Mineral. Mag., 2014b, 78, p. 905—917.

Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Sidorov E.G. Kononovite, $NaMg(SO_4)F$, a new mineral from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Eur. J. Mineral., 2015a, v. 27, p. 575—580.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O., Vigasina M.F., Lykova I.S., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Chrysothallite $K_6Cu_6Ti^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Mineral. Mag., 2015b, v. 79, p. 365—376.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New zinc and potassium chlorides from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia: mineral data and crystal chemistry. II. Flinteite, K_2ZnCl_4 // Eur. J. Mineral., 2015c, v. 27, p. 581—588.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Lykova I.S., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New zinc and potassium chlorides from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia: mineral data and crystal chemistry. III. Cryobostryxite, $KZnCl_3 \cdot 2H_2O$ // Eur. J. Mineral., 2015d, v. 27, p. 805—812.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Chubarovite, $KZn_2(BO_3)Cl_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Can. Mineral., 2015e, v. 53, p. 273—284.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Chukanov N.V., Lykova I.S., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Zincomenite, $ZnSeO_3$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Eur. J. Mineral., 2016, v. 28, p. 997—1004.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates — a special type of arsenic mineralization // *Eur. J. Mineral.*, 2018a, v. 30, p. 305—322.

Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Minerals*, 2018b, v. 8 (11), paper 498.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Pushcharovskiy D.Yu., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Britvin S.N. Cryptochalcite $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ and cesiodymite $\text{CsKCu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ — two new isotypic minerals and the K–Cs isomorphism in this solid-solution series // *Eur. J. Mineral.*, 2018c, v. 30, p. 593—607.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovskiy D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations — a unique family of natural compounds: crystal chemical review // *Acta Crystallogr.*, 2018d, B74, p. 502—518.

Russo M., Punzo I. I minerali del Somma-Vesuvio. Cremona, Italy, AMI, 2004, 320 p.

Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Rutile as a concentrator of antimony in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // *Proceedings of XXXV International Conference «Magmatism of the Earth and related strategic metals deposits»*. Moscow, GEOKHI RAS, 2018, p. 263—264.

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

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Feldspars and feldspathoids from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // *Proceedings of XXXV International Conference «Magmatism of the Earth and related strategic metals deposits»*. Moscow, GEOKHI RAS, 2018, p. 278—281.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Natural forsterite strongly enriched by arsenic and phosphorus: chemistry, crystal structure, crystal morphology and zonation // *Phys. Chem. Miner.*, 2019, v. 46, p. 889—898.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine–filatovite solid-solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Phys. Chem. Miner.*, 2020a, v. 47, № 1. doi: 10.1007/s00269-019-01067-5.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia — Part 1: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates // *Eur. J. Mineral.*, 2020b, v. 32, p. 101—119. doi: 10.5194/ejm-32-101-2020.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Part 2. Tectosilicates // *Eur. J. Mineral.*, 2020c, v. 32, p. 121—136. doi:10.5194/ejm-32-121-2020.

Shuvalov R.R., Vergasova L.P., Semenova T.F., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Siidra O.I., Rudashevskiy N.S. Prewittite, $\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$, a new mineral from Tolbachik fumaroles, Kamchatka Peninsula, Russia: description and crystal structure // *Am. Mineral.*, 2013, v. 98, p. 463—469.

Siidra O.I., Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Kretser Y.L., Zaitsev A.N., Filatov S.K. Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. I. Markhininite, $\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$ // *Mineral. Mag.*, 2014a, v. 78, p. 1687—1698.

Siidra O.I., Vergasova L.P., Kretser Y.L., Polekhovskiy Y.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. III. Evdokimovite, $\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$ // *Mineral. Mag.*, 2014b, v. 78, p. 1711—1724.

Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V., Depmeier W., Bubnova R.S., Agakhanov A.A., Avdontseva E.Y., Filatov S.K., Kovrugin V.M. Saranchinaite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, a new exhalative mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the reversible dehydration of kröhnkite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ // *Mineral. Mag.*, 2018a, v. 82, p. 257—274.

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Lukina E.A., Zaitsev A.N., Shilovskikh V.V. Belousovite, $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$, a new sulphate mineral from the Tolbachik volcano with apophyllite sheet-topology // *Mineral. Mag.*, 2018b, v. 82, p. 1079—1088.

Stoiber R.E., Rose W.I., Jr. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, v. 8, p. 495—516.

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

Turchkova A.G., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G., Britvin S.N. Manganese mineralization in fumarole deposits at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) // IX International symposium «Mineral Diversity: Research and Preservation». Sofia, 2017, p. 9.

Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns P.C., Ananiev V.V. Filatovite, $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // Eur. J. Mineral., 2004, v. 16, p. 533—536.

Vergasova L.P., Semenova T.F., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Zolotarev A.A., Jr., Ananiev V.V. Nicksobolevite, $Cu_7(SeO_3)_3O_2Cl_6$, a new complex copper oxoselenite chloride from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia // Eur. J. Mineral., 2014, v. 26, p. 439—449.

Zambonini F. Mineralogia Vesuviana. II edizione Rendiconti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, 1935, v. 20, p. 1—463.

Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka // Eur. J. Miner., 2005, v. 17, p. 107—118.

*Поступила в редакцию
1 июля 2019 г.*