

УДК 552.323.4

СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ПИРОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ВЕРХНЕКОРОВЫХ КСЕНОЛИТАХ ВУЛКАНА БЕЗЫМЯННЫЙ, КАМЧАТКА¹

© 2023 г. В. О. Давыдова^а, *, В. Д. Щербаков^а, Н. А. Некрылов^б,
П. Ю. Плечов^{а, б}, В. О. Япаскурт^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

^бМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Москва, Россия

*e-mail: vestadav@gmail.com

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 24.01.2023 г.

Во время извержений вулкана Безымянный на поверхность выносятся множество ксенолитов, отражающих состав коры, вмещающей магматическую систему, и протекающие в ней процессы. Нами приведены данные по химическому и минеральному составу верхнекоровых ксенолитов вулканических пород, подвергшихся перекристаллизации и частичному плавлению в водоненасыщенных условиях приповерхностного очага вулкана Безымянный (пирометаморфизованных). Часть ксенолитов сохраняет реликты первичных магматических ассоциаций, часть несет следы допирометаморфических гидротермальных изменений. Это позволило реконструировать протолиты пирометаморфизованных пород, а для разностей, предварительно измененных с участием флюидов, — типы гидротермальных процессов. Большая часть ксенолитов представляет собой умеренно-К андезиты, андезибазальты и базальты вулканов Камень и Безымянный, в которых за счет пирометаморфизма формируется новообразованный микрогранобластовый парагенезис, сложенный гомогенными зернами пироксенов, плагиоклаза, Fe-Ti оксидов и интерстициальным вулканическим стеклом. Менее распространены ксенолиты платобазальтов основания Ключевской группы (высоко-К трахиандезибазальтов). Часть из них содержит кварц-карбонат-сульфидную минерализацию, сформировавшуюся до захвата ксенолитов и их пирометаморфизма. Плавление и перекристаллизация гидротермально-измененных пород после захвата ксенолитов магмой привели к формированию нестандартной для вулкана Безымянный Fe-воластонит-геденбергитовой ассоциации (иногда с гранатом), данные ксенолиты также аномально обогащены медью (до 1500 ppm).

Ключевые слова: вулкан Безымянный, коровые ксенолиты, пирометаморфизм, сульфиды, медь

DOI: 10.31857/S0869590323030044, **EDN:** CDECWC

ВВЕДЕНИЕ

Островодужный магматизм играет важную роль в происхождении и эволюции континентальной коры (Taylor, McLennan, 1995), а также ответственен за концентрирование рудных элементов и формирование крупнейших месторождений Cu, Mo, Re и других металлов, таких как Au, Ag, Pd, Te, Se, Bi, Zn, Pb (Sillitoe, 2010). Месторождения этих металлов ассоциируют с интрузивными телами среднего и кислого состава, являющимися производными магматических очагов, залегающих в верхней части земной коры (2–5 км, Sillitoe, 2010; Lee, Tang, 2020). Такая глубина залегания обуславливает возможность существо-

вания флюидной фазы и перераспределения рудных компонентов при ее участии (например, Lee, Tang, 2020).

Вещественными источниками информации о происходящих в недрах островодужных магматических систем процессах являются вулканические газы и твердые эруптивные продукты — лавы, пирокластический материал, содержащиеся в них мафические включения и ксенолиты. Ксенолиты содержат своеобразную запись уникальных данных о составе и строении мантии (например, Ionov et al., 2013) и земной коры (например, Graham et al., 1987; Pure et al., 2021; Melekhova et al., 2022). Верхняя кора относительно доступна для изучения геологическими и геофизическими методами, однако они не позволяют получить достоверную информацию о процессах, происходя-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна doi: 10.31857/S0869590323030044 для авторизованных пользователей.

ших *in situ* в породах, вмещающих современные магматические системы. Изучение верхнекоровых ксенолитов в продуктах современных извержений способно помочь получить подобную информацию, включая данные о перераспределении рудных компонентов в ходе дегазации магмы и разнообразных гидротермальных процессов.

При взаимодействии с магмой ксенолиты могут быть пирометаморфизованы. Под пирометаморфизмом мы подразумеваем разновидность контактового метаморфизма, протекающего при низком давлении и высоких температурах в отсутствии стрессового давления в породах, вмещающих магматические тела, ксенолитах, захваченных магмой и при подземных пожарах (Grapes, 2011). За счет высоких температур для захваченных ксенолитов характерна перекристаллизация исходных ассоциаций в агрегаты новообразованных минералов с микрогранобластовыми структурами, частичное плавление, изменение валового состава за счет потери легкоплавкой фракции.

Вулкан Безымянный выносит на поверхность ксенолиты вулканогенных пород, различающиеся по составу и степени метаморфических преобразований, ряд ксенолитов содержит сульфиды и значительно обогащен медью по сравнению с вулканическими породами (1500 ppm против 50–70 ppm во вмещающих андезибазальтах, Давыдова и др., 2017). Настоящая работа нацелена на решение следующих задач: систематизация и характеристика протолитов верхнекоровых ксенолитов в породах влк. Безымянный, выявление стадийности и природы минералообразующих процессов в стенках магматической системы, определение природы сульфидной минерализации. Исследование позволило выявить состав и детали строения вмещающей магматическую систему верхней коры, активно изучаемые геофизическими методами (Green et al., 2020; Koulikov et al., 2017, 2021 и др.). Изучение парагенезисов ксенолитов позволило установить природу их протолитов, стадийность их преобразования и роль этих процессов при концентрировании халькофильных элементов.

ОБРАЗЦЫ

Образцы ксенолитов были отобраны в ходе полевых сезонов в период 2007–2021 гг. из продуктов эксплозивных извержений, произошедших в период с 14 октября 2007 г. по 21 октября 2020 г. В настоящей работе мы рассматриваем ксенолиты пород с реликтами структур вулканических пород (лав и пирокластики, рис. 1а, 1б), значительно или частично перекристаллизованных. Размер ксенолитов варьирует от нескольких см до нескольких десятков см, для них характерны угловатые формы и резкая граница с вмещающими их андезитами и андезибазальтами влк. Безымянный.

Из сотни образцов ксенолитов для изготовления шлифов нами было отобрано около 60: были исключены дублирующие друг друга разновидности и слишком мелкие образцы. На основе петрографических наблюдений для детального изучения нами было выбрано 20 образцов (Supplementary² 1, ESM_1.xlsx), наиболее полно отражающих разнообразие ксенолитов вулканогенных пород. Для наиболее крупных ксенолитов были проведены измерения валового химического состава.

МЕТОДЫ

Изучение состава минералов и стекол, а также получение фотографий в отраженном свете проводилось в лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ (г. Москва) при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-IT500 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенным энергодисперсионным спектрометром “X-Max^N”, Oxford Instruments (20 кВ, 0.7 нА). В качестве эталонов использовались стандарты Смитсонниановского института (Jarosewich et al.,

² В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены Supplementary 1:

ESM_1.xlsx – Данные о минеральных ассоциациях в пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитах;
ESM_2.xlsx – Представительные анализы состава пироксенов из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_3.xlsx – Представительные анализы состава плагиоклаза из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_4.xlsx – Представительные анализы состава реликтов оливины из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_5.xlsx – Представительные анализы состава амфибола из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_6.xlsx – Представительные анализы состава стекол пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_7.xlsx – Представительные анализы составов новообразованных Fe-Ti оксидов из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_8.xlsx – Представительные анализы состава новообразованного апатита из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_9.xlsx – Состав сульфидных фаз из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_10.xlsx – Представительные анализы состава реликтов биотита из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_11.xlsx – Представительные анализы состава фаз кремнезема из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_12.xlsx – Представительные анализы состава новообразованного граната из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов;
ESM_13.xlsx – Представительные анализы состава новообразованного титанита из пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов.

Supplementary 2:

ESM_1.pdf – Валовые химические и модальные минеральные составы изученных пород.

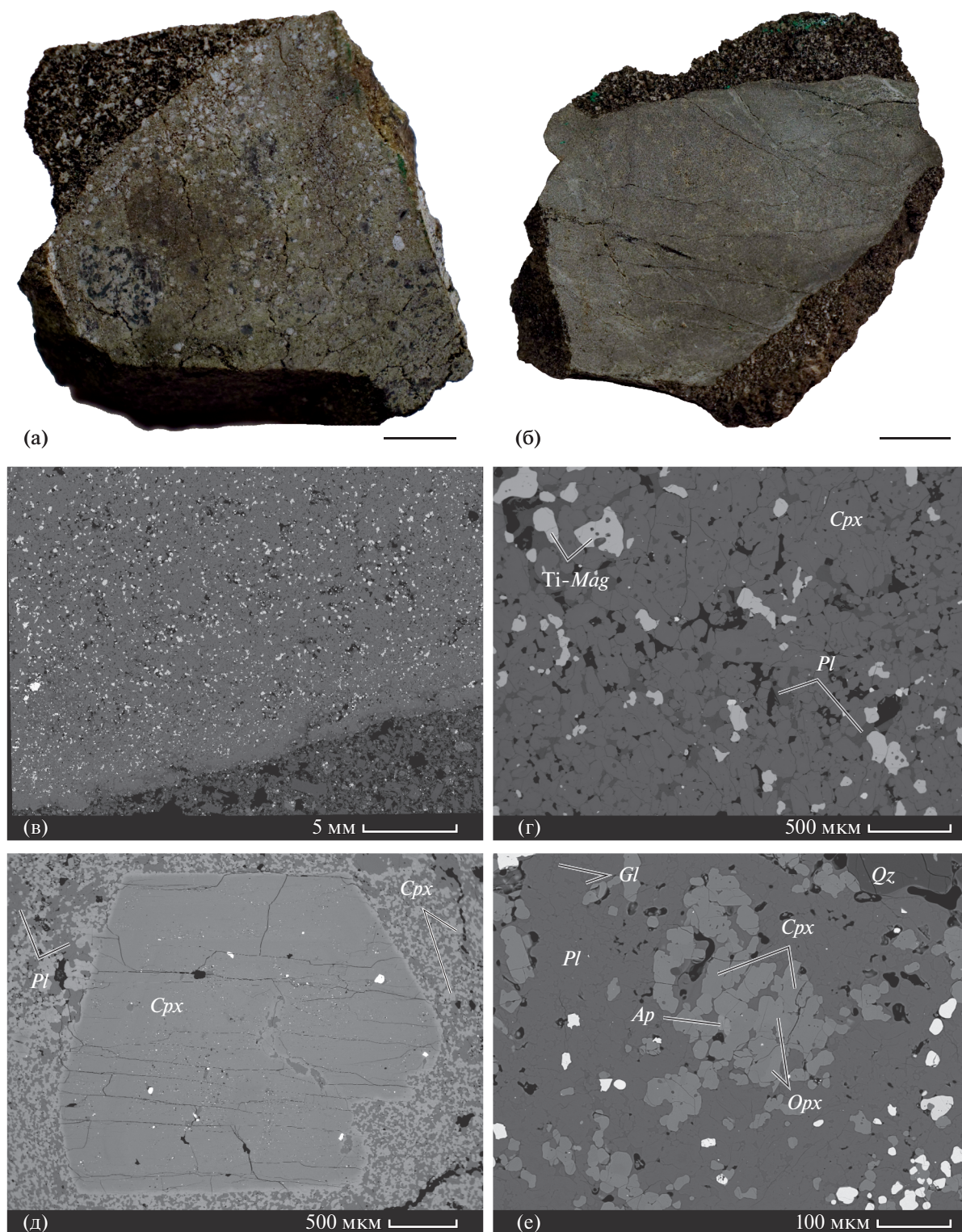


Рис. 1. Образцы ксенолитов в андезибазальтах (длина масштабной линейки 2 см): (а) — частично перекристаллизованный туф, обр. VK12/17; (б) — образец с реликтами гидротермальных прожилков, VK12/12. (в–е) — BSE-изображения: (в) — контакт ксенолита, обр. SK2109i (сверху) и вмещающего андезибазальта; (г) — микрогранобластовая структура ксенолита, обр. SK2109i, сложенного преимущественно *Cpx*; (д) — вкрапленник *Cpx*, окруженный новообразованным микрогранобластовым парагенезисом, обр. SK2109k; (е) — микрогранобластовая *An-Px-Ap* ассоциация с кварцем и стеклом, обр. VK18/4b. Символы минералов приведены согласно (Warr, 2021).

1980), а также стандарты металлов, стехиометрических оксидов и сульфидов.

Определение Fe-волластонита и фаз SiO_2 проводилось с помощью микрорамановского спектрометра XPlora (Horiba Scientific) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Спектры комбинационного рассеяния получены в диапазоне $100\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением около 1 см^{-1} (дифракционная решетка 1800T).

Определение валового химического состава пород выполнено в ЦКП ИГЕМ РАН (г. Москва) методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре последовательного действия с дисперсией по длине волны Axios mAX (PANalytical, Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом, максимальное напряжение на трубке 60 кВ, максимальный анодный ток — 160 мА.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Вулкан Безымянный расположен в центральной части Ключевской группы вулканов (КГВ), сформировавшейся в северной части Центральной Камчатской депрессии (ЦКД) на вулканическом плато (Флеров, Овсянников, 1991; Мелекесцев и др., 1991) возрастом 274 ± 8 тыс. лет ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Calkins, 2004), сложенном высоко-К трахиандезитами и трахиандеизабазальтами. Вскоре после формирования вулканическое плато разделилось на несколько тектонических блоков с различными режимами опускания/воздымания (Мелекесцев, 1980). Далее при упоминании данных пород мы будем использовать устоявшийся термин “платобазальты основания КГВ” или просто “платобазальты”. Изучение геологического разреза ниже платобазальтов сильно затруднено за счет неоднородного смещения тектонических блоков и активной вулканической деятельности района. На глубине порядка 6 км ниже вершины методами шумовой томографии фиксируется кровля кристаллического фундамента (например, Green et al., 2020), сложенного метаморфическими породами основного состава (Иванов и др., 2001).

Примерно 260 тыс. лет назад на вулканическом плато началось заложение вулканов Плоские Сопки, Камень и пьедестала Толбачинских вулканов (Мелекесцев, 1980; Churikova et al., 2001, 2013, 2015). Порядка 11 тыс. лет назад на юго-восточном склоне влк. Камень образовался влк. Пра-Безымянный (активен 11–7 тыс. лет назад, Braitseva et al., 1995). Около 6 тыс. лет назад на северо-восточных отрогах влк. Камень сформировался влк. Ключевской, чуть позднее (~4.7 тыс. лет назад) на месте влк. Пра-Безымянный свою деятельность начал влк. Безымянный (Braitseva et al., 1995).

Породы вулканов Камень и Безымянный систематически отличаются от платобазальтов основания КГВ и эруптивных продуктов, относительно близко расположенных вулканов Плоские Сопки. Для вулканов Камень и Безымянный характерны умеренно-К эруптивные продукты. Платобазальты по химическому составу являются высоко-К трахибазальтами и трахиандеизабазальтами (Churikova et al., 2001, 2013, 2015), высоко-К специфика также характерна для пород группы вулканов Плоские Сопки. Подробное изучение пород базальт-андеизабазальтового влк. Камень и их сравнение с эруптивными продуктами (от дацитов до андеизабазальтов) влк. Безымянный позволило предположить (Churikova et al., 2013), что последний унаследовал магматическую систему влк. Камень.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Все рассматриваемые в настоящей работе ксенолиты содержат $Pl \pm Px\text{--}Ap\text{--}Mag \pm Ilm$ агрегаты с микрогранобластовой, роговиковой структурой и второстепенным количеством интерстициального вулканического стекла. Распространенность данных агрегатов варьирует от ксенолита к ксенолиту. Микрогранобластовый агрегат полностью или частично замещает более крупные часто идиоморфные вкрапленники, формируя реликтовую бластопорфировую структуру. Ксенолиты различаются как по минеральному составу, так и по наличию и степени сохранности реликтов вкрапленников (табл. 1; Suppl. 1, ESM_1). На основе структурно-текстурных особенностей мы выделяем следующие парагенезисы: минералов-вкрапленников (магматический парагенезис); прожилковый (метаморфизованный гидротермальный парагенезис) и микрогранобластовый, преимущественно пироксен-плаггиоклаз-магнетитовый (пирометаморфический парагенезис). Приведенная в скобках интерпретация происхождения выделенных парагенезисов обсуждается ниже.

В части образцов присутствуют все парагенезисы, но в большинстве вкрапленники или прожилковый парагенезис отсутствуют. Наименее распространены прожилковые парагенезисы (табл. 1). Ниже рассмотрим данные ассоциации в порядке, отвечающем их формированию, и отдельно — фазы серы: сульфиды и сульфаты.

Минералы-вкрапленники и их реликты в ксенолитах

Минералы-вкрапленники в ксенолитах частично или полностью замещены более поздними ассоциациями (рис. 2а–2г). В случае полного замещения вкрапленников зачастую сохраняется исходная форма кристалла; крупные кристаллы Px , Amp подвергаются наложенным преобразованиям в меньшей степени по сравнению с Pl . По

Таблица 1. Типы минеральных ассоциаций, фиксируемых в пирометаморфизованных ксенолитах вулканогенных пород

Номер образца	Реликты и следы		Новообразованные ассоциации
	магматической ассоциации*	<i>Qz-Carb-Sulf</i> ассоциации	
SK09/4b	<i>Cpx, Pl</i> (1)		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap-Gl-Sulf</i>
SK09/4d	<i>Cpx</i> (2)		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap-Gl</i>
VK12/12		+	<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap-Gl-Sulf; Fe-Wo-Hd</i>
VK12/16	<i>Ol, Opx, Cpx</i>	+	<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap±Ol-Gl-Sulf; Fe-Wo-Hd</i>
VK12/17	<i>Amp, Pl</i> (1)		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap-Gl</i>
VK12/21a			<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl-Sulf</i>
VK12/22f	<i>Bt, Pl</i> (2)	+	<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl-Sulf; Fe-Wo-Hd-Ttn</i>
VK12/23d	<i>Cpx, Opx, Pl</i> (1)		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap-Gl-Sulf</i>
VK18/4b			<i>An-Qz-Cpx-Opx-Mag-Ilm-Ap-Gl-Sulf</i>
SK2107c	<i>Opx, Amp, Pl</i>		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl</i>
SK2109b	<i>Cpx, Opx, Amp</i> (1)		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl±An±Qz-Sulf</i>
SK2109c			<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl-Sulf</i>
SK2109g	<i>Amp, Pl</i>		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl</i>
SK2109h	<i>Opx, Amp, Bt</i>		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag±Spl-Ap-Gl</i>
SK2109i			<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl-Sulf</i>
SK2109k	<i>Cpx, Pl</i> (2)		<i>Grt-Mag-Hd; Hd-An-Ttn-Gl; Anh</i>
SK2109l		+	<i>Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl-Sulf; Fe-Wo-Hd</i>
SK2109n	<i>Bt</i>		<i>Opx-Pl-Mag-Ilm-Ap-Gl-Sulf</i>
SK2109o	<i>Cpx, Opx</i>		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap-Gl</i>
SK2109p	<i>Cpx</i> (1)		<i>Cpx-Opx-Pl-Mag-Ap-Gl</i>

* В скобках обозначены протолиты, выявленные по петрографическим признакам: 1 — породы вулканов Безымянный и Камень, 2 — платобазальты.

мелким вкрапленникам (доли мм) темноцветных минералов часто развиваются гранулярные зерна, сами кристаллы приобретают округлые очертания и бухтообразные границы с минералами микрогранобластового парагенезиса.

Плагноклаз вкрапленников либо замещен микрогранобластовым агрегатом новообразованного *Pl*, либо имеет текстурные признаки плавления и перекристаллизации. В результате частичного плавления формируются реакционные зоны, где новообразованный кальциевый плагноклаз и расплав замещают “островки” реликтового, относительно более натрового плагноклаза (текстуры типа отпечаток пальца, *fingerprint-structure*, (Graves, 2011); рис. 3в, 3г). Таким образом, надежных оснований судить о составе исходного *Pl* не имеется. Единичные реликты *Ol* (Mg# 55–65) сохраняются в обр. VK12/16.

По набору реликтов магматических минералов в рассматриваемых ксенолитах и их распределению среди пород этой группы выделяются четыре типа:

Первая группа (рис. 2в) объединяет породы, вкрапленники в которых были представлены *Pl*,

формирующим кристаллы диаметром до 2 мм, редко 3–5 мм, и значительно более редкими и мелкими кристаллами пироксенов (обр. SK2107с). Мелкие вкрапленники *Opx* и *Cpx* в таких породах не сохраняют исходной морфологии, либо замещаясь микрогранобластовым агрегатом, либо испытав частичное плавление. Набор вкрапленников и их пропорции соответствуют типичным андезитобазальтам влк. Безымянный (например, Shcherbakov et al., 2011) и “существенно плагноклазовым породам”, распространенным в постройке влк. Камень (Чурикова и др., 2012).

Вторая группа представлена породами, в которых относительное количество вкрапленников *Pl* (~70% от общего числа вкрапленников) ниже, чем в породах первой группы, а также присутствуют реликты пироксенов и паргасита (рис. 2г). Амфибол окружен *2Px-Pl-Ti-Mag* опациновыми каймами (обр. SK2109b) или представлен полными *2Px-Ti-Mag* псевдоморфозами (обр. SK2109o). Аналогичные каймы часто встречаются в *Amp* из пород влк. Безымянный (Давыдова и др., 2017). Также по-

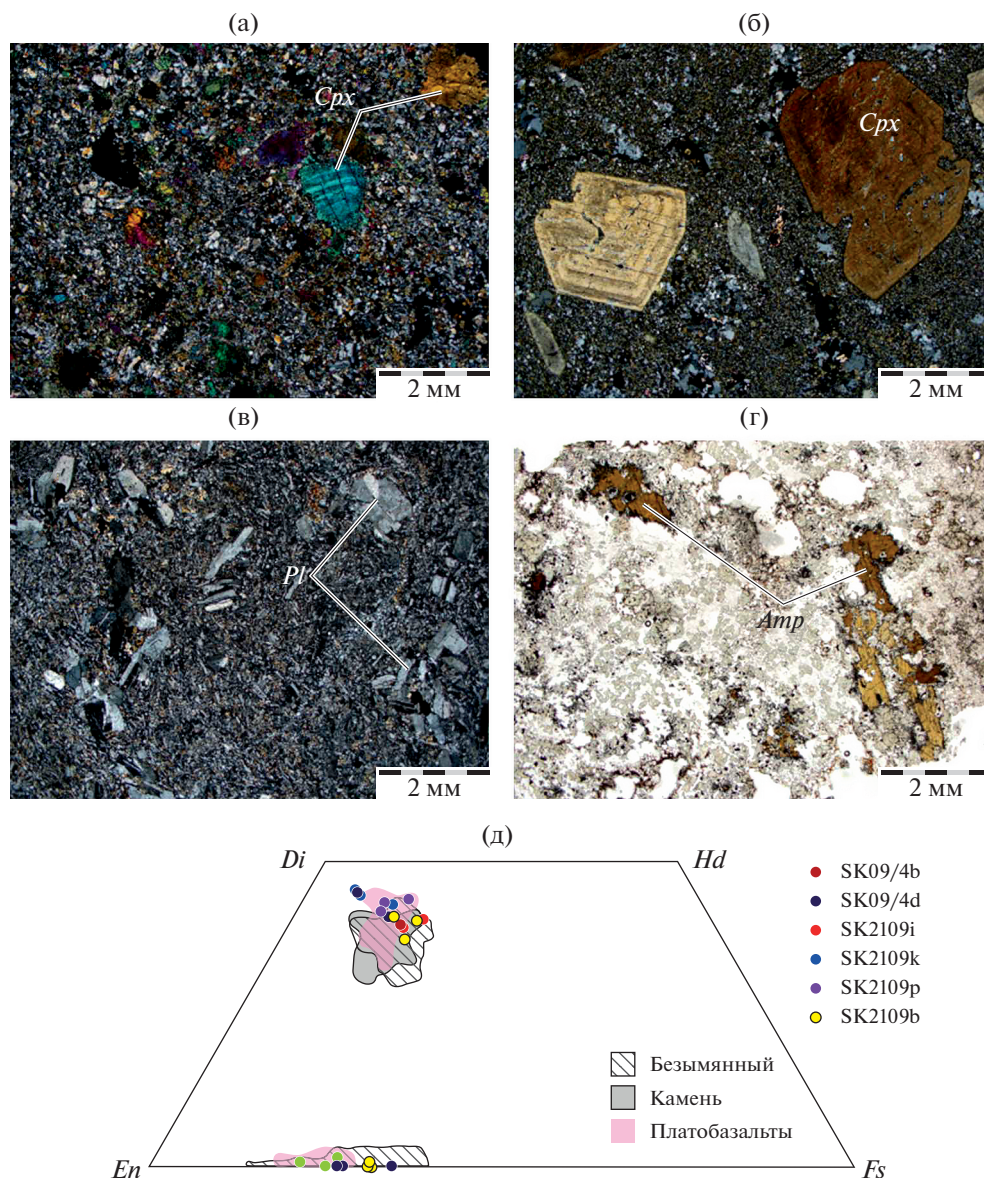


Рис. 2. Микрофотографии ксенолитов с реликтами первично-магматической ассоциации (а–в – в скрещенных николях, г – в проходящем свете). (а) обр. SK09/4b, SK2109p – клинопироксен-плаггиоклазовые породы из группы пород вулканов Безымянный и Камень; (б) обр. SK2109k – плаггиоклаз-клинопироксеновые породы из группы платобазальтов основания КГВ; (в) обр. SK2107с – порода с бластопорфировой структурой и многочисленными реликтами вкрапленников плаггиоклаза из группы пород вулканов Безымянный и Камень; (г) обр. SK2109o, SK2109b – с реликтами вкрапленников амфибола с *2Px-Pl-Ti-Mag* каймами разложения, пироксенов и плаггиоклаза – мафические включения из группы пород вулканов Безымянный и Камень. (д) – состав реликтов вкрапленников пироксенов из ксенолитов в сравнении с составами пироксенов из предполагаемых протолитов. Составы пироксенов магматических пород взяты из работ (Churikova et al., 2015; Давыдова и др., 2017, 2018a, 2018b; Davydova et al., 2022).

добные породы, хоть и значительно реже, описаны на влк. Камень (Churikova et al., 2013).

Третья группа (рис. 2а) включает в себя *Cpx-Pl* породы (обр. SK09/4b, SK2109p). Размер вкрапленников *Cpx* достигает 5–7 мм, в наименее измененных образцах кристаллы сохраняют ритмичную зональность. Кристаллы *Pl* диаметром до 2 мм более распространены, чем *Cpx*. Подобные породы описаны в постройке влк. Камень (Churikova et al.,

2013), аналогов среди описанных пород влк. Безымянный не обнаружено.

Четвертую группу составляют *Pl-Cpx* породы (рис. 2б), где вкрапленники *Cpx* преобладают над *Pl* (обр. SK2109k). *Cpx* представлен крупными (5–7 мм) кристаллами, часто зональными, *Pl* – таблитчатыми кристаллами (1–2 мм). Подобные породы встречаются среди неметаморфизованных ксенолитов высоко-К трахиандезибазальтов, описанных

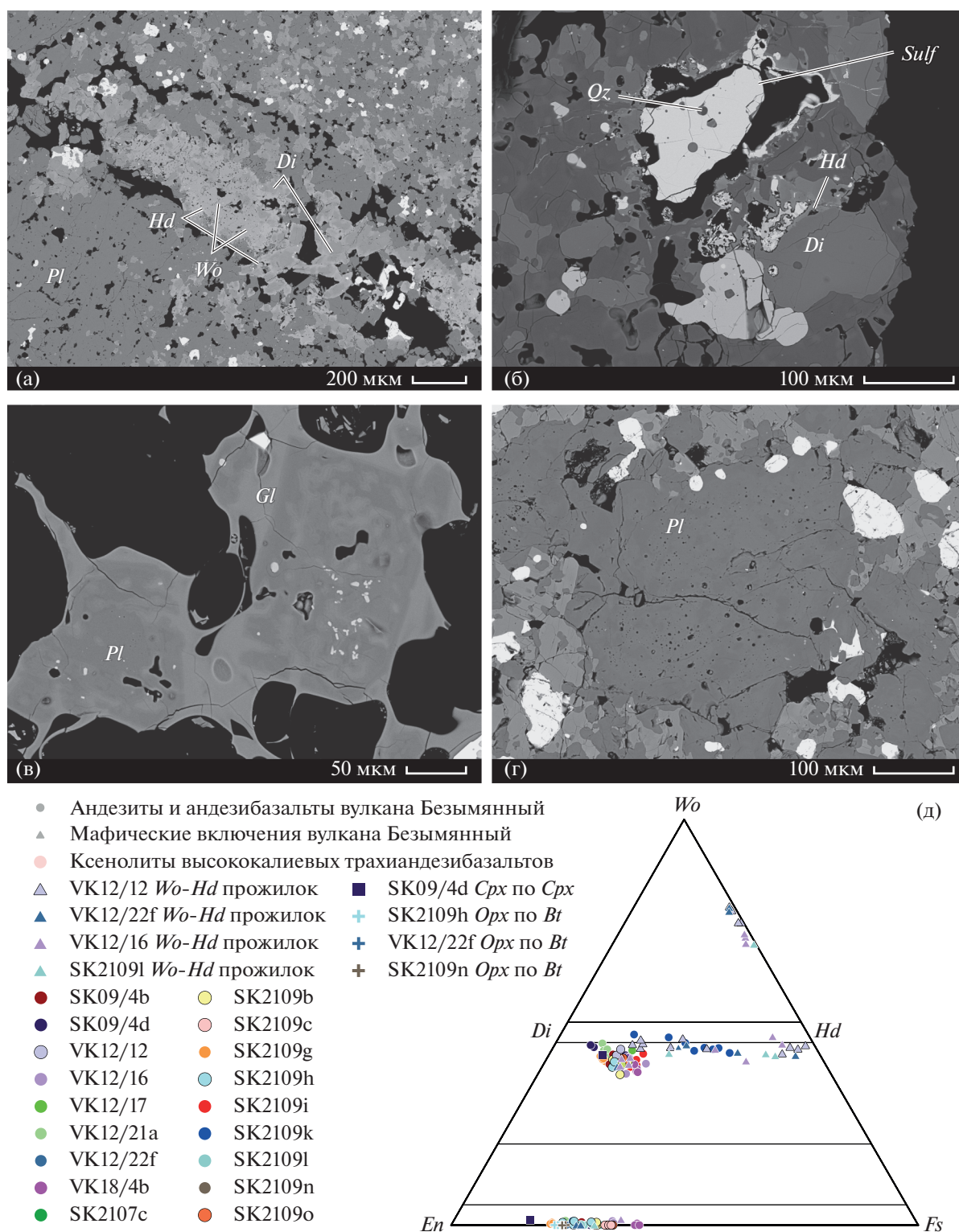


Рис. 3. BSE-изображения: (а) — Fe-воластонит-геденбергитовый прожилок, обр. VK12/12; (б) — реликт кварца в сульфиде, окруженном практически полностью перекристаллизованной воластонит-геденбергитовой ассоциацией, обр. SK2109l; (в, г) — плагиоклаз со следами плавления-перекристаллизации и структурой отпечатка пальца. (д) — состав пироксенов из различных ассоциаций пирометаморфизованных ксенолитов. *Sulf* — сульфидная фаза.

Таблица 2. Средние составы минералов из перекристаллизованных прожилков и гнезд, нормированные на 100 мас. %

Номер образца	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Mg#
VK12/12	Fe-Wo (4)	50.14	0.09	0.09	13.46	0.55	0.29	35.32	0.08	0.03	4
	2σ	0.23	0.03	0.04	2.45	0.23	0.18	2.37	0.01	0.00	3
	Hd (4)	44.58	0.93	3.16	27.61	0.37	1.39	21.58	0.37	0.04	8
	2σ	0.69	0.13	1.13	2.57	0.04	1.47	0.26	0.07		9
VK12/16	Fe-Wo (3)	49.78	0.04	0.08	16.29	0.79	0.50	32.47	0.04	0.05	5
	2σ	0.12	0.04	0.04	0.76	0.26	0.29	1.31	0.07	0.01	3
	Hd (2)	46.24	0.72	2.04	26.13	0.42	2.25	21.91	0.27	0.03	13
	2σ	2.85	0.79	2.09	0.68	0.03	0.65	0.11	0.04	0.03	4
VK12/22f	Fe-Wo (2)	50.28	0.06	0.28	12.28	0.61	0.47	35.97	0.02	0.03	6
	2σ	0.06	0.01	0.11	0.35	0.13	0.22	0.50	0.01	0.01	3
	Hd (1)	42.95	1.05	4.31	27.58	0.37	1.46	21.91	0.36	0.02	9
	2σ										
SK21091	Hd (2)	44.10	0.74	4.92	24.25	0.57	3.00	22.11	0.30	0.03	18
	2σ	1.65	0.17	1.75	0.30	0.09	0.90	0.66	0.06		5

Примечание. Здесь и далее в скобках приведено количество анализов.

ранее на влк. Безымянный (Давыдова и др., 2018а), а также среди пород высоко-К тренда, описанных в основании Толбачинского массива (Churikova et al., 2015). В нескольких таких ксенолитах присутствуют реликты биотита (обр. SK2109n, VK12/22f, SK2109h в Suppl. 1, ESM_10.xlsx) являющиеся первично-магматическими, согласно классификации (Nachit et al., 2005). Биотит не встречается в породах вулканов Камень и Безымянный, однако встречается, например, в ксенолитах высоко-К трахиандезибазальтов. На основании этого факта мы предполагаем, что аналогами протолитов данных ксенолитов являются высоко-К породы, известные в виде платобазальтов основания КГВ и также распространенные в постройках Плоских Сопок и влк. Толбачик (Churikova et al., 2013, 2015).

Прожилковый парагенезис

В образцах VK12/12, VK12/16, VK12/22f, SK21091 сохраняются следы полностью или частично перекристаллизованных прожилков мощностью 0.5–1 мм (рис. 3а) и отдельных гнезд, аналогичных по минеральному составу. Перекристаллизованные прожилки содержат следующие пироксены и пироксеноиды: Ca-Ts_{0–0.01}Wo_{0.7–0.8}En_{0.01–0.02}Fs_{0.2–0.3} (далее — Fe-Wo, Fe-воластонит), Ca-Ts_{0.06–0.16}Wo_{0.36–0.44}En_{0.02–0.07}Fs_{0.42–0.48} (железистый авгит и геденбергит, далее — Hd, геденбергит), Ca-Ts_{0.05–0.07}Wo_{0.37–0.40}En_{0.35–0.41}Fs_{0.15–0.18} (магнезиальный авгит и диопсид, далее — диопсид). Составы минералов приведены в табл. 2 и Suppl. 1, ESM_2.xlsx. Fe-воластонит представлен округлыми включениями

диаметром 200 мкм в геденбергите. Отдельные гнезда диопсида обрастают геденбергитовыми каймами (рис. 3а), часто с плавным возрастанием железистости к краю каймы. На воластонит-геденбергитовые агрегаты нарастает новообразованный клинопироксен и/или ортопироксен, аналогичный по составу пироксену из микрогранобластового парагенезиса данного образца. В образце VK12/22f в подобных перекристаллизованных гнездах также присутствуют единичные зерна апатита и титаниита (Suppl. 1, ESM_13.xlsx), в обр. SK21091 — только апатит.

В образце VK12/12 в центральных частях прожилка присутствуют единичные округлые включения кварца в геденбергите, диаметром 15 мкм, и медно-железистых сульфидов, диаметром в первые микроны. В обр. SK21091 в крупном зерне пирротина, заключенном в диопсид-геденбергитовом гнезде, также сохраняется включение кварца диаметром 10 мкм.

Микрогранобластовый парагенезис

Во всех рассматриваемых ксенолитах присутствуют многочисленные изометричные и субизометричные зерна плагиоклаза, пироксенов, титаномагнетита размером 500 мкм, чаще 100–200 мкм. Они развиваются по вкрапленникам (единичные зерна и их агрегаты) и структурно полностью замещают основную массу исходных пород. В последнем случае возможно два крайних типа структур — микрогранобластовый агрегат с минимальным, вплоть до его отсутствия, количеством интерсти-

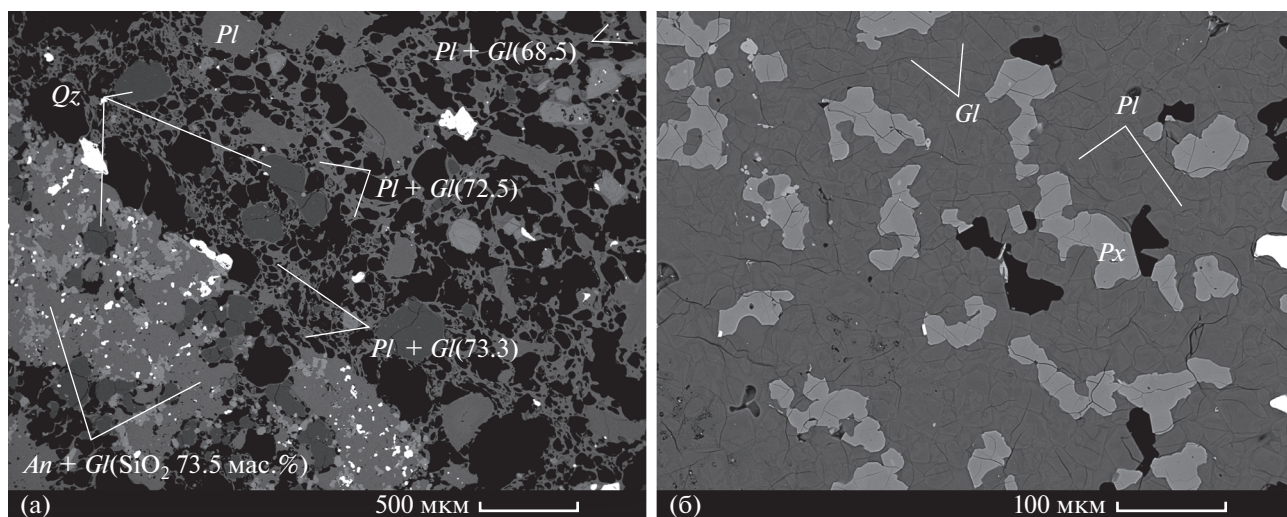


Рис. 4. BSE-изображения. (а) — обр. VK18/4b, изменение состава стекла и постепенное исчезновение кварца во вмещающем андезибазальте по мере удаления от контакта с ксенолитом; (б) — идиоморфные кристаллы плагиоклаза в стекле, обр. SK2109с.

циального стекла либо отдельные идиоморфные кристаллы, погруженные в стекло (рис. 4б). В пределах одного образца ксенолита могут быть представлены зоны с различными структурами, количество стекла тоже может варьировать, без явной зависимости от расстояния, до края ксенолита. В единичных случаях также меняется минеральный состав: одни минералы могут быть представлены только в краевой части ксенолита, другие — по всей его площади (например, обр. SK09/4d, где плагиоклаз и Ti-магнетит в центральной части сменяются двупироксен-плагиоклаз-магнетитовой каймой).

Кроме того, в некоторых ксенолитах выделяются аналогичные микрогранобластовой ассоциации по набору и составу минералов “пегматоидные” зоны с более крупными (0.5–0.8 мм) ограненными кристаллами, погруженными в содержащее пузырьки вулканическое стекло.

Минеральный состав

Микрогранобластовая ассоциация для большинства ксенолитов сложена $Pl \pm Px - Ar \pm Mag \pm Ilm \pm Gl$ (табл. 1; Suppl. 1, ESM_1–ESM_8.xlsx). Составы минералов в вулканических стеклах варьируют в разных образцах, однако в пределах одного образца довольно однородны (табл. 3, 4; Suppl. 1, ESM_2–ESM_13.xlsx). Описание всех образцов представлено в Suppl. 2, ESM_1.pdf. В данном разделе мы приводим обобщенное описание типичных новообразованных минеральных ассоциаций и их распространенность, и, отдельно, более детальное описание двух сильно выбивающихся из общей картины ксенолитов.

Наиболее часто встречается в образцах ассоциация из клинопироксена, ортопироксена, плагиоклаза, магнетита, апатита и интерстициального стекла (обр. SK09/4d, VK12/17, SK2109b, SK2109h, SK2109o). Аналогичный набор минералов, дополненный ильменитом, характерен для ксенолитов (обр. VK12/21a, VK18/4b, SK2107с, SK2109g, SK2109i). Реже встречаются ксенолиты только с ортопироксеном (обр. SK2109l, SK2109l). В ксенолитах (обр. SK09/4b, VK12/12, VK12/16, VK12/23d, SK2109с) микрогранобластовая ассоциация представлена только плагиоклазом, Ti-магнетитом, апатитом (+интерстициальное стекло), в обр. VK12/22f также присутствует ильменит. Наименее распространены минералы микрогранобластового парагенезиса в обр. SK2109р, с многочисленными субмикронными зернами магнетита и апатита.

В большинстве образцов минералы гомогенны, но на контакте с вулканическим стеклом часто образуется субмикронная каемка более натрового (для плагиоклаза) или железистого (для пироксенов) состава. Рудные минералы часто значительно крупнее силикатных (200–300 мкм против десятков мкм) и часто образуют прожилки, в том числе вместе с сульфидами (см. ниже). В обр. SK2109i пироксены и плагиоклаз обладают слабо выраженной зональностью (не более 5 номеров $An/Mg\#$), в образцах SK2109b и SK2109o плагиоклаз характеризуется резкой нормальной зональностью, где ядро содержит на 20–30 мол. % An больше, чем кайма. В каймах плагиоклаза и в интерстициях между зернами в ксенолите, обр. SK2109b, также встречается фаза SiO_2 , слишком мелкая для количественного анализа, либо стекло с россыпью субмикронного рудного минерала.

Таблица 3. Средние составы пироксенов из микрогранобластовой ассоциации, нормированные на 100 мас. %

Номер образца	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Mg#
SK09/4d	<i>Cpx</i> (2)	51.99	0.4	2.38	10.87	0.36	15.83	17.81	0.35	b.d.l.	72
	2σ	0.07	0.27	0.07	3.19	0.1	5.67	9.08	0.3		1
	<i>Opх</i> (4)	52.89	0.26	2.02	18.32	0.55	24.51	1.38	0.05	0.04	70
	2σ	0.96	0.26	1.2	4.3	0.36	3.15	0.59	0.04	0.05	7
VK12/17	<i>Cpx</i> (1)	52.28	0.23	1.3	10.54	0.27	13.48	21.47	0.42	b.d.l.	70
VK12/21a	<i>Cpx</i> (7)	52.95	0.4	1.43	7.14	0.27	15.7	21.72	0.37	0.03	80
	2σ	0.9	0.37	0.79	0.96	0.15	0.28	0.87	0.08	0.04	2
	<i>Opх</i> (5)	54.74	0.17	0.69	15.47	0.47	27.46	0.98	0.02	0.01	76
	2σ	0.42	0.2	0.32	0.51	0.13	0.44	0.2	0.02	0	1
VK18/4b	<i>Cpx</i> (4)	51.04	0.4	2.63	12	0.62	13.45	19.61	0.22	0.02	67
	2σ	0.36	0.1	0.44	0.74	0.05	0.05	0.77	0.06	0.03	1
	<i>Opх</i> (5)	50.64	0.6	2.33	23.65	1.05	19.98	1.68	0.05	0.03	60
	2σ	1.82	1.5	0.61	0.62	0.07	0.29	0.39	0.07	0.06	1
SK2107c	<i>Cpx</i> (6)	52.16	0.35	1.92	8.96	1.17	14.94	20.11	0.37	0.03	75
	2σ	0.62	0.26	0.71	0.93	0.45	0.39	1.07	0.05	0.05	2
	<i>Opх</i> (4)	53.23	0.14	1.33	17.7	1.67	24.55	1.32	0.06	0.02	71
	2σ	0.76	0.14	0.46	2.14	0.5	1.9	0.14	0.03	0.01	4
SK2109h	<i>Cpx</i> (3)	51.49	0.45	3.21	8.54	0.35	15.03	20.55	0.36	0.02	76
	2σ	0.75	0.43	1.24	1.07	0.06	0.31	0.65	0.07		2
	<i>Opх</i> (8)	53.31	0.13	2.65	15.65	0.56	26.3	1.38	0.06	0.03	75
	2σ	1.49	0.16	2.33	2.91	0.14	2.43	0.91	0.06	0.01	5
SK2109g	<i>Cpx</i> (5)	52.16	0.58	2.53	7.2	0.19	15.7	21.18	0.43	0.03	80
	2σ	1.07	0.27	1.04	0.48	0.06	0.65	0.23	0.18	0.01	2
	<i>Opх</i> (6)	54.47	0.21	1.65	14.11	0.38	28.07	1.06	0.05	0.02	78
	2σ	0.54	0.16	0.83	0.69	0.15	0.5	0.53	0.07	0	1
SK2109i	<i>Cpx</i> (12)	51.22	0.4	2.69	10.62	0.31	13.76	20.68	0.31	0.02	70
	2σ	1.03	0.36	1.27	1.55	0.05	1.34	0.51	0.08	0.02	5
	<i>Opх</i> (2)	52.93	0.15	1.01	21.06	0.59	22.56	1.65	0.04	0.03	66
	2σ	0.07	0.07	0.81	3.61	0.08	3.49	0.79	0.01		7
SK2109k	<i>Cpx</i> (6)	46.58	0.6	4.73	17.65	0.28	6.94	22.78	0.41	0.02	41
		2.03	0.23	1.7	3.51	0.03	2.14	0.49	0.14	0.01	12
SK2109l	<i>Opх</i> (4)	53.56	0.25	1.27	17.11	1.18	25.57	0.98	0.04	0.02	73
	2σ	0.39	0.18	0.82	1.83	0.16	1.36	0.28	0.03	0.01	3
SK2109n	<i>Opх</i> (7)	53.3	0.31	2.16	16.63	0.98	25.95	0.59	0.07	0.04	74
	2σ	1.46	0.28	2.48	2.38	0.59	1.76	0.36	0.07	0.08	4
SK2109o	<i>Cpx</i> (5)	51.44	0.44	2.56	10.03	0.34	14.66	20.14	0.4	0.03	72
	2σ	0.62	0.24	0.82	1.82	0.06	2.48	3.86	0.18		1
	<i>Opх</i> (5)	53.54	0.22	1.93	20.13	0.63	22.34	1.17	0.07	0.02	66
	2σ	6.34	0.1	1.19	3.91	0.02	1.61	0.03	0.06		3

Таблица 4. Средние составы плагиоклаза из микрогранобластовой ассоциации, нормированные на 100 мас. %

Номер образца	Минерал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	An
SK09/4b	Pl (6)	52.74	29.72	0.61	0.07	12.38	4.28	0.20	61
	2σ	0.95	0.61	0.13	0.02	0.77	0.43	0.05	4
SK09/4d	Pl (4)	50.81	31.01	0.64	0.05	13.81	3.51	0.18	68
	2σ	1.40	0.76	0.11	0.05	1.10	0.56	0.10	5
VK12/12	Pl (3)	54.79	27.72	1.28	0.06	11.02	4.90	0.25	55
	2σ	1.20	2.39	1.75	0.02	0.83	0.28	0.04	3
VK12/16	Pl (3)	54.26	28.83	0.50	0.03	11.38	4.71	0.31	56
	2σ	1.42	0.82	0.27	0.04	1.06	0.47	0.13	5
VK12/21a	Pl (5)	53.04	29.48	0.71	0.06	12.10	4.37	0.23	60
	2σ	1.05	0.73	0.14	0.03	0.77	0.48	0.03	4
VK12/22f	Pl (3)	54.80	28.58	0.46	0.06	10.85	4.99	0.25	54
	2σ	3.60	2.22	0.13	0.02	2.64	1.24	0.14	12
VK18/4b	Pl (3)	46.07	34.31	0.81	0.06	17.17	1.55	0.04	86
	2σ	0.34	0.16	0.06	0.01	0.28	0.15	0.01	2
SK2107c	Pl (5)	57.00	26.89	0.63	0.07	9.31	5.66	0.44	46
	2σ	2.87	1.86	0.12	0.08	2.15	1.06	0.24	11
SK2109b	Pl (2) ядро	46.61	33.89	0.56	0.08	17.05	1.76	0.05	84
	2σ	0.44	0.18	0.09	0.03	0.22	0.01	0.03	0
	Pl (3) кайма	54.01	28.78	0.54	0.08	11.47	4.88	0.25	56
	2σ	0.89	0.62	0.04	0.04	0.71	0.38	0.05	4
SK2109c	Pl (4)	55.24	28.10	0.56	0.03	10.41	5.35	0.33	51
	2σ	2.07	1.54	0.13		1.39	0.75	0.10	7
SK2109g	Pl (2)	52.38	29.92	0.63	0.10	12.76	4.07	0.15	63
	2σ	0.48	0.25	0.29	0.07	0.34	0.40	0.07	3
SK2109h	Pl (4)	52.41	29.83	0.72	0.09	12.56	4.10	0.29	62
	2σ	3.35	2.48	0.40	0.08	2.50	1.44	0.22	12
SK2109i	Pl (1)	54.16	28.54	0.94	n.d.	11.38	4.74	0.23	56
SK2109k	Pl (10)	44.82	34.84	0.82	0.05	18.48	0.98	0.03	91
	2σ	2.48	1.83	0.50	0.13	1.79	0.93	0.04	9
SK2109l	Pl (5)	58.58	25.95	0.48	0.06	8.18	6.39	0.36	41
	2σ	2.33	1.61	0.10	0.06	1.55	0.77	0.09	8
SK2109n	Pl (4)	57.16	26.88	0.56	0.07	8.94	6.06	0.34	44
	2σ	0.87	0.53	0.05	0.05	0.49	0.11	0.08	2
SK2109o	Pl (3) ядро	49.03	32.14	0.64	0.07	15.21	2.83	0.09	74
	2σ	0.57	0.47	0.09	0.01	0.52	0.24	0.04	2
	Pl (3) кайма	54.51	28.32	0.60	0.08	11.07	5.19	0.27	53
	2σ	0.59	0.29	0.20		0.38	0.21	0.05	2
SK2109p	Pl (6)	54.90	28.24	0.62	0.07	10.76	5.11	0.30	53
	2σ	2.97	2.03	0.16	0.04	2.18	1.18	0.16	11

Таблица 5. Представительные составы реликтов магматических и гидротермальных сульфидов, ат. %

Номер образца	O	S	Fe	Ni	Co	Cu	Вмещающая фаза
SK09/4b	1.01	49.49	24.75	0.21	0.09	23.94	Магм, <i>Px</i>
	1.17	43.22	6.58	0.01	0.07	48.03	Магм, <i>Px</i>
VK12/17	3.93	47.03	32.22	0.04	n.d	16	Магм, <i>Amp</i> (реакц. кайма)
	4.51	46.89	18.25	0.05	n.d	29.01	Магм, <i>Amp</i> (реакц. кайма)
	3.26	46.54	26.17	0.12	n.d	23.13	Магм, <i>Amp</i> (реакц. кайма)
	3.23	47.4	33.81	0.14	n.d	14.95	Магм, <i>Mag</i>
	4.05	47.76	29.4	0.03	n.d	17.79	Магм, <i>Pl</i>
	2.62	49.6	46.73	0.19	n.d	0.25	Магм, <i>Amp</i>
SK2109b	1.26	49.42	25.24	b.d.l.	b.d.l.	23.79	Магм, <i>Px</i>
SK2109k	b.d.l.	39.15	2.88	b.d.l.	n.d	57.58	Магм, <i>Cpx</i>
VK12/12	6.16	45.56	30.21	0.12	0.23	15.79	Fe- <i>Wo</i> - <i>Hd</i> прожилок
VK12/22f	0.32	52.65	45.91	b.d.l.	0.19	0.07	Fe- <i>Wo</i> - <i>Hd</i> прожилок
SK2109l	1.14	50.23	45.04	0.07	0.28	2.2	Fe- <i>Wo</i> - <i>Hd</i> прожилок

Ассоциация (*Cpx-Orx-Pl-Mag-Ilm*) фиксируется в обр. VK18/4b, в дополнение к которой присутствует кварц (рис. 4а). Плагноклаз практически анортитового состава An_{85-87} (табл. 4) образует мелкие гомогенные зерна. Пироксены из микрогранобластового парагенезиса обладают округлыми очертаниями, по составу аналогичны вышеописанным. Кварц формирует округлые зерна диаметром до 0.5 мм, часто в сростании с пироксенами и плагноклазом или в непосредственном контакте со стеклом. Большая часть крупных зерен приурочена к каналам из пор. Отдельные зерна содержат включения клинопироксена, магнетита и сульфидов.

Образец SK2109k (*Grt-Cpx-Pl-Tin-Mag-Anh*) не содержит микроскопически заметных следов гидротермальных преобразований, однако состав новообразованного клинопироксена приближается к составу клинопироксена из прожилкового парагенезиса (табл. 3, рис. 3д). В клинопироксене встречаются единичные включения гранатаgrossуляр-андрадитового ряда (Suppl. 1, ESM_12.xlsx). Плагноклаз анортитового состава обычно гомогенен, в отдельных случаях встречаются ядра состава An_{91-92} с тонкими каймами и заливами $\sim An_{81-87}$. В качестве акцессорного минерала в одной части образца присутствует титанит, в другой — магнетит. Стекло редко присутствует в интерстициях, большая часть образца его не содержит. В отдельных порах присутствует ангидрит в виде идиоморфных вытянутых кристаллов длиной до 1 мм.

Сульфиды и сульфаты

Сульфиды присутствуют и распределены в ксенолитах неравномерно — от полного их отсутствия до многочисленных прожилок (Suppl. 1, ESM_1.xlsx), также различается их происхождение и состав. Происхождение сульфидов определено по вмещающим фазам: сульфиды из реликтов вкрапленников мы считаем магматическими, из прожилковых ассоциаций — гидротермальными, все остальные — новообразованными.

Большинство сульфидных фаз представлено сульфидами Fe и Cu, остальные элементы (Ni, Co) содержатся в минимальных количествах (от значений ниже порога обнаружения до долей процента), поэтому их содержание мы не приводим. Практически все сульфидные фазы, вне зависимости от предполагаемого происхождения, представлены округлыми глобулами либо ксеноморфны, идиоморфные кристаллы встречены только в одном обр. VK12/21a.

Магматические сульфиды зафиксированы в образцах SK09/4b, VK12/17, SK2109b, SK2109k, где они представлены включениями закаленного сульфидного расплава в реликтах магматических минералов. Представительные составы магматических сульфидов приведены в табл. 5. В пироксенах, плагноклазе и магнетите они представлены единичными округлыми включениями, по составу отвечающими ISS (промежуточному твердому раствору). В центральных частях амфиболов сульфидные включения представлены MSS (моносльфидный твердый раствор), в *2Px-Pl-Ti-Mag* каймах по амфиболу — ISS.

В образцах SK09/4b и SK2109b в реликтах клинопироксена фиксируются единичные включения диаметром до 50 мкм, сильно окисленные и частично замещенные агрегатом из оксидов/гидроксидов железа. В обр. SK2109b сульфиды гетерофазные (25 и 50 ат. % Cu), в обр. SK2109b гомогенные (25 ат. % Cu). В плагиоклазе с текстурами типа отпечатка пальца сульфиды встречаются несколько чаще (3–5 обособлений на реликт диаметром в несколько сотен мкм). Здесь они представлены округлыми глобулами диаметром в первые микроны, приуроченными к зонам с вулканическим стеклом. По составу они приблизительно отвечают ISS; их размер мал для количественного анализа.

В образце VK12/17 единичное включение в ядре амфибола диаметром 30 мкм, тесно ассоциирующее с магнетитом, по составу соответствует MSS, тогда как все остальные сульфидные образования (включения диаметром 10–15 мкм в плагиоклазе, магнетите, *2Px-Pl-Ti-Mag* каймах по амфиболу) характеризуются составами, близкими к ISS. Все сульфиды в данном образце содержат кислород, от 2.5 ат. % в MSS до 7 ат. % в ISS из реакционных кайм.

В образце SK2109k имеется единичное гомогенное включение сульфида во вкрапленнике клинопироксена диаметром 20 мкм (60 ат. % Cu).

Гидротермальные, сохраняющиеся в *Fe-Wo-Hd* прожилках, сульфиды представлены округлыми выделениями диаметром от первых мкм до 10 мкм в образцах VK12/12, VK12/22f (MSS и ISS, представительные составы приведены в табл. 5, однако чаще всего они слишком маленькие для количественного анализа) до 150 мкм в обр. SK2109l. Гидротермальные сульфиды из обр. SK2109l по составу соответствуют MSS с 2 ат. % Cu, по краям замещаются оксидами/гидроксидами железа, а также содержат включения кварца.

Новообразованные сульфиды и сульфаты зафиксированы в образцах SK09/4b, VK12/12, VK12/16, VK12/21a, VK12/22f, VK18/4b, SK2109c, SK2109i, SK2109l, SK2109n. Средние составы сульфидных фаз приведены в табл. 6, более подробно – в Suppl. 1, ESM_9.xlsx.

В образцах SK2109l, SK2109n новообразованные сульфиды представлены в многочисленных Ti-магнетит-сульфидных ($\pm$ apatит) прожилках мощностью 200–300 мкм, сростках аналогичного состава, реже в виде отдельных зерен диаметром до 100 мкм или включений в магнетите. По составу они отвечают MSS (0.8–1.2 ат. % Cu).

Титаномагнетит-сульфидные прожилки мощностью до 100 мкм также распространены в обр. VK18/4b. Кроме прожилков, сульфиды представлены в виде отдельных ксеноморфных зерен диаметром до 200 мкм, в тесном срастании с минералами микрогранобластового парагенезиса (вплоть до формирования пойкилитовых структур) и отдель-

ных округлых включений в кварце диаметром до 10 мкм. На контакте ксенолита с вмещающим андезибазальтом сульфидные зерна частично окислены и замещены оксидами/гидроксидами железа. Состав сульфидной фазы выдержан в пределах образца, отвечает MSS (0.3 ат. % Cu).

Относительно крупные (100–200 мкм) зерна подобного состава (MSS, 0.4 ат. % Cu) широко распространены в ксенолитах (обр. VK12/12, VK12/16, VK12/22f). В обр. VK12/16 они ксеноморфны и тесно срастаются с Ti-магнетитом; в обр. VK12/12 часть зерен субидиоморфна, нет их явной ассоциации с Ti-магнетитом, сульфидная фаза часто замещена агрегатом из субмикронных оксидов/гидроксидов железа и сульфатов; подобная для обр. VK12/12 картина также наблюдается в обр. VK12/22f, но в отдельных случаях в разрушенных сульфидах из сульфид-титаномагнетит-ильменитовых сростков здесь также сохраняются реликты сульфидной фазы, по составу отвечающей ISS (20 ат. % Cu).

В обр. SK09/4b по MSS из титаномагнетит-сульфидных сростков, ассоциирующих с пироксен-плагиоклазовым парагенезисом, развиваются сульфиды меди, а по контакту зерен магнетита из данных сростков и пор образуются тонкие каймы фазы, содержащей, в ат. %: Cu ~ 30, O ~ 50, Cl ~ 13.

В обр. SK2109i сульфиды разнообразны. Здесь также присутствуют многочисленные крупные (до 500–700 мкм мощностью/диаметром) титаномагнетит-сульфидные прожилки и сростки, ассоциирующие с пироксен-плагиоклазовым парагенезисом, но, в отличие от других образцов, в этих сульфидах (MSS, <1 ат. % Cu) присутствуют жилки и округлые обособления сульфидной фазы, по составу отвечающей ISS (15–18 ат. % Cu, рис. 5г). В виде включений в пироксенах присутствуют округлые обособления (ISS) со следами распада твердого раствора (10 и 15 ат. % Cu, соответственно). Также в породе присутствуют отдельные сульфидные глобулы (все по составу отвечают ISS, но разные глобулы характеризуются разной величиной Fe/Cu) в стекле, диаметром ~100 мкм. Часть из них (мелкие, до 10 мкм) гомогенны по химическому составу (14 ат. % Cu, <1 ат. % O). Такие глобулы на контакте с порами окружены тонкой сульфатной корочкой. Мелкие капли в стекле и пироксенах содержат 10 ат. % Cu и 20 ат. % O. Часть из них (15–25 ат. % Cu) пористые, неоднородные, богатые кислородом (5–10 ат. %) и обрастающие поздними богатыми O фазами (40 ат. %). Другие глобулы (20 ат. % Cu) содержат тонкие выделения более медистой фазы (38 ат. % Cu) и еще более медистые субмикронные прожилки поверх обеих фаз. В целом для ксенолита, обр. SK2109i, характерно неравномерное распределение меди в сульфидах. Ее концентрация увеличивается в краевых частях ксенолита, в сульфидах на контакте с

Таблица 6. Средние составы новообразованных сульфидных фаз, ат. %

Номер образца	Минерал	O	S	Fe	Ni	Co	Cu
SK09/4b	MSS (2)	0.26	52.10	46.08	0.40	0.28	0.26
	2 σ	0.37	2.23	1.99	0.54	0.18	0.40
	ISS (6)	3.55	44.83	21.61	0.36	0.18	28.73
	2 σ	5.16	7.71	14.61	0.77	0.28	21.57
VK12/12	MSS (2)	1.01	52.46	45.58	0.11	0.24	0.06
	2 σ	1.24	0.51	0.88	0.01	0.01	
VK12/16	MSS (2)	0.76	52.62	45.56	0.05	0.25	0.19
	2 σ	0.66	1.13	0.27	0.03	0.07	0.30
VK12/21a	MSS (1)	0.84	51.08	43.14	4.03	0.34	0.29
	<i>Pn</i> (3)	2.00	46.14	21.34	27.10	0.65	2.27
	2 σ	0.36	0.29	0.93	3.58	0.06	2.42
	ISS (11)	2.15	43.09	15.36	0.22	0.06	38.51
	2 σ	0.98	6.77	14.05	0.52	0.08	20.34
VK12/22f	MSS (2)	0.08	53.19	45.84	0.02	0.18	0.34
	2 σ		0.57	0.40	0.01	0.06	0.08
VK18/4b	MSS (6)	0.69	52.16	45.99	0.05	0.23	0.26
	2 σ	0.60	1.29	1.53	0.04	0.05	0.15
SK2109c	<i>Ccp</i> (4)	5.46	45.25	22.84	0.67	0.10	25.49
	2 σ	7.34	8.65	2.67	0.45		4.16
	<i>Sulf</i> (4)	5.08	37.56	7.69	b.d.l.	b.d.l.	49.11
	2 σ	7.37	2.90	6.95			12.72
SK2109i	MSS (9)	0.40	51.91	46.24	0.40	b.d.l.	0.61
	2 σ	0.30	0.67	0.71	0.49		0.49
	ISS (17)	6.30	44.58	29.47	0.25	n.d.	18.69
	2 σ	9.05	9.45	13.36	0.38		15.42
SK2109l	MSS (2)	0.60	51.35	46.18	0.07	0.23	1.22
	2 σ	0.06	0.20	0.11	0.01	0.03	0.14
SK2109n	MSS (2)	1.32	50.70	46.48	0.05	0.26	0.88
	2 σ	0.54	0.80	0.03	0.00	0.10	0.31

поровым пространством и в отдельных прожилках (рис. 6).

В образце VK12/21a сульфиды присутствуют в виде гомогенных глобул диаметром до десятка микрон в стекле (ISS, 40–45 ат. % Cu), неоднородных глобул диаметром 50–80 мкм в стекле и округлых включений в пироксенах и плагиоклазе аналогичного размера. Часть из них содержит идиоморфные кристаллы пентландита (до 30 ат. % Ni). Для относительно крупных (более 10 мкм) зерен, имеющих контакт со стеклом, характерно наличие тонких, более медистых прожилков и

кайм (на 5–15 ат. % Cu) и реже признаки окисления сульфидной фазы. В целом состав таких зерен колеблется в диапазоне 20–45 ат. % Cu.

Для образца SK2109c характерны включения сульфидов диаметром в первые десятки микрон в породообразующих минералах и единичные практически полностью замещенные оксидами/гидроксидами железа мелкие сульфидные глобулы в стекле. Включения в минералах неоднородны, для них типично разделение на несколько фаз: относительно гомогенный халькопирит (24.5 ат. % Cu) и агрегат из нескольких более высоко-Cu фаз (47

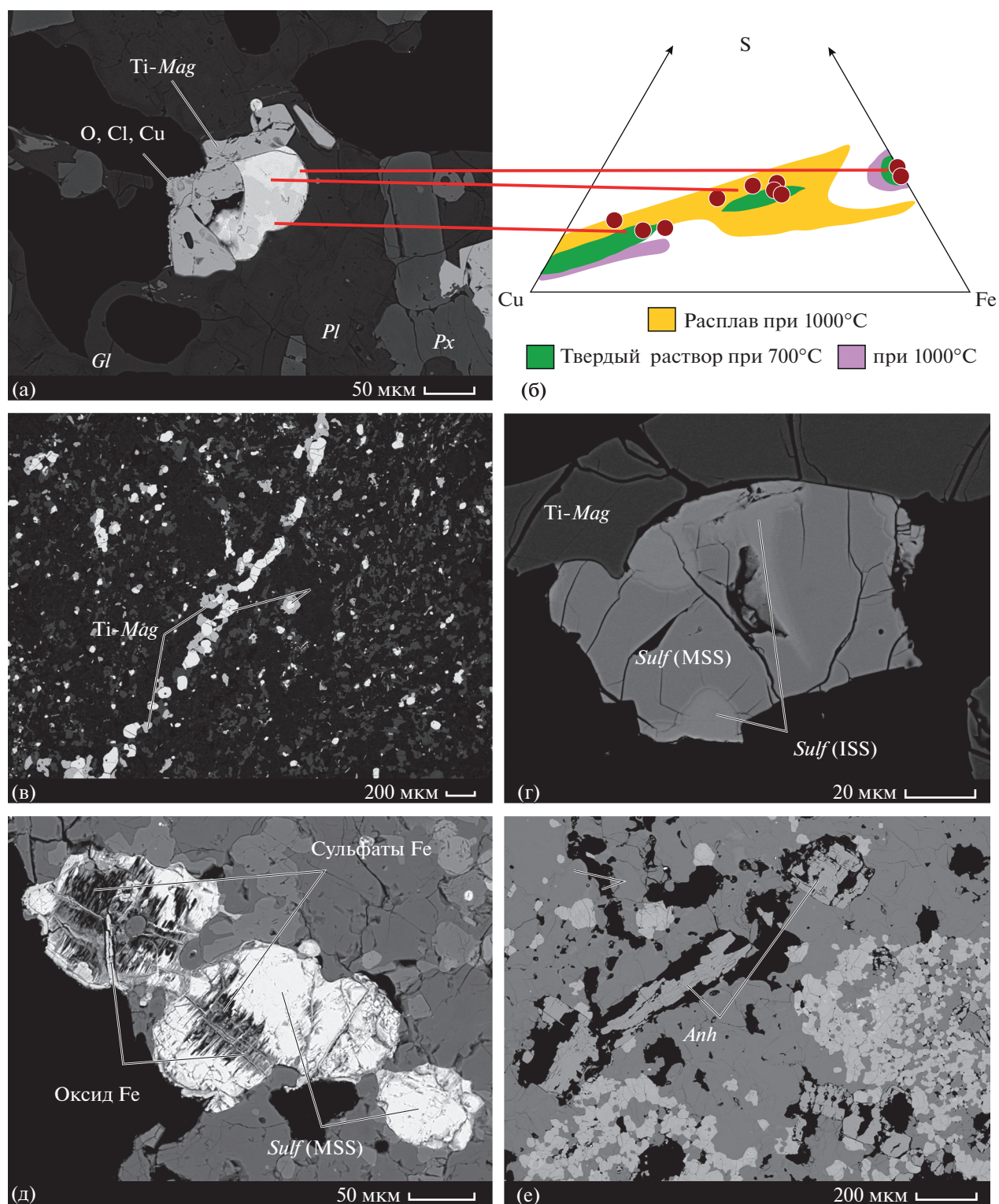


Рис. 5. Сульфиды и сульфаты в пирометаморфизованных ксенолитах, BSE-изображения. (а) обр. SK09/4b, неоднородная сульфидная глобула на контакте с магнетитом и состав слагающих ее фаз (б); (v) сульфид-магнетитовый прожилок, обр. SK2109I; (r) неоднородное сульфидное обособление в сростании с магнетитом, обр. SK2109i; (д) замещение сульфида сульфатами и гидроксидами железа, обр. VK12/12; (е) ангидрит, обр. SK2109k.

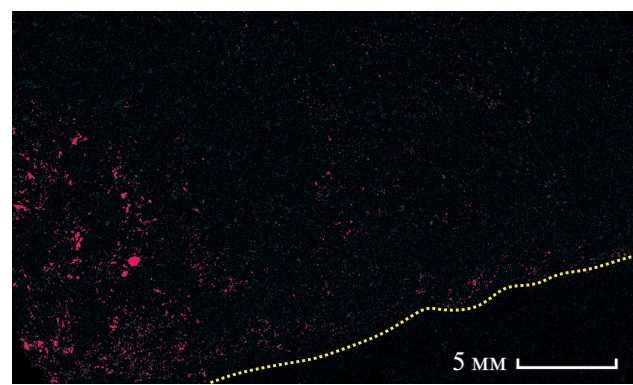


Рис. 6. Карта распределения меди в обр. SK2109i. Желтая точечная линия маркирует границу ксенолита (сверху) и вмещающего андезибазальта.

и 55 ат. % Cu, например). Все фазы содержат кислород: 2 ат. % в случае включений в пироксенах и 10 ат. % – в магнетите со следами распада твердого раствора.

Сульфаты (ангидрит, CaSO_4 , рис. 5е) в виде отдельных кристаллов длиной 0.5–1 мм в поровом пространстве представлены в обр. SK2109k. В образцах VK12/12, VK12/22f по сульфидам железа вместе с оксидами Fe формируются агрегаты суб-

микронных сульфатных образований железа (рис. 5д).

Петрохимия

Исходя из геолого-географического расположения влк. Безымянный и общих петрографических наблюдений, более подробно обсуждаемых в разделе “Типы протолитов вулканических пород”, мы рассматриваем составы ксенолитов (рис. 7, 8, табл. 7) в сравнении с эруптивными продуктами вулканов Камень, Безымянный, платобазальтами основания КГВ и описанными ранее неизмененными ксенолитами высоко-К трахиандезибазальтов из литературных источников.

Важно помнить, что частичное плавление основных пород приводит к формированию расплава, который, при достижении некоторого критического количества (7%, Palin et al., 2016) эффективно удаляется из метаморфизируемого субстрата – в крупных метаморфических толщах это приводит к формированию лейкосом и обедненных кремнием и щелочными элементами меланосом. При частичном плавлении ксенолитов выжимки кислого расплава эффективно перемешиваются с окружающей, более основной магмой, а мы лишь наблюдаем последствия – уменьшение содержания кремнезема и щелочей в ксенолитах относительно их протолитов (Grapes, 2011; Palin et al., 2016). В условиях приповерхностного очага и подво-

Таблица 7. Валовый состав отдельных образцов пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитов

Компоненты	VK12/12	VK12/16	VK12/17	VK12/22f	SK09/4b	SK09/4d	VK18/4b	SK2107c	SK2109g	SK2109i	SK2109k
SiO ₂	49.03	49.77	55.00	52.68	52.40	50.70	56.99	48.51	52.07	47.49	46.68
TiO ₂	1.20	0.97	0.80	1.31	0.87	0.84	1.15	1.48	0.86	0.99	0.85
Al ₂ O ₃	16.96	16.69	16.72	17.92	13.08	13.88	16.08	18.81	12.87	6.52	14.56
FeO	11.65	12.42	8.12	11.61	9.91	10.58	9.04	12.39	8.37	17.07	9.78
MnO	0.18	0.24	0.13	0.19	0.25	0.23	0.23	0.38	0.19	0.29	0.16
MgO	4.43	4.61	4.25	3.29	9.32	8.77	4.06	4.89	12.22	11.44	5.92
CaO	12.80	10.64	10.00	8.18	11.11	12.27	11.12	9.07	11.05	15.03	20.86
Na ₂ O	3.23	3.23	3.94	3.74	2.39	2.13	1.06	3.50	2.06	0.88	0.88
K ₂ O	0.30	0.31	0.85	0.59	0.41	0.42	0.13	0.36	0.20	0.19	0.11
P ₂ O ₅	0.22	1.14	0.19	0.50	0.26	0.18	0.13	0.60	0.11	0.10	0.21
S	0.20	0.89	0.01	2.41	0.05	<0.01	0.36	0.02	<0.01	0.02	1.31
XRF, ppm											
V	379	283	168	161	254	245	275	200	207	672	273
Cr	34	17	81	21	229	264	29	27	694	54	173
Co	27	40	36	24	33	36	26	25	45	66	33
Ni	16	22	22	14	51	61	12	10	213	76	48
Cu	202	628	84	1534	130	55	50	15	41	120	201
Zn	111	124	87	115	100	91	109	163	98	103	78
Rb	10	9	17	15	12	12	8	9	7	9	8
Sr	121	513	355	666	222	281	341	605	247	112	125
Y	22	42	21	45	22	20	21	60	20	10	18
Zr	64	70	82	126	49	50	86	149	70	30	54
Ba	134	532	382	822	201	219	20	382	155	124	74

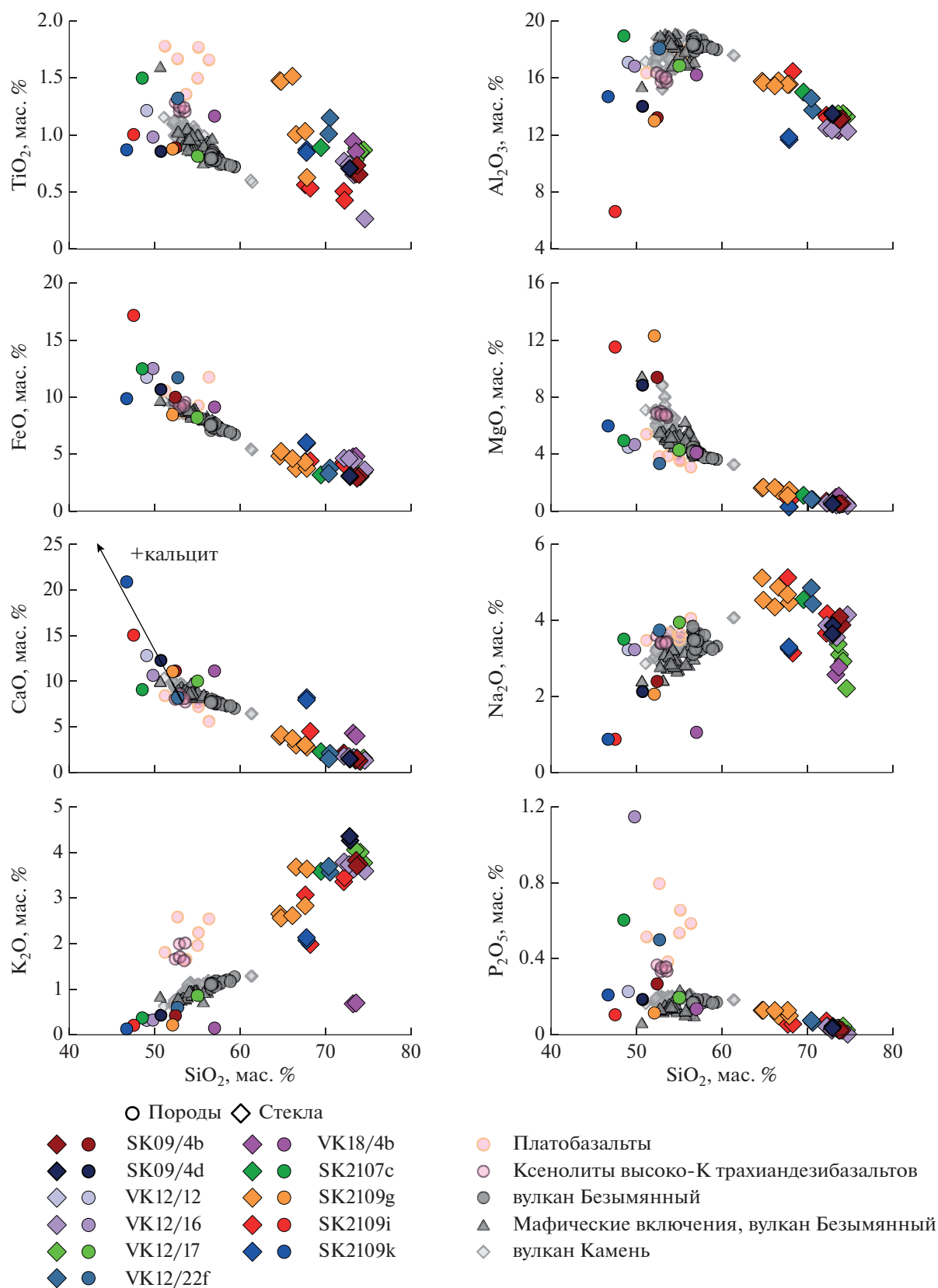


Рис. 7. Валовый состав и состав стекол пирометаморфизованных ксенолитов. Здесь и на рис. 9 составы свежих вулканических пород приведены согласно работам (Churikova et al., 2001, 2013; Turner et al., 2013; Давыдова и др., 2017; Davydova et al., 2022).

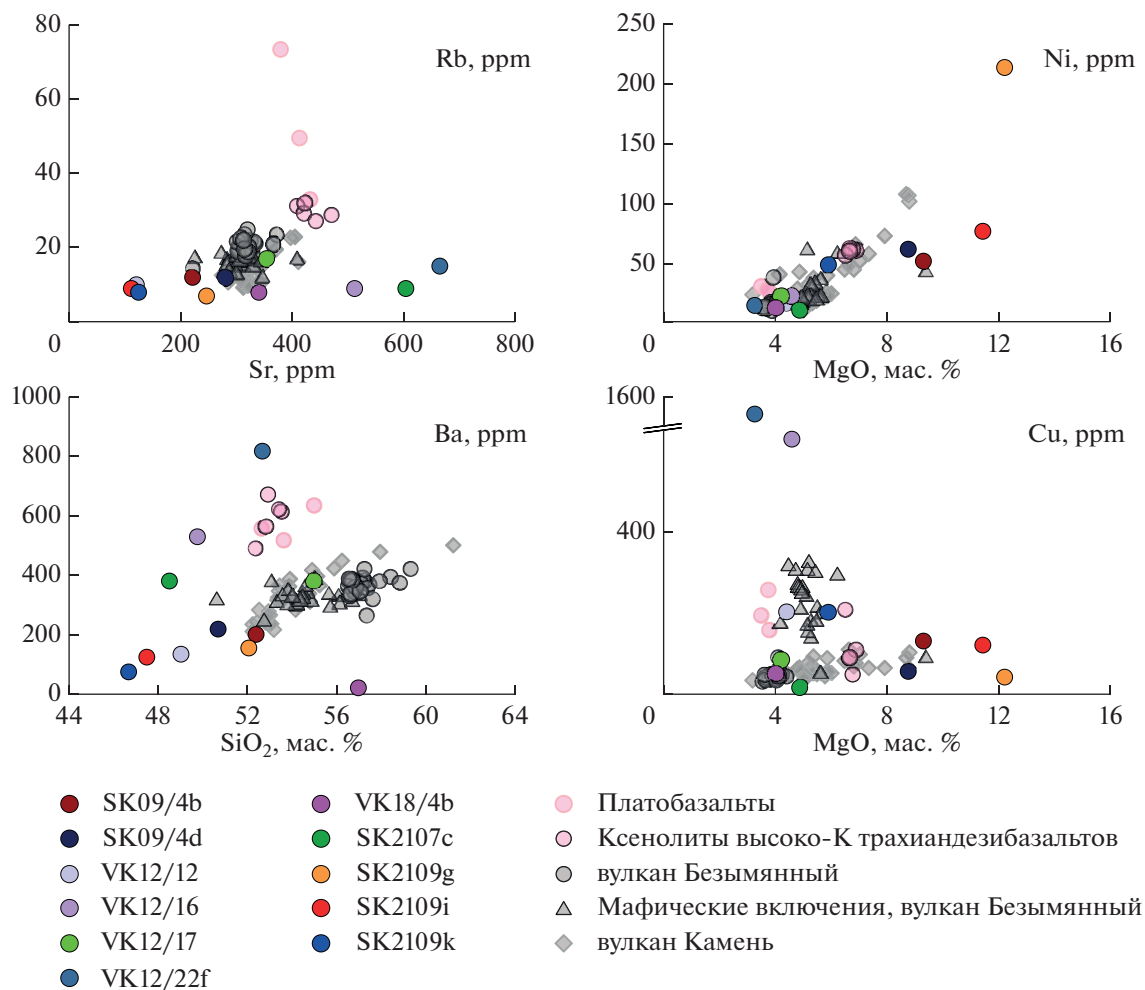


Рис. 8. Содержание микроэлементов в пирометаморфизованных ксенолитах.

дящего канала влк. Безымянный калий, в отличие от натрия, характеризуется некогерентным поведением (Shcherbakov et al., 2011; Давыдова и др., 2017а; Davydova et al., 2022) и при плавлении/перекристаллизации богатых им фаз (например, калиевого полевого шпата или биотита, встречающихся в ксенолитах высоко-К трахиандезибазальтов, Давыдова и др., 2018а) будет перераспределяться в расплав. Таким образом, калий будет максимально эффективно удаляться из рассматриваемых ксенолитов, поэтому опираться на его содержание при выявлении протолита некорректно.

Состав обр. VK12/17 с небольшим количеством минералов из микрогранобластовой ассоциации аналогичен ранее описанным мафическим включениям влк. Безымянный и андезибазальтам влк. Камень. Слабо перекристаллизованные ксенолиты (обр. SK09/4b, SK09/4d) по химическому составу отвечают наиболее основным составам пород рассматриваемого разреза как по содержанию макро-, так и микроэлементов (51–52 мас. % SiO_2 , 9 мас. % MgO). Состав ксенолита, обр. VK12/22f, в целом ложится в поле составов плато-базальтов

основания КГВ практически на всех диаграммах, кроме SiO_2 – K_2O (0.6 мас. % vs > 1.5 мас. %), SiO_2 – Rb (10 ppm vs > 25 ppm).

Обр. SK2109k, из плато-базальтов основания КГВ, с нетипичным *Grt-Hd-An* составом микрогранобластовой ассоциации, по содержанию MgO , FeO соответствует составам ксенолитов высоко-К трахиандезибазальтов, но значительно обогащен кальцием (> 20 мас. % CaO) и обеднен щелочными элементами (K, Na, Rb).

Остальные изученные образцы демонстрируют широкие вариации валового химического состава. Единственная общая закономерность – все они смещены относительно составов свежих вулканических пород района в низко-К область (0.1–0.4 мас. % K_2O) и практически все (за исключением кварцсодержащего обр. VK18/4b) – в низко-Si (45–53 мас. % SiO_2).

Кварцсодержащий обр. VK18/4b по содержанию MgO и SiO_2 отвечает современным вулканитам влк. Безымянный, но сильно обеднен относительно них щелочными элементами и обогащен CaO . Ме-

нее ярко выражено обеднение Al_2O_3 и обогащение TiO_2 и FeO .

Образцы с микрогранобластовым и прожилковым парагенезисами (обр. VK12/12, VK12/16) незначительно обогащены CaO и FeO относительно вулканогенных пород района, схожие закономерности типичны для обр. SK2109с.

Содержание меди в ксенолитах коррелирует с содержанием сульфидной минерализации: 15–85 ppm в ксенолитах без новообразованных сульфидов, 120–1500 ppm в образцах с сульфидной минерализацией. Исключение составляет обр. SK2109k, практически не содержащий сульфидов (единичные магматические сульфиды в реликтах вкрапленников), с крупными кристаллами ангидрита в порах – в нем содержится порядка 200 ppm Cu.

Содержание серы (от значений ниже порога ее обнаружения, 0.01 мас. %) до 2.5 мас. % также коррелирует с наличием или отсутствием новообразованных сульфидов и сульфатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температура кристаллизации микрогранобластового парагенезиса

В этом разделе приведем данные о параметрах формирования новообразованных минералов; условия кристаллизации пород-протолитов рассматривались ранее: для вулканических пород влк. Безымянный и влк. Пра-Безымянный в (Shcherbakov et al., 2011; Turner et al., 2013; Almeev et al., 2013; Давыдова и др., 2017; Davydova et al., 2022), для ксенолитов платобазальтов в (Давыдова и др., 2018a).

Ильменит-магнетитовый геотермометр и оксифугометр. Ильменит и магнетит присутствуют в части ксенолитов в виде сростков – расчет температуры их кристаллизации с помощью программы ILMAT (Lepage, 2003; Anderson, Lindsley, 1985) показывает значения в узком диапазоне 930–950°C (Suppl. 1, ESM_1.xlsx). Для ксенолитов, где рудные минералы несут следы распада твердого раствора, расчетная температура, определенная для пар ильменит–магнетит, систематически ниже 810–880°C. Фугитивность кислорода колеблется в пределах $\text{NNO}-\text{NNO}+0.7$.

Двупироксеновый геотермометр. Наличие стеклов, как свидетельство существования расплава, в большей части образцов делает корректным использование геотермометров, откалиброванных для вулканических систем. Оценка температуры с помощью уравнения 36 из (Putirka, 2008) проводилась при 1 кбар, что приблизительно отвечает глубине приповерхностного очага влк. Безымянный, согласно, например (Koulakov et al., 2021; Davydova et al., 2022). При повышении давления до 3 кбар расчетная температура изменяется максимум на 10°C. Прошедшие тест на равновесие

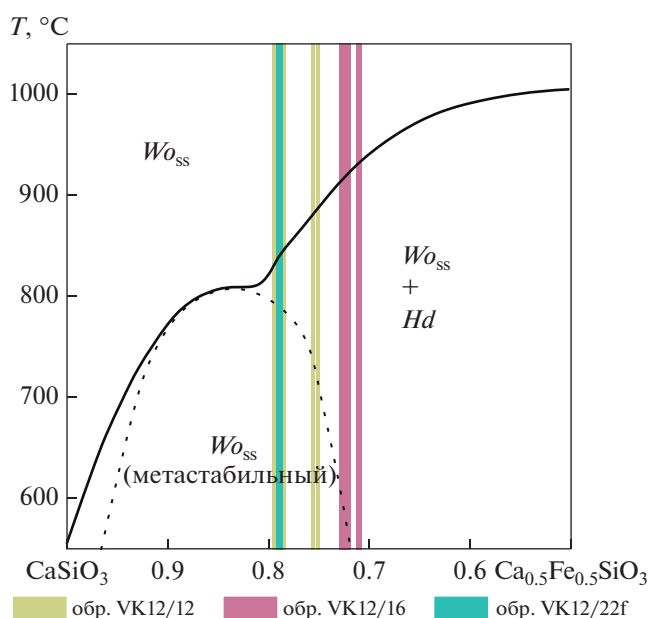
$$(K_D(\text{Fe}-\text{Mg})_{\text{Cpx-Opx}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}} / X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}}) / (X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} / X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}})) =$$


Рис. 9. Положение составов Fe-волластонита из пирометаморфизованных ксенолитов на диаграмме состав–температура для ряда волластонит–геденбергит. Поля приведены согласно (Rustein, 1971).

$= 1.09 \pm 0.14$, Putirka et al., 2008) пары зафиксированы всего в нескольких образцах: 960°C (VK12/16); 950–960°C (SK2109g) и 990°C (SK2109h). При этом во всех этих образцах пары ильменит–магнетит отсутствовали.

Гранат-клинопироксеновый термометр (Nakamura, 2009) применяли только к обр. SK2109k (единственному, содержащему включения граната в клинопироксене), полученная оценка последнего равновесия пары гранат–клинопироксен соответствует 850°C.

Аномально железистый волластонит (16.5 мас. % FeO), сохраняющийся в Fe-Wo-Hd прожилках, также может быть использован для минимальной оценки температуры. Согласно данным по исследованию фазовых равновесий в системе $\text{CaSiO}_3\text{--CaFeSi}_2\text{O}_6$ (рис. 9; Rutstein, 1971; Shimazaki, Yamanaka, 1973; Ganino et al., 2019; Seryotkin et al., 2012), кристаллизация Fe-волластонита происходила при температуре не ниже 920°C в ксенолите, обр. VK12/16, и 800–850°C в образцах VK12/12 и VK12/22f (рис. 9).

В целом наличие стекла (расплава) в большинстве перекристаллизованных образцов (рис. 4а, 4б) и данные геотермометрии однозначно свидетельствуют о том, что максимальная достигаемая в ксенолитах температура стремится к температуре окружающей магмы, что маркирует переход от роговиковой фации к пирометаморфической (Grapes, 2011). Поэтому здесь и далее мы используем термин “пирометаморфизованные ксенолиты” для обозначения ксенолитов с микрогранобластовыми минеральными агрегатами и стеклом, чтобы под-

черкнуть разницу между ними и неизмененными ксенолитами вулканических пород, ранее нами описанными на влк. Безымянный (Давыдова и др., 2018).

Влияние магмы на захваченные ксенолиты

В ходе экспериментальных работ по плавлению основных пород нормальной щелочности и амфиболитов (например, Beard, Lofgren, 1991; Melekhova et al., 2022) было показано, что при содержании воды ниже насыщения расплава при 1–6.9 кбар формируется *Px-Pl-Mag* рстит и расплав, аналогичный расплавам исходных вулканических пород. При плавлении под P_{H_2O} формируется нетипичный для исходных пород — высоко-Al, низко-Fe — расплав, состав минералов также меняется, например состав плагиоклаза смещается в сторону чистого анортита.

Новообразованные минералы из большинства ксенолитов без прожилковых парагенезисов имеют схожие составы как между собой, так и в сравнении с минералами современных андезибазальтов (см. рис. 2д). На основании оценок геотермометрии, петрографических признаков и экспериментальных данных (Beard, Lofgren, 1991) мы считаем, что они формируются в результате пирометаморфизма — термального метаморфизма при магматических температурах (980°C) и $P_{H_2O} < P_{общ}$. Подобные условия полностью соответствуют условиям, ранее определенным для приповерхностного очага влк. Безымянный (Shcherbakov et al., 2011; Davydova et al., 2022).

Отдельные ксенолиты (обр. VK18/4b, SK2109b) резко отличаются по составу плагиоклаза (An_{90} вместо типичных An_{40-80}); подобные отличия могут возникать за счет перекристаллизации в водонасыщенных условиях, формирующихся в верхней части приповерхностного очага вулкана в период между извержениями (Davydova et al., 2022) или за счет проработки гидротермальным флюидом. Воздействие высоко-Si флюида на породы, расположенные в верхней части приповерхностного очага или в магматическом канале, также объясняет формирование кварца в обр. VK18/4b. Возникновение кварца вместо встречающихся в отдельных малоглубинных (5–15 МПа) породах влк. Безымянный кристобалита и тридимита (Davydova et al., 2022; Martel et al., 2021), вероятно, обусловлено более глубинными условиями, которых отвечают полю стабильности кварца (>25 МПа, Martel et al., 2021).

Строение верхней части земной коры под вулканом Безымянный

Смена характера магматизма в центральной части современной Ключевской группы — от масштабных излияний высоко-К магм, сформировавших вулканическое плато в основании КГВ, к формированию отдельных стратовулканов с уме-

ренно-К составами магм неоднократно отмечена в литературе (например, Иванов и др., 2001; Churikova et al., 2013, 2015). Характер эруптивной деятельности и состав магмы отражаются в петрографических чертах пород, в том числе в их структурах, зачастую частично сохраняющихся при частичной перекристаллизации, и составах минералов. На основании петрографических признаков мы выделяем две группы протолитов ксенолитов: соответствующие платобазальтам основания Ключевской группы вулканов и соответствующие дацитам, андезитам и андезибазальтам вулканов Камень и Безымянный (рассматривается вместе с влк. Пра-Безымянный). Таким образом, ксенолиты вулканогенных пород захватываются в ходе пересечения магматической системой следующих комплексов (рис. 10): платобазальты (трахибазальты и трахиандезибазальты, с высоко-К спецификой), которые перекрываются склоном влк. Камень (умеренно-К базальты и андезибазальты) и, собственно, постройкой вулканов Безымянный и Пра-Безымянный (0–1.5 км ниже вершины, умеренно-К дациты-андезибазальты).

При метаморфизме основных пород в низкобарных условиях (первые кбар) формируются сходные роговиковые гранобластовые структуры и ограниченный набор минералов — пироксены, плагиоклаз, оливин, шпинелиды (Graves, 2011), что затрудняет выявление глубины захвата ксенолитов магмой. Состав минералов микрогранобластового парагенезиса для ксенолитов без следов допирометаморфических гидротермальных изменений попадает в узкие рамки, соответствующие составам магматических минералов (рис. 2д), что косвенно свидетельствует о близких условиях перекристаллизации и позволяет нам предполагать, что большинство ксенолитов захвачено и пирометаморфизовано в условиях приповерхностного очага влк. Безымянный — около 1 кбар (Shcherbakov et al., 2011; Давыдова и др., 2017; Koulakov et al., 2017, 2021; Green et al., 2020; Davydova et al., 2022).

Также в процессе извержения влк. Безымянный на поверхность выносятся метабазиты (амфиболиты, Малышев, 2000), двупироксен-плагиоклазовые сланцы и роговики), разнообразие габброиды и перидотиты. Типичных для влк. Ключевской ксенолитов осадочных пород (Пийп, 1956) на влк. Безымянный не обнаружено ни в ходе многолетних полевых работ авторов, ни в ходе предыдущих исследований (например, Иванов, 1976; Малышев, 2000).

Гидротермальные изменения пород-протолитов (допирометаморфические)

Часть ксенолитов платобазальтов характеризуется наличием большого количества сульфидов и следами допирометаморфических гидротермальных преобразований, в том числе прожилками, перекристаллизованными в Fe-волластонит-геденбергиновые агрегаты, которые обсудим ниже. В ксено-

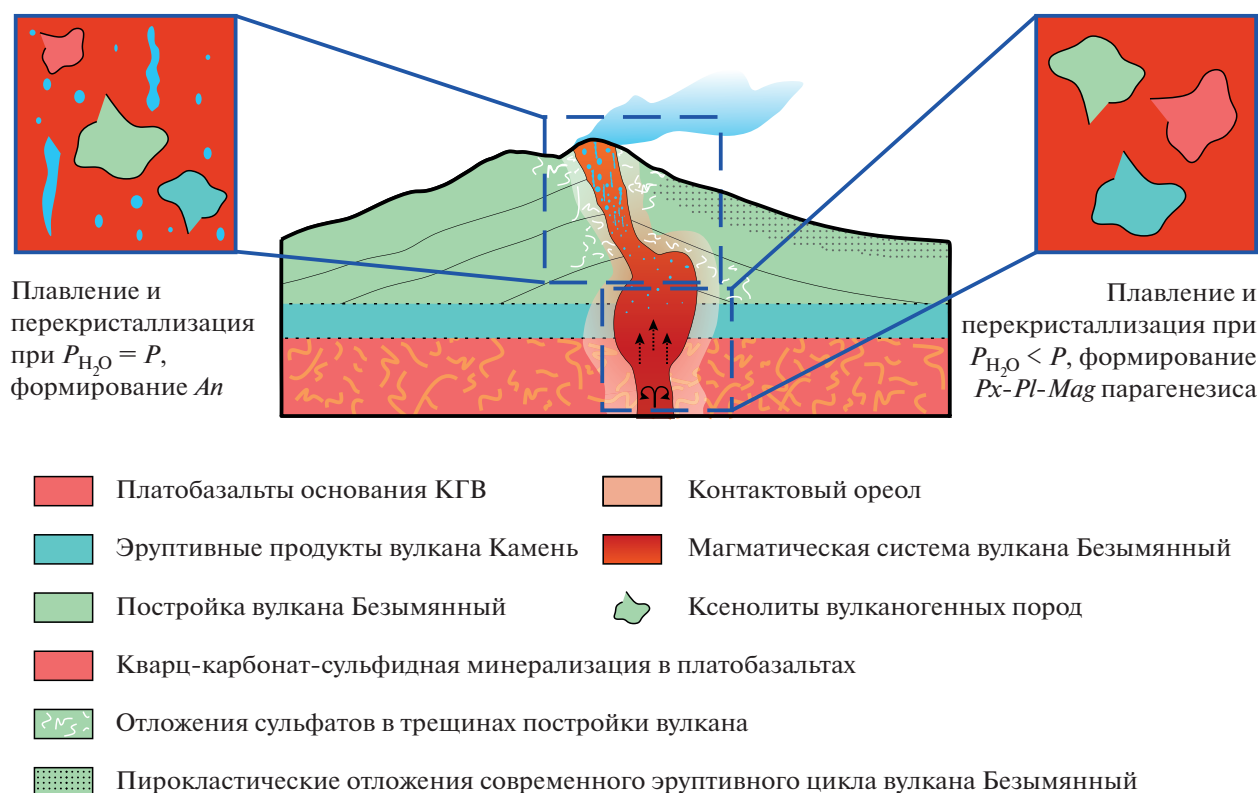


Рис. 10. Схематическое строение верхней коры под вулканом Безымянный.

литах, сформировавшихся при перекристаллизации пород вулканов Камень и Безымянный подобных Fe-*Wo-Hd* агрегатов или нетипичных для средних магматических пород составов минералов не отмечается, однако в части из них присутствует обильная сульфидная минерализация и сульфид-магнетитовые прожилки.

Платобазальты: кварц-карбонат-сульфидная минерализация

Fe-волластонит-геденбергитовые прожилки и гнезда

Большая часть реликтов допирометаморфических пород в ксенолитах представлена вулканогенными парагенезисами, однако отдельные ксенолиты (обр. VK12/12, VK12/16, VK12/22f, SK21091) также содержат не полностью перекристаллизованные прожилки и гнезда минералов сходной морфологии и состава. Под воздействием магматических температур они перекристаллизованы в агрегаты из Fe-волластонита и геденбергита, с включениями кварца и сульфидных минералов. В отдельных образцах подобные агрегаты содержат магнетит, в других — титанит.

Известно, что при температуре выше 650°C и при 1 кбар (~800°C при 3 кбар) происходит реакция кальцит (CaCO₃) + кварц (SiO₂) → волластонит (CaSiO₃) + CO₂ (Harker, Tuttle, 1956; Tanner et al.,

1985). При наличии в исходной ассоциации железа, магния, алюминия возможно также формирование других пироксенов и пироксеноидов или обогащение волластонита железом (например, Pure et al., 2021).

Незначительная мощность реликтов Fe-Wo-Hd прожилков (до 1 мм) в пирометаморфизованных ксенолитах позволяет предполагать вовлеченность в реакцию вещества окружающих прожилков вулканических пород, включающих в себя силикаты, рудные минералы (Fe-Ti оксиды – титаномагнетит, реже ильменит) и вулканическое стекло (4–5 мас. % FeO). Кроме того, в отдельных образцах (например, VK12/12) с прожилками фиксируются окисленные сульфиды железа. Все указанные фазы могут служить источником дополнительных элементов – Fe, Mg, Ti.

ны (в среднем выше $Mg\# 70$), что обеспечивает формирование диопсида в краевых частях прожилков и минералов промежуточного состава (рис. 3д).

Таким образом, мы считаем, что Fe-волластонит-геденбергитовые прожилки и гнезда сформировались в результате перекристаллизации допирометаморфических кварц-карбонат-сульфидных гидротермальных образований под воздействием магматических температур (в ходе пирометаморфизма после захвата ксенолитов магмой).

Анортит-геденбергитовая ассоциация с включениями граната

Помимо ксенолитов с реликтами прожилков, выраженных морфологически и по составу минералов, среди ксенолитов влк. Безымянный также присутствуют породы без реликтов прожилков, однако явно отличающиеся по составу новообразованных минералов от ксенолитов, протолиты которых не подверглись допирометаморфическому гидротермальному воздействию (обр. SK2109k).

В обр. SK2109k новообразованные пироксены заметно обогащены геденбергитовым миналом и близки по составу пироксенам из перекристаллизованных прожилков (рис. 3д), включения граната в новообразованном клинопироксене и пойкилитовые структуры магнетита также нетипичны для ксенолитов без следов гидротермальных изменений. Анализ привноса-выноса вещества (изоконный анализ, *isocore analyses*, например, Grant, 2005; Pure et al., 2021) с помощью линий неизменной химической массы согласно программы EASYGRESGRANT (López-Moro, 2012) показывает значительное (более 150 от. %) обогащение ксенолита кальцием и обеднение щелочными элементами (на 70–90 от. %) по сравнению с высоко-К трахиандезибазальтами или платобазальтами основания КГВ. Состав ксенолита при этом ложится на линию смешения между составами неизменных и непирометаморфизованных ксенолитов высоко-К трахиандезибазальтов и чистого кальцита (рис. 7, диаграмма CaO vs SiO_2). Мы предполагаем, что часть платобазальтов подверглась карбонатизации, а их дальнейшее захоронение под постройками вулканов Камень и Безымянный и, соответственно, нахождение в стенках горячей, активно дегазирующей магматической системы запустило одну из типичных “скарновых” реакций, приводящих к формированию граната. Например, (Taylor, Liou, 1978): кальцит ($CaCO_3$) + магнетит (Fe_3O_4) + $O_2 \rightarrow$ андрадит ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$). Возможны более сложные схемы, включающие предварительное образование волластонитовой ассоциации по описанной выше для перекристаллизованных прожилков схеме, также приводящее к дальнейшему формированию граната при более высокотемпературных условиях (2 кбар, 600–860°C, Moecher, Chou, 1990; Dachs, Geiger, 2019): волластонит ($CaSiO_3$) + магне-

тит (Fe_3O_4) + $O_2 \rightarrow$ андрадит ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$). Наличие в данном образце ангидрита допускает течение окислительной реакции. Аномальное содержание железа в волластоните будет влиять на P - T условия протекания данной реакции, однако не повлияет значительно на типы участвующих в реакции фаз.

При нагреве до температуры окружающей магмы и/или уменьшении давления гранатосодержащий парагенезис сменяется клинопироксен-плагноклаз-титанитовым.

Породы вулканов Камень и Безымянный: обильная низко-Cu сульфидная минерализация

Ксенолиты перекристаллизованных пород вулканов Безымянный и Камень не содержат признаков кварц-карбонатных изменений, но в отдельных случаях обладают разнообразной сульфидной минерализацией (например, обр. VK18/4b). В протолитах таких ксенолитов сульфиды представлены единичными включениями в минералах, а валовое содержание Cu в них обычно не превышает 50–70 ppm (Давыдова и др., 2017). Следовательно, обогащение сульфидами произошло после формирования вулканической породы-протолита — до или в процессе пирометаморфизма. Наличие включений сульфидов в пирометаморфических минералах, границы совместного роста между пирометаморфическими минералами и сульфидами свидетельствуют о том, что формирование сульфидной фазы произошло до пирометаморфизма.

Как было показано в работе (Zelenski et al., 2015), взаимодействие газов, выделяемых при дегазации магм влк. Безымянный, с породами купола приводит к каталитическому окислению SO_2 и формированию сульфатов, в том числе в виде тонких пленок сульфатов Fe^{3+} , $Fe_2(SO_4)_3$ и Na-K-Mg-Ca-Al на стенках трещин. Вероятно, протолиты ксенолитов андезитов-андезибазальтов с обильной сульфидной минерализацией в определенный момент эволюции находились в условиях, аналогичных условиям в современном куполе влк. Безымянный (активная эмиссия серы + высокая трещиноватость пород, приводящая к эффективному вовлечению воздуха и возможности запуска окислительной реакции). В ходе эруптивной деятельности вулканов и сопутствующего роста построек они оказались погребены на значительной глубине. После попадания в горячую магму подобных ксенолитов с сульфатной минерализацией по трещинам начинается их дегидратационное плавление, сопровождающееся формированием Px - Pl - Mag рестита. Кристаллизация магнетита приводит к восстановлению сульфатной серы (например, Sun et al., 2013, 2022) и, соответственно, возможности формирования сульфидного расплава. Сульфиды в подобных ксенолитах практически не содержат меди, что косвенно подтверждает их

формирование за счет восстановления сульфатов железа.

Природа обильной высоко-Си сульфидной минерализации в пирометаморфизованных ксенолитах вулканогенных пород

Содержание Си в проанализированных образцах ксенолитов (за исключением обр. VK12/16 и VK12/22f) варьирует от 35 до 200 ppm. Большая часть из них содержит менее 130 ppm Си, что хорошо соответствует содержанию Си в неизмененных вулканических породах нормальной щелочности Камчатки в целом (см. fig. 4 в Portnyagin et al., 2015) и вулкана Безымянный в частности (Давыдова и др., 2017). Два образца ксенолита содержат около 200 ppm Си, однако один из них (обр. SK2109k) имеет петрографическое сходство с платобазальтами основания КВГ, для которых характерен диапазон содержаний от 150 до 250 ppm, а второй (обр. VK12/12) не сохранил первичного парагенезиса (Suppl. 1, ESM_1.xlsx). Таким образом, несмотря на наличие в некоторых из этих ксенолитов реликтов гидротермальной минерализации, нет оснований полагать, что медь была привнесена в эти породы извне или существенно перераспределена. Однако исключать влияние гидротермальных допирометаморфических процессов на содержание Си в изученных породах также нельзя.

Отдельный интерес вызывают образцы VK12/16 и VK12/22f, содержащие 620 и 1500 ppm Си соответственно. Данные значения существенно превышают максимально зафиксированные даже для платобазальтов (~270 ppm) (Churikova et al., 2013; Portnyagin et al., 2015). Оба образца имеют реликты гидротермальной сульфидной минерализации, предшествующей пирометаморфизму и еще одну важную особенность: аномально высокие относительно других ксенолитов содержания Ва (до 820 ppm) и S (до 2.4 мас. %). В случае высокого содержания Ва можно предположить, что его повышенная концентрация в ксенолитах является следствием высокого содержания и, возможно, перераспределения этого элемента в протолите — платобазальты основания КВГ обогащены Ва относительно пород нормальной щелочности (Portnyagin et al., 2015). Однако в случае S достичь такого уровня обогащения без ее привноса извне невозможно, так как даже экстремально богатый S примитивный расплав содержит не более 1.2 мас. % (Zelenski et al., 2022), а в закристаллизовавшейся вулканической породе сложно ожидать ее содержания более первых десятых мас. %. Наиболее простым объяснением аномальных содержаний Си, S и Ва в изученных ксенолитах является гидротермальная допирометаморфическая минерализация их протолита богатым этими элементами флюидом. Отсутствие каких-либо петрографических признаков поступления сульфидов в ксенолиты из вмещающей магмы (отложение сульфидов

в поровом пространстве, следы инфильтрационного воздействия и т.п., например, Leshner, 2017) служит косвенным доказательством того, что сульфидная фаза формируется за счет вещества протолита — содержащихся в нем ранее сульфидных или сульфатных фаз и халькофильных элементов. Нельзя с уверенностью сказать, связан этот процесс с современной магматической системой влк. Безымянный или с более ранними магматическими эпизодами КГВ.

Обмен медью в ходе взаимодействия ксенолита с магмой

Опираясь на петрографические и химические различия, мы предполагаем существование трех возможных механизмов, контролирующих концентрацию серы в протолитах и, соответственно, в пирометаморфизованных ксенолитах: первично-магматические концентрации; кварц-карбонатные изменения, сопровождаемые сульфидной минерализацией в платобазальтах; каталитическое окисление SO_2 и формирование сульфатов в процессе формирования постройки вулканов Безымянный и Пра-Безымянный.

Концентрация меди в большинстве случаев также отражает состав протолита перед захватом его магмой. Однако в нескольких образцах фиксируются признаки переноса меди в хлоридных комплексах, растворенных во флюидной фазе — наличие богатых Cl, Си-содержащих пленок на контакте минералов с поровым пространством.

Высокие коэффициенты распределения Си в системе сульфид/силикатный расплав гарантируют, что в условиях стабильности сульфидной фазы медь будет перераспределяться в сульфид (например, Lee et al., 2012). Таким образом, богатый медью флюид и/или расплав должен формироваться в условиях нестабильности сульфидной серы (например, Braschi et al., 2012; Portnyagin et al., 2015; Georgatou et al., 2022). Окислительно-восстановительные условия существования магм в приповерхностном очаге влк. Безымянный преимущественно находятся вне поля стабильности S^{2-} (Давыдова и др., 2017). Разрушение сульфидов при нахождении в окислительной обстановке приводит к эффективному перераспределению халькофильных и сидерофильных элементов в расплав или флюид (Iacono-Marziano et al., 2022). Регулярные инъекции магм глубинного происхождения, содержащих сульфидные фазы (Давыдова и др., 2017; Davydova et al., 2022), приводят к формированию обогащенных медью мафических включений в магме приповерхностного очага. Захват обогащенных медью гидротермально измененных пород из стенок магматической системы — к формированию аномально обогащенных медью ксенолитов (настоящая работа). Долгое нахождение в приповерхностном очаге приводит к дезинтеграции включений и ксенолитов, а также окислению сульфидов. Все это может приводить к значительному

накоплению халькофильных элементов, в первую очередь — меди — в приповерхностном очаге.

Форма нахождения халькофильных элементов в магмах приповерхностного очага дискуссионна. Cu и Ni имеют коэффициенты распределения водный флюид/расплав меньше единицы (например, Zelenski et al., 2021), однако добавление хлора, типичного для газов влк. Безымянный (Zelenski et al., 2015), значительно повышает растворимость меди во флюиде (Zajacz et al., 2011). Вместе с зафиксированными пленками, обогащенными Cu, Cl и O, это позволяет нам предполагать, что основной формой нахождения меди в приповерхностном очаге влк. Безымянный являются хлоридные комплексы.

Предположительно при долгом нахождении в магмах приповерхностного очага вынос кремния, щелочных элементов и дегазация, сопровождаемая потерей флюид-растворимых элементов, приводят к обеднению ксенолитов медью и обогащению некогерентными и флюид-нерастворимыми элементами, в том числе никелем и хромом. Однако при относительно коротком времени взаимодействия содержащего сульфидные фазы ксенолита с окисленной магмой, недостаточном для полного разрушения сульфидной фазы, возможно частичное перераспределение меди, растворенной во флюидной фазе во вмещающей магме, в сульфидную фазу ксенолитов.

ВЫВОДЫ

Извержения влк. Безымянный выносят на поверхность множество ксенолитов. Верхнекоровые ксенолиты представляют собой полностью или частично пирометаморфизованные эруптивные продукты вулканов Безымянный, Пра-Безымянный, Камень и платобазальты основания Ключевской группы. Изученные ксенолиты вулканитов основного и среднего состава пирометаморфизованы при условиях приповерхностного очага влк. Безымянный, что привело к образованию *Px-Pf-Mag* парагенезиса с характерными микрогранобластовыми структурами.

Часть захваченных магмой вулканических пород были преобразованы под действием гидротермальных растворов и фумарольных газов, сформировавших жилы и гнезда резко контрастного состава. По отдельным платобазальтам основания Ключевской группы развивалась кварц-карбонат-сульфидная минерализация, по отдельным породам построек вулканов Камень и Безымянный — сульфатная минерализация за счет реакции SO_2 с кислородом воздуха на стенках трещин. Перекристаллизация этих парагенезисов привела к формированию богатых сульфидными фазами ксенолитов.

Привноса серы в ксенолиты в ходе взаимодействия со вмещающей магмой не отмечается, ее содержание унаследовано от исходных пород и варьирует от низких значений (сотые доли процента и ниже) в ксенолитах с неизменными

протолитами до нескольких мас. % в ксенолитах с ранее гидротермально измененными протолитами.

Содержание халькофильных элементов в большинстве случаев также наследуется от протолита — богатые медью (до 1500 ppm) ксенолиты формируются при перекристаллизации платобазальтов с допирометаморфической гидротермальной кварц-карбонат-сульфидной минерализацией. Ксенолиты с обильной сульфидной минерализацией, бедные медью, формируются при перекристаллизации пород построек вулканов с сульфатной минерализацией, ранее образовавшейся на стенках трещин за счет контакта SO_2 с кислородом воздуха.

Благодарности. Авторы выражают благодарность М.Е. Зеленскому за организацию полевых работ в 2012 г., М.Д. Щеклеиной за помощь в проведении полевых работ в 2021 г., С.М. Толчинскому за помощь в подготовке образцов, Н.Н. Кошляковой за помощь в проведении аналитических исследований, а также В.С. Каменецкому и Э.В. Сокол за ценные замечания, которые позволили по-новому взглянуть на материал и значительно улучшить качество статьи.

Источники финансирования. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-77-00016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Давыдова В.О., Щербаков В.Д., Плечов П.Ю., Перепелов А.Б. Характеристика мафических включений в продуктах современных извержений вулкана Безымянный 2006–2012 гг. // Петрология. 2017. Т. 25. № 6. С. 609–634.
- Давыдова В.О., Плечов П.Ю., Щербаков В.Д., Перепелов А.Б. Ксенолиты высококальциевых трахиандезитобазальтов в пирокластических отложениях вулкана Безымянный (Камчатка) // Геология и геофизика. 2018а. Т. 59. № 9. С. 1357–1371.
- Давыдова В.О., Щербаков В.Д., Плечов П.Ю. Оценки времени смешения магм в системе вулкана Безымянный (Камчатка) по данным диффузионной хронометрии // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 2018б. № 4. С. 52–58.
- Иванов Б.В. Некоторые особенности вулканизма Ключевской группы вулканов в связи с ее глубинным строением // Глубинное строение, сейсмичность и современная деятельность Ключевской группы вулканов. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 52–61.
- Иванов Б.В., Попруженко С.В., Апрельков С.Е. Глубинное строение Центрально-Камчатской депрессии и структурная позиция вулканов // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. 2001. С. 45–57.
- Малышев А.И. Жизнь вулкана. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. 260 с.
- Мелекесцев И.В. Вулканизм и рельефообразование. М.: Наука, 1980. 212 с.
- Мелекесцев И.В., Волинец О.Н., Ермаков В.А. и др. Вулкан Шивелуч // Действующие вулканы Камчатки. М.: Наука, 1991. Т. 1. С. 82–97.
- Пийп Б.И. Ключевская сопка и ее извержения в 1944–1945 гг. и в прошлом // Тр. Лаборатории вулканологии. М.: Изд-во АН СССР, 1956. Вып. II. 309 с.

- Флеров Г.Б., Овсянников А.А. Вулкан Ушковский // Действующие вулканы Камчатки. М.: Наука, 1991. Т. 1. С. 156.
- Чурикова Т.Г., Гордейчик Б.Н., Иванов Б.В. Петрохимия пород вулкана Камень: сравнение с соседними вулканами Ключевской группы // Вулканология и сейсмология. 2012. № 3. С. 23–45.
- Almeev R.R., Kimura J.-I., Ariskin A.A., Ozerov A.Yu. Decoding crystal fractionation in water-rich calc-alkaline magma from Bezymianny volcano, Kamchatka, Russia, using mineral and bulk rock chemistry // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2013. V. 263. P. 141–171.
- Anderson A.T., Lindsley D.H. Model for the Ti magnetite or ilmenite geothermometers and oxygen barometers // Trans. Amer. Geophys. Union. 1985. V. 66. P. 416.
- Beard J.S., Lofgren G.E. Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3, and 6.9 kb // J. Petrol. 1991. V. 32. № 2. P. 365–401.
- Beyer C., Frost D.J., Miyajima N. Experimental calibration of a garnet–clinopyroxene geobarometer for mantle eclogites // Contrib. Mineral. Petrol. 2015. V. 169. № 2. P. 1–21.
- Braitseva O.A., Melekestsev I.V., Ponomareva V.V., Sulerzhitsky L.D. Ages of calderas, large explosive craters and active volcanoes in the Kuril-Kamchatka region, Russia // Bull. Volcanol. 1995. V. 57. № 6. P. 383–402.
- Braschi E., Francalanci L., Vougioukalakis G.E. Inverse differentiation pathway by multiple mafic magma refilling in the last magmatic activity of Nisyros Volcano, Greece // Bull. Volcanol. 2012. V. 74. № 5. P. 1083–1100.
- Calkins J.A. ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of Khapitsa plateau and Studynaya river basalts and basaltic andesites in Central Kamchatka Depression, Kamchatka, Russia // Linkages Among Tectonics, Seismicity, Magma Genesis, and Eruption in Volcanic Arcs. IV International Biennial Workshop on Subduction Processes Emphasizing the Japan–Kurile–Kamchatka–Aleutian Arcs. Petropavlovsk-Kamchatsky: IVS FEB RAS, 2004. P. 53–54.
- Churikova T.G., Gordeychik B.N., Ivanov B.V., Wörner G. Relationship between Kamen Volcano and the Klyuchevskaya group of volcanoes (Kamchatka) // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2013. V. 263. P. 3–21.
- Churikova T.G., Gordeychik B.N., Iwamori H. et al. Petrological and geochemical evolution of the Tolbachik volcanic massif, Kamchatka, Russia // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2015. V. 307. P. 156–181.
- Churikova T., Dorendorf F., Wörner G. Sources and fluids in the mantle wedge below Kamchatka, evidence from across-arc geochemical variation // J. Petrol. 2001. V. 42. № 8. P. 1567–1593.
- Dachs E., Geiger C.A. Thermodynamic behaviour of grossular–andradite, Ca₃(Al_xFe_{1-x}³⁺)₂Si₃O₁₂, garnets: a calorimetric study // Eur. J. Mineral. 2019. V. 31. № 3. P. 443–451.
- Davydova V.O., Shcherbakov V.D., Plechov P.Y., Koulakov I.Y. Petrological evidence of rapid evolution of the magma plumbing system of Bezymianny volcano in Kamchatka before the December 20th, 2017 eruption // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2022. V. 421. P. 107422.
- Ganino C., Libourel G., Bernard A. Fumarolic incrustations at Kudryavy volcano (Kamchatka) as a guideline for high-temperature (>850°C) extinct hydrothermal systems // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2019. V. 376. P. 75–85.
- Georgatou A., Chiaradia M., Klaver M. Deep to shallow sulfide saturation at Nisyros active volcano // Geochem. Geophys. Geosyst. 2022. V. 23. № 2. P. e2021GC010161.
- Graham I.J. Petrography and origin of metasedimentary xenoliths in lavas from Tongariro Volcanic Centre // N. Z. J. Geol. Geophys. 1987. V. 30. № 2. P. 139–157.
- Grant J.A. Isocon analysis: A brief review of the method and applications // Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C. 2005. V. 30. № 17–18. P. 997–1004.
- Grapes R. Pyrometamorphism. Springer Science & Business Media, 2011.
- Green R.G., Sens-Schönfelder C., Shapiro N. et al. Magmatic and sedimentary structure beneath the Klyuchevskoy volcanic group, Kamchatka, from ambient noise tomography // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2020. V. 125. № 3. P. e2019JB018900.
- Harker R.I., Tuttle O.F. Experimental data on the *P* (sub co 2)–*T* curve for the reaction; calcite-quartz (→) wollastonite-carbon dioxide // Amer. J. Sci. 1956. V. 254. № 4. P. 239–256.
- Iacono-Marziano G., Le Vaillant M., Godel B.M. et al. The critical role of magma degassing in sulphide melt mobility and metal enrichment // Nat. Commun. 2022. V. 13. № 1. P. 1–10.
- Ionov D.A., Bénard A., Plechov P.Yu., Shcherbakov V.D. Along-arc variations in lithospheric mantle compositions in Kamchatka, Russia: First trace element data on mantle xenoliths from the Klyuchevskoy Group volcanoes // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2013. V. 263. P. 122–131.
- Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis // Geostandards Newsletter. 1980. V. 4. № 1. P. 43–47.
- Koulakov I., Abkadyrov I., Al Arifi N. et al. Three different types of plumbing system beneath the neighboring active volcanoes of Tolbachik, Bezymianny, and Klyuchevskoy in Kamchatka // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2017. V. 122. № 5. P. 3852–3874.
- Koulakov I., Plechov P., Mania R. et al. Anatomy of the Bezymianny volcano merely before an explosive eruption on 20.12.2017 // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 1–12.
- Lee C.T.A., Tang M. How to make porphyry copper deposits // Earth Planet. Sci. Lett. 2020. V. 529. P. 115868.
- Lee C.T.A., Luffi P., Chin E.J. et al. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation // Science. 2012. V. 336. № 6077. P. 64–68.
- Lepage L.D. ILMAT: an Excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry // Comput. Geosci. 2003. V. 29. № 5. P. 673–678.
- Leshner C.M. Roles of xenomelts, xenoliths, xenocrysts, xenovolatiles, residues, and skarns in the genesis, transport, and localization of magmatic Fe–Ni–Cu–PGE sulfides and chromite // Ore Geol. Rev. 2017. V. 90. P. 465–484.
- López-Moro F.J. EASYGRESGRANT—A Microsoft Excel spreadsheet to quantify volume changes and to perform mass-balance modeling in metasomatic systems // Comput. Geosci. 2012. V. 39. P. 191.
- Martel C., Pichavant M., Di Carlo I. et al. Experimental constraints on the crystallization of silica phases in silicic magmas // J. Petrol. 2021. V. 62. № 1. P. egab004.
- Melekhova E., Camejo-Harry M., Blundy J. et al. Arc crust formation of Lesser Antilles revealed by crustal xenoliths from Petit St. Vincent // J. Petrol. 2022. V. 63. № 5. P. egac033.
- Moehler D.P., Chou I.M. Experimental investigation of andradite and hedenbergite equilibria employing the hydrogen sensor technique, with revised estimates of ΔG^0 (sub m, 298) for andradite and hedenbergite // Amer. Mineral. 1990. V. 75. № 11–12. P. 1327–1341.
- Nachit H., Ibhi A., Ohoud M.B. Discrimination between primary magmatic biotites, reequilibrated biotites and neo-

- formed biotites // *C. R. Geosci.* 2005. V. 337. № 16. P. 1415–1420.
- Nakamura D.* A new formulation of garnet–clinopyroxene geothermometer based on accumulation and statistical analysis of a large experimental data set // *J. Metamorph. Geol.* 2009. V. 27. № 7. P. 495–508.
- Palin R.M., White R.W., Green E.C. et al.* High-grade metamorphism and partial melting of basic and intermediate rocks // *J. Metamorph. Geol.* 2016. V. 34. № 9. P. 871–892.
- Portnyagin M., Duggen S., Hauff F. et al.* Geochemistry of the Late Holocene rocks from the Tolbachik volcanic field, Kamchatka: Quantitative modelling of subduction-related open magmatic systems // *J. Volcanol. Geothermal Res.* 2015. V. 307. P. 182–199.
- Pure L.R., Charlier B.L., Wilson C.J. et al.* Chemical and isotopic changes induced by pyrometamorphism in metasedimentary xenoliths at Tongariro volcano, New Zealand // *Lithos.* 2021. V. 400. P. 106404.
- Putirka K.D.* Thermometers and barometers for volcanic systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2008. V. 69. № 1. P. 61–120.
- Rutstein M.S.* Re-examination of the wollastonite–hedenbergite (CaSiO_3 – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) equilibria // *Amer. Mineral.* 1971. V. 56. № 11–12. P. 2040–2052.
- Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Kokh S.N.* Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context // *Lithos.* 2012. V. 134. P. 75–90.
- Shcherbakov V.D., Plechov P.Y., Izbekov P.E., Shipman J.S.* Plagioclase zoning as an indicator of magma processes at Bezymianny Volcano, Kamchatka // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2011. V. 162. P. 83–99.
- Shimazaki H., Yamanaka T.* Iron–wollastonite from skarns and its stability relation in the CaSiO_3 – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ join // *Geochem. J.* 1973. V. 7. № 2. P. 67–79.
- Sillitoe R.H.* Porphyry copper systems // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 1. P. 3–41.
- Sun W., Liang H.Y., Ling M.X. et al.* The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2013. V. 103. P. 263–275.
- Sun W., Shang X.* In situ experiments reveal mineralization details of porphyry copper deposits // *J. Oceanol. Limnol.* 2022. V. 40. № 1. P. 110–112.
- Tanner S.B., Kerrick D.M., Lasaga A.C.* Experimental kinetic study of the reaction; calcite + quartz $\leftrightarrow$ wollastonite + carbon dioxide, from 1 to 3 kilobars and 500 degrees to 850 degrees C // *Amer. J. Sci.* 1985. V. 285. № 7. P. 577–620.
- Taylor B.E., Liou J.G.* The low-temperature stability of andradite in COH fluids // *Amer. Mineral.* 1978. V. 63. № 3–4. P. 378–393.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* The geochemical evolution of the continental crust // *Rev. Geophys.* 1995. V. 33. № 2. P. 241–265.
- Turner S.J., Izbekov P.E., Langmuir C.* The magma plumbing system of Bezymianny Volcano: Insights from a 54 year time series of trace element whole-rock geochemistry and amphibole compositions // *J. Volcanol. Geothermal Res.* 2013. V. 263. P. 108–121.
- Warr L.N.* IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineral. Mag.* 2021. V. 85. № 3. P. 291–320.
- Zajacz Z., Seo J. H., Candela P.A. et al.* The solubility of copper in high-temperature magmatic vapors: a quest for the significance of various chloride and sulfide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. № 10. P. 2811–2827.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Nekrylov N., Kontonikas-Charos A.* High sulfur in primitive arc magmas, its origin and implications // *Minerals.* 2022. V. 12. № 1. P. 37.
- Zelenski M., Taran Y., Galle B.* High emission rate of sulfuric acid from Bezymianny volcano, Kamchatka // *Geophys. Res. Lett.* 2015. V. 42. № 17. P. 7005–7013.
- Zelenski M., Simakin A., Taran Y. et al.* Partitioning of elements between high-temperature, low-density aqueous fluid and silicate melt as derived from volcanic gas geochemistry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2021. V. 295. P. 112–134.

Sulfide Mineralization in Pyrometamorphosed Upper Crustal Xenoliths, Bezymianny Volcano, Kamchatka

V. O. Davydova¹, V. D. Shcherbakov¹, N. A. Nekrylov²,
P. Yu. Plechov^{1,2}, and V. O. Yapaskurt¹

¹ *Lomonosov Moscow State University, Geological Departments, Moscow, Russia*

² *Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia*

Bezymianny volcano supply on the surface numerous xenoliths, revealing the composition of the crust containing the magmatic system and the processes occurring within it. In this study, we present data on the xenoliths from the upper crust that were partially melted and recrystallized (pyrometamorphosed) in the shallow chamber of Bezymianny volcano. Some xenoliths contain relics of primary igneous associations, and some contain relics of prepyrometamorphic hydrothermally alteration. Thus, protoliths of pyrometamorphosed rocks could be reconstructed, and hydrothermal processes could be determined for rocks previously altered with fluids. The most common xenoliths are moderate-K andesites, basaltic andesites, and basalts from Kamen and Bezymianny volcanoes. During pyrometamorphism, a new microgranoblastic paragenesis forms, consisting of homogenous pyroxenes, plagioclase, and Fe-Ti oxides, sometimes surrounded by glass. Xenoliths of plateau basalts from the Klyuchevskaya group of volcanoes (high-K trachyandesitic basalts) are less common. Some of plateau basalt xenoliths contain trace of quartz–carbonate–sulfide mineralization, which was formed before the capture of xenoliths and their pyrometamorphism. A hydrothermally altered rock was melted and recrystallized after xenoliths were captured by magma, resulting in a Fe–wollastonite–hedenbergite association (sometimes with garnet), which is not typical for Bezymianny. The copper content of these xenoliths is anomalously high (up to 1500 ppm).

Keywords: Bezymianny volcano, crust xenoliths, pyrometamorphism, sulfides, copper