

УДК 552.11:549.01+549.7

ПЕТРО-МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕПЛОВ ВЕРШИННЫХ ИЗВЕРЖЕНИЙ ВУЛКАНА КЛЮЧЕВСКОЙ 2020–2021 гг., ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ПОБОЧНОМУ ИЗВЕРЖЕНИЮ ПРОРЫВА ГОРШКОВА

© 2022 г. В. И. Силаев^{1, *}, Г. А. Карпов^{2, **}, Л. П. Аникин², В. Н. Филиппов¹, И. В. Смолева¹,
Б. А. Макеев¹, С. Н. Шанина¹, Л. П. Вергасова², Д. В. Киселёва^{3, ***}, Н. Г. Солошенко³,
Н. В. Чередниченко³, А. Ф. Хазов¹, К. В. Тарасов²

¹Институт геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

³Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 520016 Россия

*e-mail: silaev@geo.komisc.ru

**e-mail: karpovga@kscnet.ru

***e-mail: podarenka@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2021 г.

После доработки 09.08.2021 г.

Принята к публикации 24.12.2021 г.

В результате комплексных петро-минералого-геохимических исследований вулканического материала из трех хронологически дискретных, но последовательных пепловых выбросов в период с 30.11.2020 по 18.01.2021 гг. были проанализированы гранулометрическая неоднородность, химический и минерально-фазовый состав, содержание микроэлементов, изотопия Sr, Nd и углерода, состав неорганических и органических литогенных газов. Впервые в составе вулканических пеплов были обнаружены эсколаит, мантийные шпинелиды магнетит-магнезиоферритового состава, гибридные соединения Са–Zn-карбонатов с формиадом титана, поликомпонентные металлоорганические соединения. В результате получены доказательства мантийно-астеносферного происхождения вещества исследованных пеплов и выявлена ранее неизвестная закономерность сопряженной временной упорядоченности изменения многих свойств материала эксплозий, вероятно, отражающая эволюцию расплава в мантийном магматическом очаге.

Ключевые слова: вулкан Ключевской, пепловые выбросы, химический и минерально-фазовый состав, литогенные газы, хронологически упорядоченная последовательность изменения свойств, индикаторы мантийного происхождения вещества

DOI: 10.31857/S0203030622020055

ВВЕДЕНИЕ

Участившиеся в конце XX и начале XXI века эксплозивные и эксплозивно-эффузивные извержения Ключевского вулкана [Озеров и др., 2020] указывают на рост активности вулканической деятельности в северном секторе Восточного вулканического пояса Камчатки. Необходимость тщательных минералого-геохимических исследований активности Ключевской группы вулканов обусловлена не только потребностью ее экологического мониторинга, но и особой природой вулканизма в этом секторе, для которого геофизиками уже давно установлены признаки мантийного происхождения вещества [Пийп, 1956; Горшков, 1956]. По современным данным магматический очаг под этой группой вулканов

длительное время располагается в астеносфере, локализуясь в узком мантийном диапире [Гонтовая и др., 2010, 2017]. Именно этим геологическим обстоятельством и можно объяснить длительно сохраняющееся однообразие состава эксплозивно-эффузивных продуктов вулканизма [Хубуная, Соболев, 1998; Хубуная и др., 2002; Озеров, 2019].

К настоящему времени почти все исследования вещества Ключевского вулкана были сосредоточены на лавовых и шлаково-лавовых продуктах наиболее сильных эффузивных извержений. Собственно пирокластический компонент извержений, особенно материал кратковременных и относительно маломощных пеплопадов, остается пока малоизученным, хотя отдельные пепловые выбросы, объединяющиеся в последовательные

серии, могут оказаться выдающимся источником геологической информации [Карпов и др., 2021].

Нами были проведены комплексные исследования части продуктов последней активизации Ключевского вулкана, осуществившейся в три этапа [Черкашин и др., 2020; Гирина и др., 2018, 2021]: 1) вершинное извержение (01.11.2019–03.07.2020) эксплозивно-эффузивного стромболианского типа, начавшееся с кратковременного выброса пеплов и образования парогазовых шлейфов, сменившихся эффузивной фазой; 2) серия из трех кратковременных пепловых выбросов (30.11.2020 → 14.12.2020 → 18.01.2021) – плинианский тип, последний из которых оказался самым мощным актом эксплозивного извержения Ключевского вулкана за последние годы; 3) побочный прорыв им. Г.С. Горшкова на высоте 2850 м, случившийся в период с 18.02.2021 по 20.03.2021 – извержение стромболианского типа с образованием шлакового конуса диаметром 100, высотой 60 м.

Непосредственным объектом наших исследований послужили пеплы второго этапа извержения, образовавшиеся хронологически дискретно в указанные выше отрезки времени. В ходе исследований применялись оптическая микроскопия (компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX51), аналитическая сканирующая электронная микроскопия (JSM-6400 Jeol с энергодисперсионным и волновым спектрометрами), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF-1800 Shimadzu), рентгеновская дифрактометрия (XRD-6000 Shimadzu), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (NexION 300S Perkin Elmer), изотопная масс-спектрометрия углерода (Delta V+ Advantage с аналитическим процессором Thermo Fisher Scientific), стронция и неодима (Triton Plus Thermo Fisher Scientific), газовая пирохроматография (“ЦВЕТ-800” с пиролитической приставкой). Большая часть анализов была осуществлена в ЦКП Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН “Геонаука” (Сыктывкар), определение микроэлементного состава пеплов и изотопный анализ стронция и неодима были выполнены в ЦКП Института геологии и геохимии УрО РАН “Геоаналитик” (Екатеринбург).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследований послужили четыре образца свежего пепла, отобранные под руководством Ю.В. Демянчука в период извержений 2020–2021 гг. – № 152 (30.11.2020 г.), № 153 (14.12.2020 г.) и № 154/1 и 154/2 (18.01.2021 г.). Кроме того, исследовался минеральный осадок, полученный после вытаивания снега, отобранного с места ноябрьского пеплопада, и последующего выпаривания воды.

Исследованные пеплы оказались разнозернистыми песками почти одинакового серого цвета,

со следующими пропорциями между гранулометрическими фракциями менее и более 0.25 мм (%): № 152 – соответственно 98.8 и 1.20; № 153 – 98.93 и 1.07; № 154/1 – 98.54 и 1.46; № 154/2 – 98.51 и 1.49. Морфология частиц пеплов была исследована в части средне-крупнопесчаной (+0.25 мм) фракции. Во всех случаях мы имели дело с частицами угловато-неправильной формы, обнаруживающими признаки микровезикулярности – результат дегазации (рис. 1–3). Полученные статистические данные свидетельствуют о некотором варьировании размеров (мкм) и степени удлинения частиц: № 152 – $(330 \pm 73) \times (225 \pm 67)$, коэффициент удлинения 1.56 ± 0.48 ; № 153 – $(339 \pm 63) \times (226 \pm 82)$, 1.66 ± 0.69 ; № 154/1 и 2 – $(526 \pm 117) \pm (391 \pm 67)$, 1.38 ± 0.23 . Из приведенных данных следует, что в хронологическом ряду образцов последовательно увеличивается размер частиц, снижаются степень их удлинения, угловатость и интенсивность микровезикулярности.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Валовый химический состав пеплов анализировался рентгенофлуоресцентным методом, эталоном при этом выступили данные химического анализа камчатских вулканитов. Кроме того, исследовался химический состав отдельных частиц методом аналитической СЭМ (около 300 анализов).

По валовому составу (табл. 1, рис. 4) все исследованные образцы пеплов отвечают нормальнощелочным, умеренно-магнезиальным и относительно высокоглиноземистым андезибазальтам, что близко к средним данным для продуктов побочных извержений Ключевского вулкана за период 1932–2016 гг. [Озеров, 2019]. Таким образом, наши данные вполне укладываются в уже установленный факт удивительного здесь однообразия вулканических пород по их валовому составу. Однако с переходом к отдельным частицам исследуемых пеплов картина несколько изменяется. Проведенные исследования показали, что состав отдельных пепловых частиц средне-крупнозернистой песчаной размерности обнаруживает гораздо более широкие вариации. Так, частицы наиболее раннего пепла (№ 152) колеблются по составу от андезибазальтов и трахиандезибазальтов до андезитов и трахиандезитов и далее до низкощелочных дацитов. В пепле промежуточного возраста (№ 153) состав частиц варьируется в более узких пределах – от андезибазальтов до андезитов и низкощелочных дацитов. В позднем пепле (№ 154) размах колебания химического состава песчаных частиц резко увеличивается – сначала от базальтов до андезибазальтов и трахиандезибазальтов, затем до андезитов и трахиандезитов, и далее до низкощелочных дацитов. Таким образом, в хронологическом ряду исследованных пеплов не только наблюдается возрастание химической неоднородности проанализированной песчаной

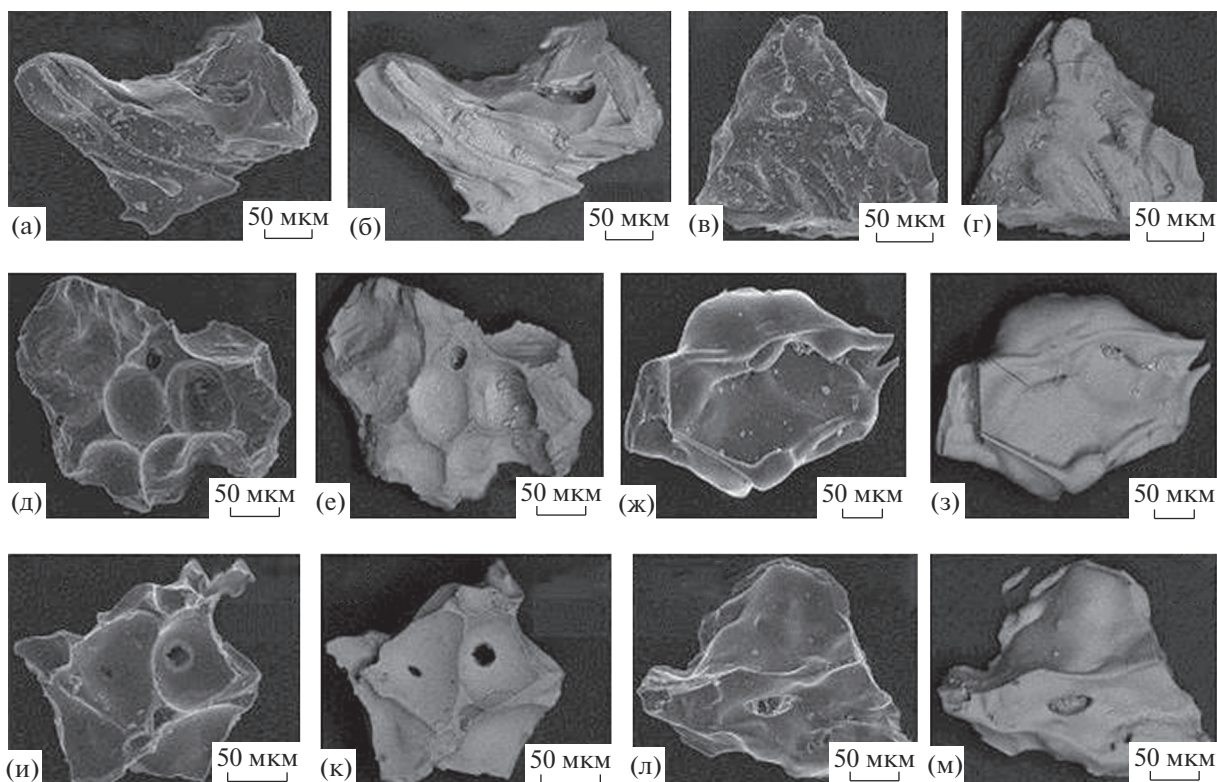


Рис. 1. Типичные варианты частиц пепла в обр. № 152: угловато-неправильные, без механического износа, интенсивно микровезикулярные. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж, и, л) и упруго-отраженных (б, г, е, з, к, м) электронов.

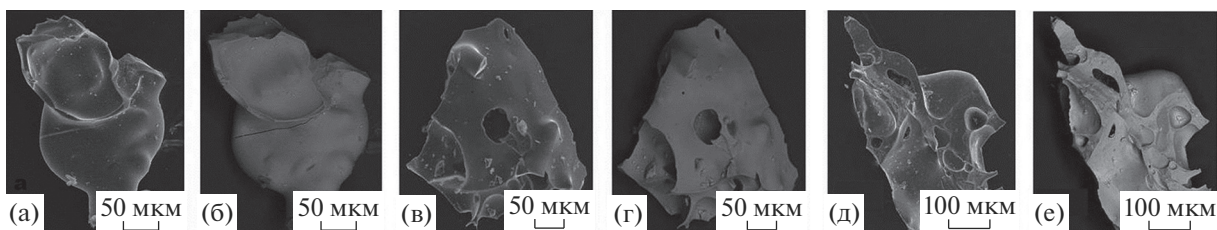


Рис. 2. Типичные варианты частиц пепла в обр. № 153: большей частью сглажено-угловатые, без механического износа, умеренно микровезикулярные. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д) и упруго-отраженных (б, г, е) электронов.

фракции, но и увеличивается контрастность состава в последовательности от андезибазальтов—андезитов—дацитов к базальтам—андезибазальтам—андезитам—дацитам.

На фоне общей картины химизма исследованных пеплов выделяются точки состава некоторых особых частиц. Так, обнаруженные в составе обр. № 152 силикатные шарики размером 250–300 мкм оказались по составу трахиандезибазальтами, наиболее щелочными по сравнению с типичными пепловыми частицами (мас. %): SiO_2 55.15 ± 9.84 ; TiO_2 1.35 ± 1.21 ; Al_2O_3 14.35 ± 2.4 ; Fe_2O_3 6.85 ± 3.41 ; MgO 3.65 ± 2.39 ; MnO 0.41 ± 0.63 ; CaO 10.66 ± 7.73 ; Na_2O 0.5 ± 0.77 ; K_2O 6.95 ± 2.55 ; P_2O_5 0.26 ± 0.64 . Вулканические присыпки на нитевидных органоидах, выявленных в обр. № 152 и № 153, напротив, показали наименьшую щелоч-

ность, отвечая в целом переходу от андезитов к дацитам (мас. %): SiO_2 57.37 ± 6.41 ; TiO_2 1.11 ± 0.87 ; Al_2O_3 17.02 ± 7.31 ; Fe_2O_3 9.92 ± 9.24 ; MgO 3.01 ± 1.8 ; CaO 9 ± 3.7 ; Na_2O 0.45 ± 1.11 ; K_2O 1.11 ± 0.99 ; SO_3 1.51 ± 1.83 . А вот углеродсодержащие силикатные иглы оказались по составу силикатной компоненты особенно аномальными, соответствия низкощелочным риодацитам (мас. %): SiO_2 65.08 ± 7.78 ; TiO_2 2.72 ± 6.06 ; Al_2O_3 6.96 ± 7.96 ; Fe_2O_3 2.12 ± 4.1 ; MgO 3.91 ± 2.27 ; CaO 15.42 ± 5.83 ; Na_2O 2.39 ± 1.96 ; K_2O 1.14 ± 0.55 ; SO_3 0.27 ± 0.42 .

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

Содержание микроэлементов в исследованных пеплах определялось методом ИСП-МС с

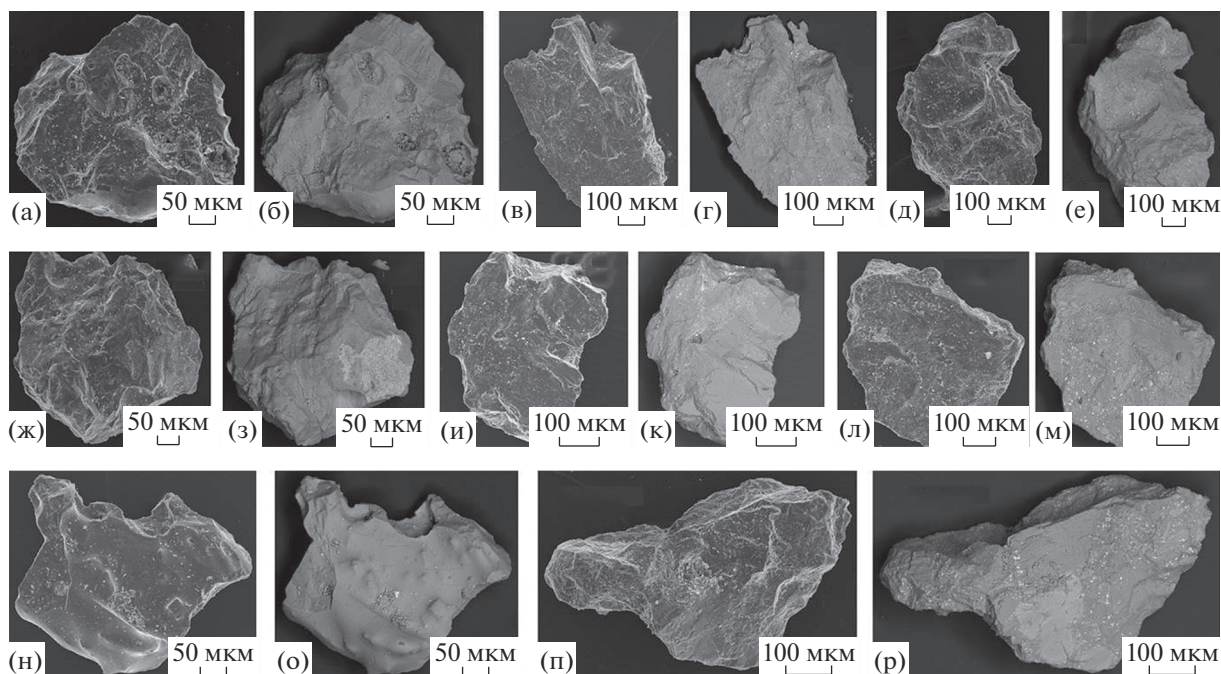


Рис. 3. Типичные варианты частиц пепла в обр. № 154: сглаженной формы, без механического износа, с редкими микровезикулами. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж, и, л, н, п) и упруго-отраженных (б, г, е, з, к, м, о, р) электронов.

предварительным растворением. В результате было выявлено 48 элементов, включая 14 лантаноидов (табл. 2). Общая концентрация микроэлементов варьировалась в пределах 1257–1182 г/т, сокращаясь на 5–6% в хронологической последовательности образцов. Общая концентрация лантаноидов находится в пределах 45–46 г/т, что составляет 3.6–3.8% от общего содержания микроэлементов. В целом полученные данные заметно ниже показателей, типичных для островодужных вулканитов. Среди выявленных микроэлементов резко преобладают элементы центростремитель-

ные и минимально-центробежные, концентрирующиеся в мантии [Щербаков, 1975, 1976, 1982]. Отношение суммарной концентрации этих элементов к суммарной концентрации элементов дефицитно-центробежных и центробежных, преобладающих в земной коре, составляет 7.7–8.3. Таким образом, устанавливается факт геохимической дифференцированности исследованных пеплов примерно на уровне литосферной мантии.

Нормирование концентраций микроэлементов производилось с использованием трех эталонов —

Таблица 1. Химический состав исследованных пеплов, мас. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	54.23	56.6 ± 3.16	53.79	57.58 ± 2.51	53.67	53.93	55.49 ± 4.82
TiO ₂	0.69	1.4 ± 0.82	0.68	1.63 ± 0.62	0.6	0.58	1.14 ± 0.99
Al ₂ O ₃	16.32	15.75 ± 6.87	17.3	15.11 ± 4.17	18.49	18.56	18.16 ± 8.19
Fe ₂ O ₃	9.55	9.54 ± 4.68	8.77	11.48 ± 3.2	7.81	7.64	8.63 ± 6.26
CuO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.08 ± 0.42
MnO	0.14	0.02 ± 0.11	0.13	0.04 ± 0.12	0.12	0.11	0.04 ± 0.14
MgO	4.75	3.58 ± 4.23	4.67	3.26 ± 1.6	4.21	4.21	35.07 ± 4.72
CaO	9.47	8.33 ± 3.23	9.69	7.44 ± 0.31	10.04	9.94	9.26 ± 3.79
Na ₂ O	3.17	3.41 ± 2.36	3.54	1.91 ± 1.81	3.73	3.7	2.96 ± 2.54
K ₂ O	1.33	1.28 ± 0.82	1.23	1.55 ± 0.58	1.14	1.14	1.16 ± 0.99
P ₂ O ₅	0.34	Не обн.	0.2	Не обн.	0.19	0.19	Не обн.
SO ₃	Не обн.	0.02 ± 0.18	Не обн.	»	Не обн.	Не обн.	»
Cl	»	0.07 ± 0.29	»	»	»	»	»

Примечание. 1, 2 — обр. № 152, соответственно валовый состав и составы отдельных частиц; 3, 4 — обр. № 153, то же; 5–7 — обр. 154, соответственно валовые составы 154/1, 154/2 и составы отдельных частиц. Статистические данные: среднее ± СКО.

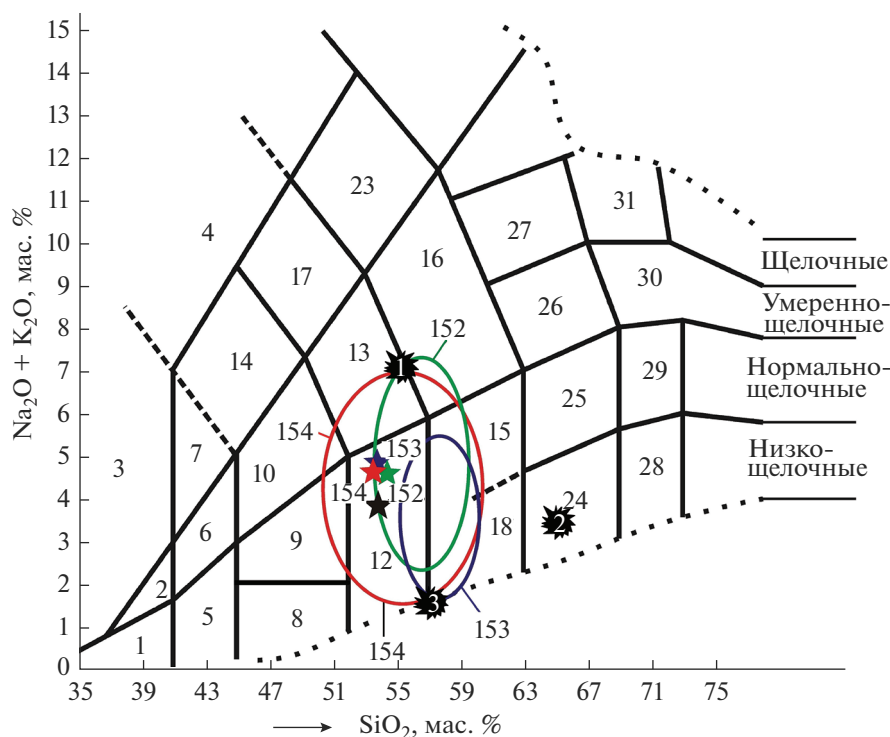


Рис. 4. Диаграмма TAS, иллюстрирующая химизм исследованных пеплов.

Поля на диаграмме: 1 – пикриты; 2, 3 – пикриты, соответственно, умеренно-щелочные и щелочные; 4 – фондиты; 5–8 – пикробазальты, соответственно, ультраосновные, умеренно-щелочные, щелочные, основные; 9 – базальты; 10 – трахибазальты; 11 – базальты щелочные; 12 – андезибазальты; 13 – трахиандезибазальты; 14 – фонотефриты; 15 – андезиты; 16 – трахиандезиты; 17 – тефрифонолиты; 18 – дациты низкощелочные; 19 – дациты; 20 – трахидациты; 21 – трахиты; 22 – трахиты щелочные; 23 – фонолиты; 24 – риодациты низкощелочные; 25 – трахиодациты; 26 – трахириодациты; 27 – риодациты щелочные (пантеллериты); 28 – риолиты низкощелочные; 29 – риолиты; 30 – трахириолиты; 31 – риолиты щелочные (комендиты). Красные звезды – валовые составы пеплов, овалы – составы отдельных пепловых частиц (среднее ± СКО). Черные точки – средние составы силикатных шариков из обр. № 152 (1), углеродсодержащих силикатных игл (2), вулканических присыпок на нитях органиоидов (3). Черная звезда – средний состав эффузивных продуктов побочных извержения вулкана Ключевского за период 1932–2016 гг. [Озеров, 2019].

хондритового, N-MORB и корового [Pearce, 1983; Saunders et al., 1988; Войткевич и др., 1990].

На графике *хондритнормированных* концентраций кривые лантаноидов практически сливаются, обнаруживая лишь единичные незначительные отклонения – в обр. № 152 оказалось чуть меньше Eu, а в обр. № 154/1 – меньше Tb (рис. 5а). В целом тренды концентраций – гладкие, имеют относительно небольшой спад в сторону лантаноидов иттриевой группы ($La_N/Lu_N = 2.4–2.5$). Отсутствие Eu-минимума и скачков концентраций, отвечающих за проявление так называемого тетрадного эффекта фракционирования [Гусев, Гусев, 2011], свидетельствует о том, что магматический материал в исследованных пеплах не претерпел предварительной отсадки полевых шпатов в ходе кристаллизационной дифференциации.

На графике *MORB-нормированных* концентраций (см. рис. 5б) кривые тоже сливаются. Отрицательные аномалии Ti, Ni, Sr указывают на вероятность кристаллизационно-гравитационной дифференциации в глубинном очаге с отсадкой наиболее тугоплавких минералов. Наличие отри-

цательных аномалий центробежных по своим геохимическим свойствам Ta и Nb свидетельствует, во-первых, о минимальной роли в очаге магмогенерации субдукционной компоненты, а, во-вторых, об отсутствии влияния континентальной коры на состав расплавов в ходе их подъема к земной поверхности.

На графике *корово-нормированных* концентраций (см. рис. 5в) кривые практически идеально сливаются, солидарно демонстрируя относительно небольшой максимум Sr и значительные максимумы Ba, Ti, и Yb. Последний особенно важен, поскольку может рассматриваться в качестве нового критерия глубинности происхождения магматического вещества [Силаев и др., 2016].

Геодинамическая природа исследуемых пеплов, определяемая по геохимическим критериям, вполне согласуются с геологической ситуацией на Ключевском вулкане: на диаграммах Y–Sr Дж. Пирса и Th–Hf/3–Ta Д. Вуда точки составов этих пеплов попадают в поля базальтоидов вулканических дуг, а на диаграмме Nb/Yb–Th/Yb те же

Таблица 2. Содержание микроэлементов (г/т) и изотопный состав Sr и Nd в исследованных пеплах

Элементы	152	153	154/1	154/2
Li	8	8	11	10
Be	0.29	0.26	0.25	0.27
Sc	21	21	19	18
V	200	210	190	180
Cr	40	35	33	32
Co	18	17	15	15
Ni	21	18	13	13
Cu	80	110	80	80
Zn	60	70	50	50
Ga	13	13	13	13
Ge	0.9	0.9	0.8	0.8
As	2	1.04	0.93	0.93
Se	0.59	0.6	0.38	0.54
Rb	12	11	11	11
Sr	270	270	280	280
Y	14	14	13	13
Zr	80	62	60	60
Nb	1.3	1.2	1.2	1.2
Mo	0.6	0.5	0.5	0.5
Ag	0.094	0.207	0.34	0.088
Cd	0.17	0.11	0.12	0.12
Sn	0.9	0.8	0.8	0.8
Sb	0.21	0.15	0.13	0.14
Te	0.038	0.023	0.01	0.017
Cs	0.46	0.41	0.39	0.4
Ba	350	340	350	350
La	6	6	6	6
Ce	14	14	14	14
Pr	2	2	1.9	2
Nd	9	9	9	9
Sm	2.5	2.6	2.4	2.5
Eu	0.8	0.9	0.9	0.9
Gd	3.2	3.3	3.1	3.2
Tb	0.5	0.5	0.4	0.5
Dy	2.9	3	2.9	2.9
Ho	0.6	0.6	0.6	0.6
Er	1.8	1.8	1.7	1.8
Tm	0.26	0.27	0.25	0.25
Yb	1.7	1.8	1.6	1.7
Lu	0.25	0.26	0.24	0.25
Hf	1.5	1.9	1.8	1.9
Ta	0.14	0.13	0.14	0.13
W	0.14	0.12	0.12	0.12
Tl	0.07	0.04	0.04	0.05
Pb	5	2.4	2.4	2.4
Bi	0.001	0.001	0.001	0.001
Th	0.55	0.52	0.5	0.53
U	0.31	0.29	0.28	0.3
Сумма	1247.773	1256.631	1194.121	1181.836
Изотопный состав				
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.703690 ± 0.000009	0.703694 ± 0.000012	0.703696 ± 0.000015	0.703669 ± 0.000010
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.513084 ± 0.000009	0.513082 ± 0.000010	0.513079 ± 0.000007	0.513099 ± 0.000007

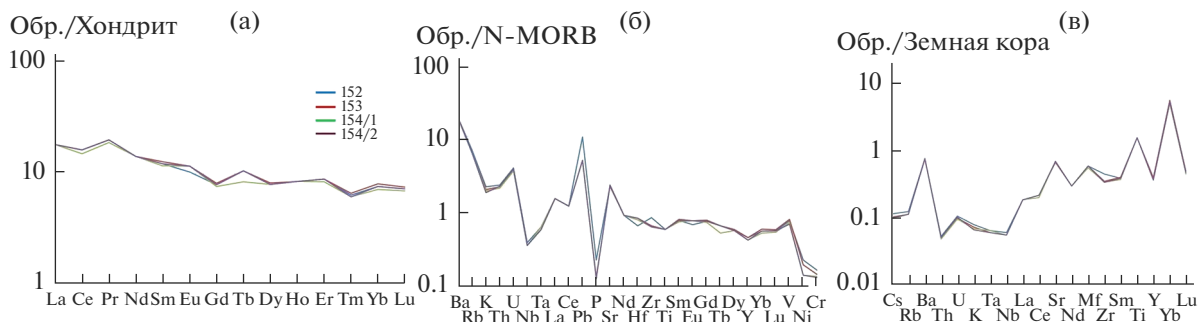


Рис. 5. Графики концентраций микроэлементов в исследованных пеплах, нормированные на состав хондритов (а), островодужных базальтоидов (б) и континентальную земную кору (в).

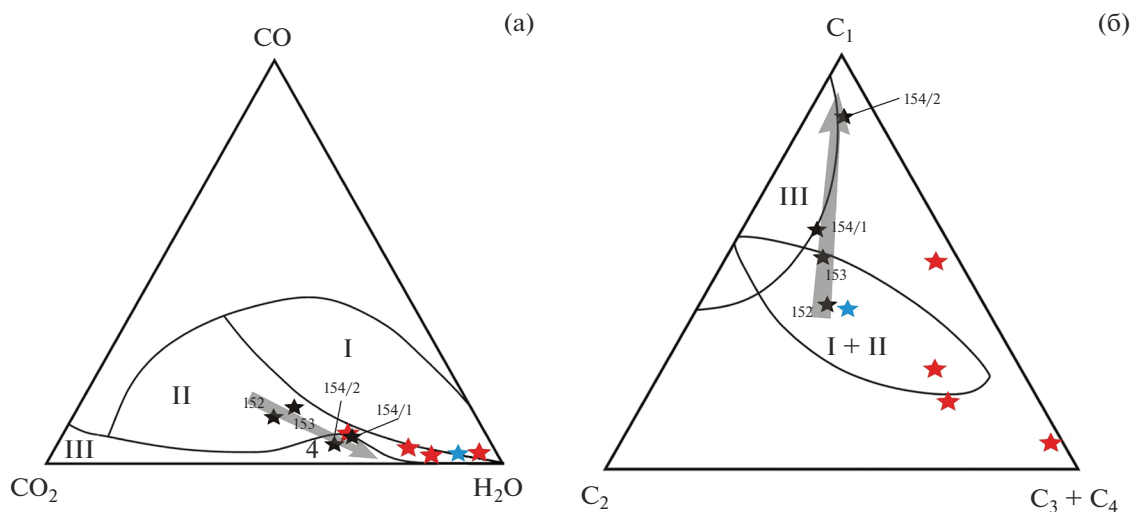


Рис. 6. Состав неорганических (а) и органических (б) литогенных газов в исследованных пеплах. а – области [Петровский и др., 2008]: I – мантийные производные, II – продукты в мантийно-коровых взаимодействиях, III – коровые образования. Звезды: черные – исследованные образцы, красные – пепел с вулкана Этна, синие – пепел с вулкана Эребус.

точки располагаются в поле островодужных базальтоидов.

Особое значение для определения природы магматического вещества в исследуемых пеплах имеет изотопный состав в них Sr и Nd. Согласно полученным нами данным (см. табл. 2), пепловые выбросы 2020–2021 по изотопии стронция и неодиима весьма однородны (в скобках коэффициенты вариации, %): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703687 \pm 0.000012$ (0.02); $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513086 \pm 0.000009$ (0.002). Коэффициент корреляции между значениями изотопных отношений достигает -1 , что характерно для горных пород именно мантийного происхождения [Костицын, 2007]. Наши данные практически совпадают с ранее полученными определениями для Ключевского вулкана и достаточно близки к аналогичным характеристикам продуктов БТТИ и ТТИ-50 [Большое трещинное ..., 1984; Portnyagin et al., 2015; Churikova et al., 2015b] и вообще вулканитов тихоокеанского “огненного” пояса [Хедж, Горшков, 1977]. В глобальных коор-

динах исследованные нами пеплы по Sr-Nd изотопии соответствуют современному состоянию океанической верхней мантии [Костицын, 2007].

ЛИТОГЕННЫЕ ГАЗЫ

В результате пирохроматографического анализа (нагревание до 1000°C) в исследованных пеплах обнаружена газовая фаза, состоящая из неорганических (H_2 , N_2 , NO , CO , CO_2) и органических (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8) компонентов (табл. 3). Общее содержание газов варьируется в пределах 357–4212 мкг/г, резко сокращаясь в хронологической последовательности образцов. В этом же направлении сокращаются содержания большинства неорганических газов (H_2 , CO , CO_2 , H_2O). Содержание органических газов C_1 – C_3 так же уменьшается строго в хронологической последовательности пеплов от 181 до 15.5 мкг/г при общей доле в балансе газов 3.5–4.5%.

Таблица 3. Состав литогенных газов в исследованных пещлах, мкг/г

№ п/п	Интервал нагревания, °С	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Сумма неорганических газов	Сумма органических газов	Итого
152	100—400	Не обн.	Не обн.	3.71	112.39	631	0.055	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	4612.08	208.458	4820.538
	400—1000	45.17	15.9	516.18	1984.73	1303	107.361	32.771	25.391	27.701	15.179			
	100—1000	45.17	15.9	519.89	2097.12	1934	107.416	32.771	25.391	27.701	15.179			
153	100—400	Не обн.	14.8	4.26	54.29	233	0.013	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1718.47	62.559	1781.029
	400—1000	6.91	7.64	222.75	609.82	565	24.98	13.039	7.477	17.05				
154/1	100—1000	6.91	22.44	227.01	664.11	798	24.993	13.039	7.477	17.05				
	100—400	Не обн.	2.34	7.43	115.99	649	0.008	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1767.12	63.362	1830.482
	400—1000	3.18	Не обн.	100.38	417.1	472	36.957	7.167	9.146	6.03	4.054			
154/2	100—1000	3.18	2.34	107.81	533.09	1121	36.965	7.167	9.146	6.03	4.054			
	100—400	Не обн.	Не обн.	Не обн.	10.52	136	0.072	Не обн.	Не обн.	1.236		341.7	15.446	357.146
	400—1000	»	3.97	14.03	108.18	69	13.127	0.858	0.153					
	100—1000	»	3.97	14.03	118.7	205	13.199	0.858	0.153					

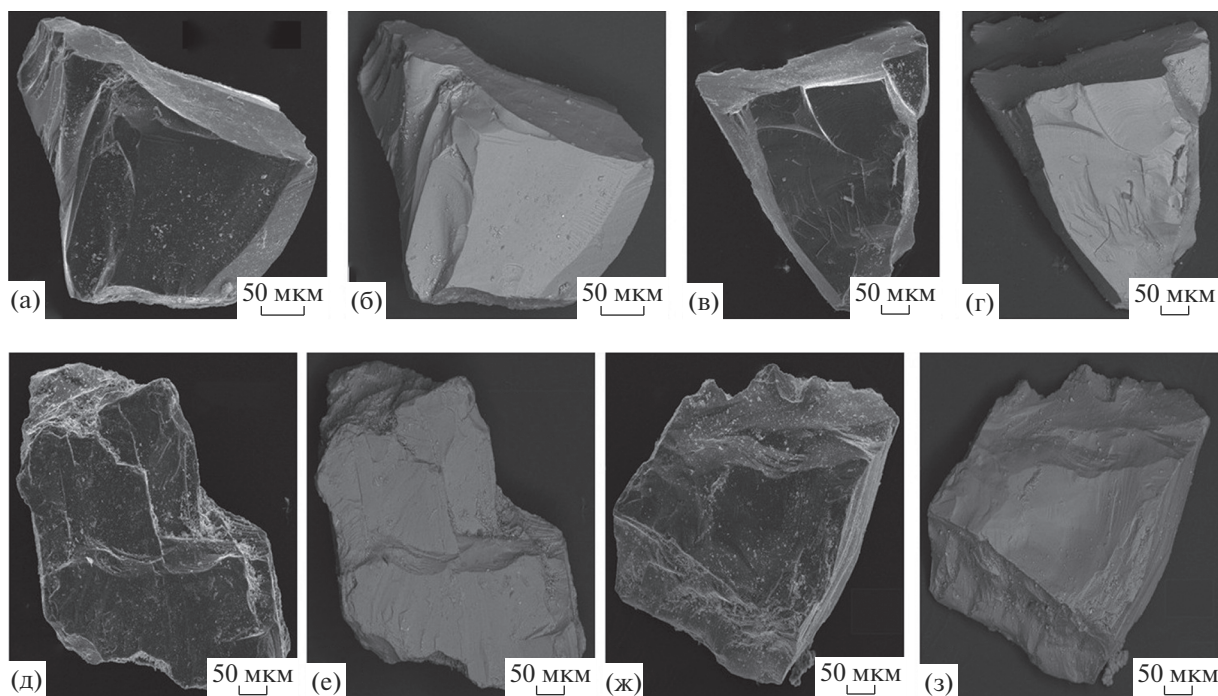


Рис. 7. Типичная морфология и размеры свободных зерен породообразующих минералов в исследованных пеплах – оливина (а–г) и пироксенов (д–з). СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж) и упруго-отраженных (б, г, е, з) электронов.

Сравнительный анализ показал, что по составу неорганических литогенных газов исследованные пеплы отвечают как минимум продуктам мантийно-коровых взаимодействий (рис. 6а). При этом концентрация CO и CO_2 в наиболее ранних пеплах с Ключевского вулкана заметно превышает таковую в исследованных нами ранее пеплах с вулканов Эребус и Этна [Силаев и др., 2020, 2021]. В хронологической последовательности в литогенных газах ключевских пеплов содержание CO и CO_2 сокращается в пользу H_2O . В итоге исследованные пеплы по этому признаку сближаются с пеплами с Эребуса и Этны. В составе углеводородных газов ключевских пеплов резко преобладают газы C_1 и C_2 , чем эти пеплы заметно отличаются от пеплов с Эребуса и Этны (см. рис. 6б). Кроме того, в хронологической последовательности ключевских пеплов наблюдается сильный тренд к увеличению доли метана.

МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Рентгенофазовый состав пеплов определялся на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu. На полученных рентгенограммах, кроме гало в области углов 2θ 20–40° с FWHM 15°–20°, обусловленного присутствием в частицах вулканического стекла, регистрируются пики от ряда породообразующих минералов – большей частью плагиоклазов, слагающих в частицах пепла микролиты размером (50–100) × (5–15) мкм. Судя по насыщен-

ности микролитами пирокластических частиц, степень раскристаллизации вулканического стекла в них увеличивается в хронологической последовательности образцов от № 152 к № 154. Кроме того, в составе пеплов, главным образом обр. № 154, обнаружены отдельные микрозерна оливина и пироксенов – угловатые по форме, размером (400–870) × 300–650 мкм (рис. 7), которые определяются вулканологами как субфенокристы [Озеров, 2019].

Плагиоклазы диагностированы во всех исследованных образцах по следующей серии основных рентгеновских отражений, приведенных в последовательности уменьшения интенсивности (Å, в скобках индексы hkl): 3.20 ($\bar{2}04$)–2.52 ($\bar{2}42$)–4.05 ($\bar{2}02$)–3.77 (112)–3.65 (130)–3.25 ($\bar{2}20$)–2.95 ($0\bar{4}2$)–2.84 (132). Рассчитанные по рентгенограммам параметры э. я. составили (нм): $a_0 = 0.81784\text{--}0.81845$; $b_0 = 1.28706\text{--}1.2904$; $c_0 = 1.41608\text{--}1.41956$, что соответствует плагиоклазам средне-основного состава. По данным аналитической СЭМ состав плагиоклазов варьируется от олигоклаз-андезинов $\text{Ab}_{0.54\text{--}0.78}\text{An}_{0.18\text{--}0.4}\text{Or}_{0.04\text{--}0.06}$ до андезинов $\text{Ab}_{0.53\text{--}0.63}\text{An}_{0.35\text{--}0.47}\text{Or}_{0\text{--}0.02}$. Спорадически встречаются анортклазы состава $\text{Ab}_{0.35\text{--}0.37}\text{An}_{0.27\text{--}0.3}\text{Or}_{0.36\text{--}0.4}$ и альбит-олигоклазы $\text{Ab}_{0.72\text{--}0.78}\text{An}_{0.18\text{--}0.23}\text{Or}_{0.04\text{--}0.05}$. Точки состава анортклазов на соответствующей диаграмме попадают в поле полной высокотемпературной смеси альбита, анортита и ортоклаза.

В единичных случаях в пепловых частицах обнаруживается примесь кварца, диагностированного по отражениям 3.34 (101) и 4.26 (100) Å.

Оливины приписаны отражения (Å): 2.99 (002)–2.47 (112)–3.89 (021)–2.78 (130)–2.50 (131)–2.28 (122)–2.26 (140). Параметры его э. я. в среднем составляют (нм): $a_o = 0.47659$, $b_o = 1.0233$, $c_o = 0.59996$. По данным аналитической СЭМ состав этого оливина варьируется практически равномерно по всем исследованным образцам в пределах $(\text{Mg}_{1.16-1.8}\text{Fe}_{0.18-0.78}\text{Mn}_{0-0.02}\text{Ca}_{0-0.04})_2[\text{SiO}_4]$, что соответствует минальному составу Fo_{60-91} . Последнее близко к составам фенокристов оливина в океанических базальтах и выделений оливина в хондритах, т. е. в геохимически недифференцированных субстратах.

Ортопироксены выявлены преимущественно в обр. № 154. Они были диагностированы по рентгеновским отражениям (Å): 2.99 (22 $\bar{1}$)–2.89 (31 $\bar{1}$)–2.52 (002)–2.13 (33 $\bar{1}$)–2.04 (041)–1.625 (22 $\bar{3}$)–1.757 (150)–3.34 (021). По составу ортопироксены колеблются в широких пределах от энстатита до гиперстена – $(\text{Mg}_{1.02-1.78}\text{Fe}_{0.16-0.92}\text{Mn}_{0-0.04}\text{Ca}_{0-0.36}\text{Al}_{0-0.16})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ при частоте встречаемости видов (%): энстатит – 33, бронзит – 25, гиперстен – 42.

Клинопироксены обнаружены во всех образцах, будучи представленными диопсид-геденбергитовым рядом и авгитом. Определены по результатам аналитической СЭМ. Диопсид-геденбергит характеризуется существенным отклонением по стехиометрии, что видно по рассчитанным для него эмпирическим формулам – $(\text{Ca}_{0.48-0.72}\text{Mg}_{0.81-1.2}\text{Fe}_{0.02-0.41}\text{Mn}_{0.01-0.02}\text{Al}_{0.12-0.29})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Составу исследованного авгита соответствует формула $(\text{Ca}_{0.85-0.97}\text{Mn}_{0.02-0.03})(\text{Mg}_{0.25-0.44}\text{Fe}_{0.32-0.55}\text{Ti}_{0.04-0.05}\text{Al}_{0-0.36})[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Наиболее распространенными и сквозными аксессуарными минералами для исследованных пеплов являются шпинелиды, варьирующие по химическому составу в весьма широких пределах (табл. 4). Согласно расчетам, в составе этих минералов присутствуют 13 миналов (табл. 5), существенно различающихся по плотности, которую можно оценить величиной параметра (a_o , Å) и объема (V_o , Å³) э. я. По этим величинам выявленные в исследованных шпинелидах миналы можно подразделить на три группы: 1) высокоплотных и соответственно наиболее глубоких по месту кристаллизации со значениями $a_o = 8.16 \pm 0.01$ и $V_o^3 = 543.94 \pm 20.44$ – ганит, шпинель, герцинит, галаксит, магнезиохромит; 2) умеренно-плотных и соответственно умеренно-глубоких со значениями $a_o = 8.37 \pm 0.01$ и $V_o^3 = 584.38 \pm 2.1$ – магнезиоферрит, хромит, купрошпинель; 3) неплотных и соответственно малоглубинно-приповерхностных со значениями $a_o = 8.45 \pm 0.0$ и $V_o^3 = 543.94 \pm$

± 20.44 – магнетит, франклинит, треворит, кулсонит, яковсит, ульвит.

Результаты проведенных исследований показали, что в проанализированных пеплах имеют место четыре генерации шпинелидов, различающиеся как по морфологии и размерам индивидов (рис. 8), так и по химическому и минальному составам.

К первой – наиболее ранней генерации мы относим вкрапленность кристаллов предположительно ромбододекаэдрического габитуса размером $(24 \pm 7.7) \times (20 \pm 8)$ мкм и магнетит-магнезиоферритового состава с примесными миналами шпинели, герцинита, галаксита, купрошпинели, яковсита и ульвита. Эта генерация была обнаружена только в обр. № 154. Вторая генерация, получившая распространение во всех образцах пеплов и вообще типичная для пирокластических продуктов современного вулканизма, представлена вкрапленностью зерен неправильной формы, субмикронного – $(1.9 \pm 1.2) \times (1.3 \pm 0.8)$ мкм размера и ульвит-магнетитового состава с примесью миналов хромита, купрошпинели, треворита, франклинита, кулсонита и яковсита. Изредка такой минерал встречается в виде изометричных футляровидных индивидов размером 18–20 мкм. В качестве третьей генерации выделены магнитные шарики с диаметром 135 ± 51 мкм (рис. 9), обнаруженные в частицах пеплов обр. № 153 и 154. По минальному составу они магнетитовые со спорадической примесью яковсита. Наконец, к четвертой – хронологически наиболее поздней генерации отнесены узловато-игольчатые субиндивиды распада железистого вулканического стекла, размер которых варьируется в пределах $(8.8 \pm 5) \times (0.4 \pm 0.2)$ мкм. По составу эти индивиды магнетитовые с примесью миналов купрошпинели, яковсита и ульвита.

Таким образом, в составе исследуемых пеплов имеются два типа шпинелидов (рис. 10). К первому типу относится вкрапленность индивидов магнетит-магнезиоферрита, существенно обогащенных высокоплотными миналами. Это наиболее ранняя и, вероятно, мантийная по месту образования генерация. Наличие на поверхности таких индивидов микроскульптур растворения-регенерации – сильное подтверждение протогенетической природы таких минералов. Второй тип составляют все остальные генерации, образовавшиеся на пути к земной поверхности и непосредственно на ней, т.е. сингенетичные вулканитам и эпигенетичные им в части шпинелидов в микроструктуре распада застывшего вулканического стекла.

В более широком контексте магнетит-магнезиоферриты можно объединить с вышеописанными зернами оливина и пироксенов в группу ранних ликвидусных фаз, выкристаллизовавшихся из расплава еще в мантийно-астеносферном очаге, затем претерпевших гравитационную дифференциацию и потом извергнутых в составе наиболее поздней и мощной порции пеплов. Все эти

Таблица 4. Химический состав шпинелидов (средние ± СКО) в исследованных пеплах, мас. %

№ обр.	Объекты	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO	ZnO	MnO	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Эмпирические формулы
1 (152)	Неправильные зерна	92.68 ± 4.29	0.34 ± 1.64	0.06 ± 0.29	0	0.78 ± 0.72	0	5.89 ± 3.55	0	0.23 ± 0.62	0.07 ± 0.22	(Fe _{0.76-1} Mn _{0-0.24} Ni _{0-0.04}) (Fe _{1.5-1.94} Ti _{0.06-0.48} Cr _{0-0.06} V _{0-0.02}) ₂ O ₄
2 (153)	»	96.93 ± 4.6	0.09 ± 0.43	0	0.07 ± 0.32	0.29 ± 0.84	0	2.6 ± 4.65	0	0	0	(Fe _{0.84-1} Mn _{0-0.09} Cu _{0-0.06} Zn _{0-0.05}) (Fe _{1.49-2} Ti _{0-0.51}) ₂ O ₄
3 (153)	Магнитные шарики	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	FeFe ₂ O ₄
4 (154)	Зерна ромбо-эдрического габитуса	78.86 ± 6.24	2.69 ± 2.98	0	0	3.13 ± 1.06	13.3 ± 3.52	0.46 ± 1.31	1.98 ± 1.49	0	0	(Mg _{0.35-0.73} Fe _{0-0.58} Mn _{0.03-0.11} Cu _{0-0.31}) (Fe _{1.75-2} Al _{0-0.25} Ti _{0-0.01}) ₂ O ₄
5 (154)	Неправильные зерна	88.45 ± 6.94	1.06 ± 2.77	0	0	0.96 ± 0.98	0	9.46 ± 7.77	0	0.03 ± 0.21	0.15 ± 0.37	(Fe _{0.45-1} Mn _{0-0.14} Cu _{0-0.46}) (Fe _{1.06-2} Ti _{0-0.94} V _{0-0.04}) ₂ O ₄
6 (154)	Магнитные шарики	99.63 ± 0.43	0	0	0	0.37 ± 0.43	0	0	0	0	0	(Fe _{0.95-1} Mn _{0-0.05})Fe ₂ O ₄ ;
7 (154)	Фаза распада железистого вулканического стекла	90.99 ± 5.23	4.06 ± 3.71	0	0	2.08 ± 1.32	0	2.87 ± 2.55	0	0	0	(Fe _{0.69-0.94} Mn _{0.06-0.1} Cu _{0-0.22}) (Fe _{1.79-1.94} Ti _{0.06-0.21}) ₂ O ₄

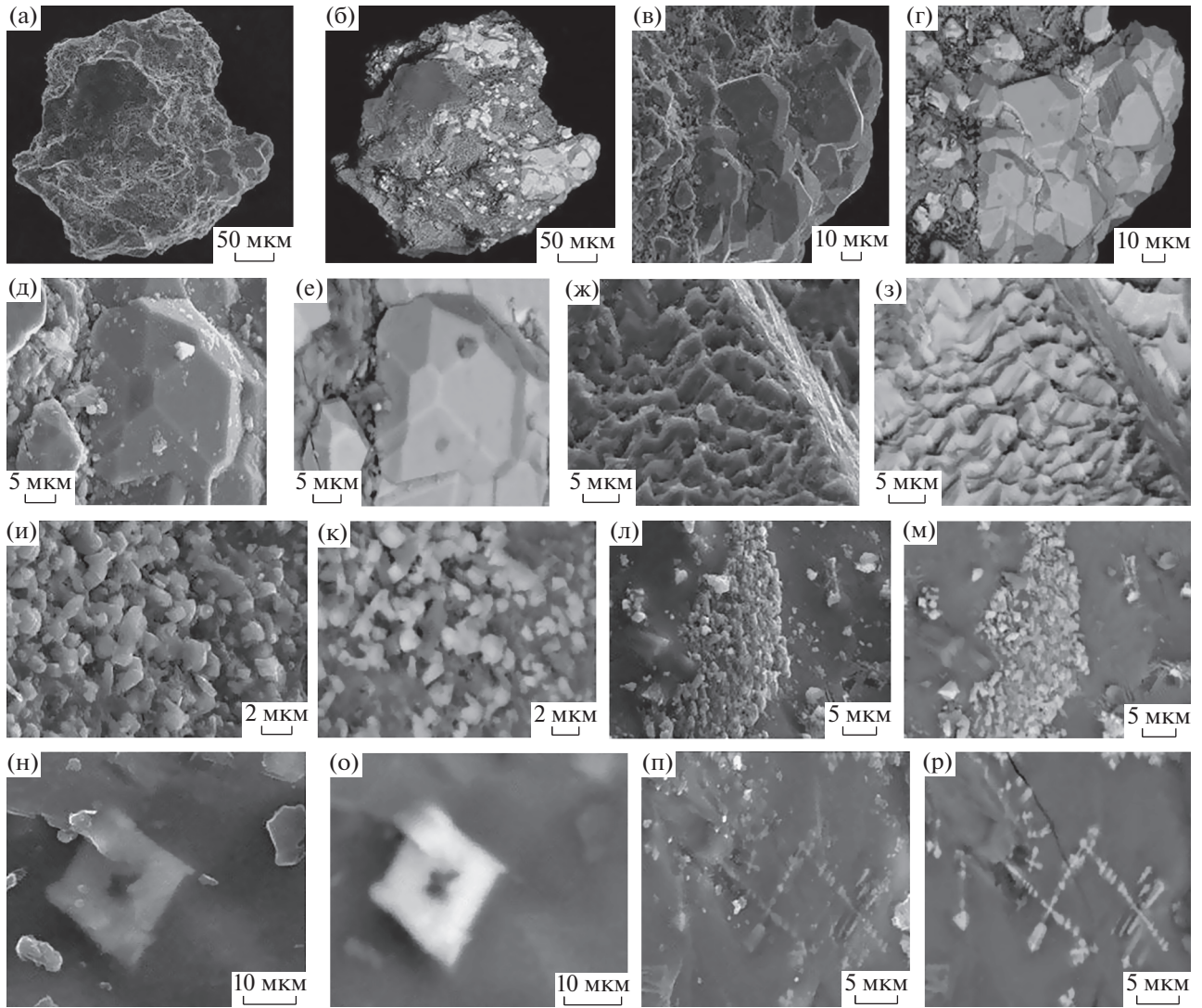


Рис. 8. Шпинелиды в составе исследованных пеплов.

а–е – вкрапленность ромбододекаэдрических кристаллов магнетит-магнезиоферрита; ж, з – поверхности растворения-регенерации на поверхности кристаллов магнетит-магнезиоферрита; и–м – вкрапленность зерен неправильной формы ульвит-магнетита; н, о – футляровидный микрокристалл ульвит-магнетита; п, р – скелетные индивиды распада железистого вулканического стекла. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж, и, л, н, п) и упруго-отраженных (б, г, е, з, к, м, о, р) электронов.

Таблица 5. Минеральный состав (средние \pm СКО) шпинелидов в исследованных пеплах, мол. %

Минералы	1	2	3	4	5	6	7
Ганит $ZnAl_2O_4$	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Шпинель $MgAl_2O_4$	»	»	»	0.62 ± 2.22	»	»	»
Герцинит $FeAl_2O_4$	»	»	»	6.5 ± 11.97	»	»	»
Галаксит $MnAl_2O_4$	»	»	»	0.23 ± 0.83	»	»	»
Магнезиоферрит $MgFe_2O_4$	»	»	»	58.69 ± 16.13	»	»	»
Хромит $FeCr_2O_4$	0.76 ± 2.04	»	»	Нет	0.04 ± 0.33	»	»
Купрошпинель $CuFe_2O_4$	1.04 ± 5.0	0.26 ± 1.25	»	6.77 ± 8.47	3.29 ± 8.29	»	12.4 ± 11.35
Магнетит $FeFe_2O_4$	80.43 ± 12.88	90.91 ± 13.8	100	20.85 ± 21.6	66.2 ± 20.65	98.79 ± 1.47	73 ± 15.64
Франклинит $ZnFe_2O_4$	Нет	0.35 ± 1.19	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Треворит $NiFe_2O_4$	0.17 ± 0.83	Нет	»	»	»	»	»
Кулсонит FeV_2O_4	0.48 ± 1.88	»	»	»	0.19 ± 0.56	»	»
Якобсит $MnFe_2O_4$	2.83 ± 2.59	0.43 ± 2.08	»	8.23 ± 4	3.18 ± 3.26	1.21 ± 1.48	6.2 ± 4.87
Ульвит Fe_2TiO_4	15.54 ± 10.55	8.04 ± 13.86	»	1.23 ± 3.59	27.13 ± 22.77	Нет	8.4 ± 7.76

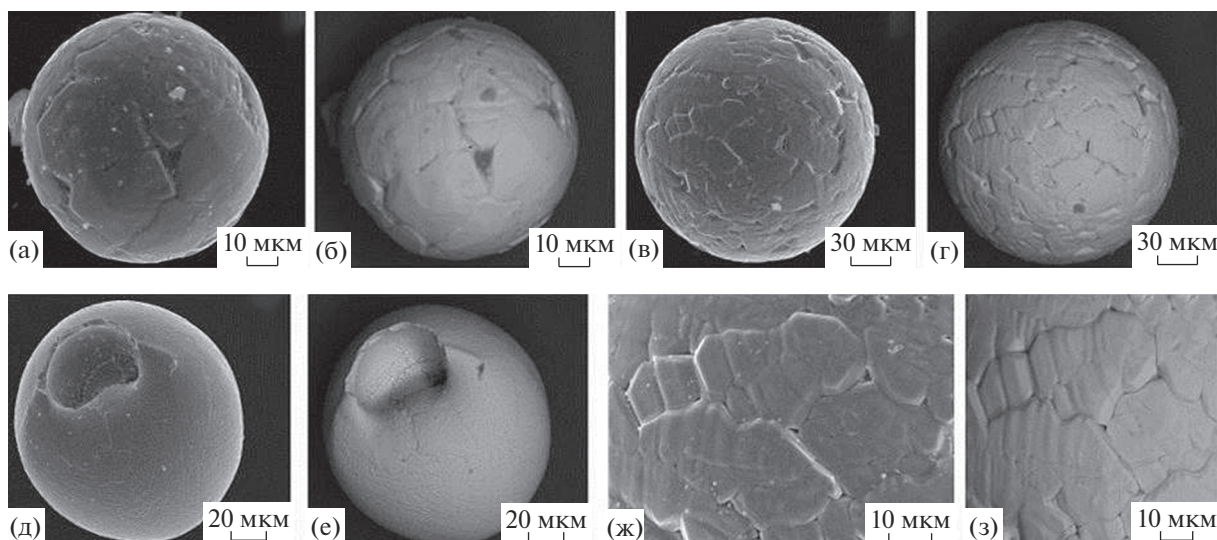


Рис. 9. Магнитные шарики (а–е) с типичной для них паркетовидной скульптурой (ж, з) из исследованных пеплов. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж) и упруго-отраженных (б, г, е, з) электронов.

ликвидусные фазы вполне сопоставимы по составу с аналогичными минералами в продуктах извержения ТТИ-50 [Churikova et al., 2015a], что только усиливает аргументы в пользу глубокого генетического единства вулканов Ключевской группы. С теоретической точки зрения обсуждаемый сценарий является замечательной иллюстрацией не только к собственно вулканическому процессу, но и к классическим основам магматической петрологии – правилу К.Г.Ф. Розенбуша и реакционному ряду Н.Л. Боуэна.

Очевидно, что обнаружение в исследованных пеплах ликвидусных фаз в неизменном состоянии подтверждает выводы геофизиков о существовании под вулканами Ключевской группы астенолита, которому приписывают сечение около 2 км. Этот астенолит является долгоживущим магмопроводящим к земной поверхности каналом без признаков существования на всем его протяжении промежуточных магматических очагов и ассимиляции вещества земной коры [Гонтовая и др., 2017; Озеров, 2019].

В качестве постэруптивно-пневматолитовых минералов в ключевских пеплах установлены филлосиликаты – хлориты и железистый каолинит, а также сульфаты и сульфат-карбонаты. *Хлориты* состава $(Mg_{1.3-1.58}Fe_{3.42-3.7})_5(Al_{0.63-0.98}Fe_{0-0.37})[AlSi_4O_{10}](OH)_8$ по диаграмме М. Хейя отвечают брунсвигиту. По диаграмме из работы [Пузанков и др., 2010] температура кристаллизации таких хлоритов в пневматолито-гидротермальных условиях может составлять 310–350°C. *Каолинит* встречается чаще хлоритов, характеризуясь составом $(Al_{3.59-3.68}Fe_{0.32-0.41})_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Он, вероятно, образовался в результате гидролитического изменения первичного вулканического материала, что и послужило причиной его обогащения желе-

зом. *Сульфат-карбонаты* и *сульфаты* обнаружены в виде примазок на поверхности пепловых частиц обр. № 154. Первые представлены Са и Са-Mg карбонатами с небольшой примесью сульфат-иона – соответственно $Ca[CO_3]_{0.92-0.99}[SO_4]_{0.01-0.08}$ и $Ca_{0.93}Mg_{1.07}[CO_3]_{1.97}[SO_4]_{0.03}$. Вторые являются сульфатами с незначительной примесью карбонат-иона – $(Ca_{0.95-0.97}Fe_{0.03-0.05})[SO_4]_{0.86-1.02}[CO_3]_{0-0.14}$. Следует добавить, что после выпаривания воды, полученной из снега с участка пеплопада, рентгенофазовым анализом были обнаружены тоже сульфаты, а именно гипс.

МИКРОМИНЕРАЛЫ

В результате проведенных исследований в составе пеплов выявлено 33 микроминерала, в число которых входят самородно-металлические фазы и сплавы (17), сульфиды (4), хлориды (3), оксиды (2) и кислородные соли (7).

Преобладающее место среди микроминералов занимают, очевидно, *самородные металлы и спла-*

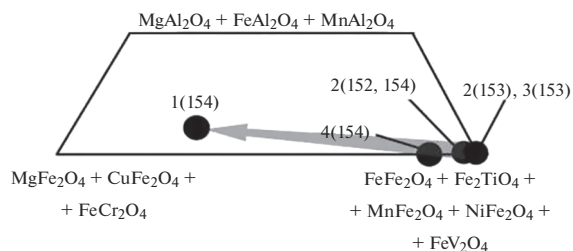


Рис. 10. Минеральный состав шпинелидов, выявленных в исследованных пеплах. 1–4 – генерации минералов, 152–154 – номера образцов. Стрелкой показана хронологическая последовательность исследованных образцов и генераций шпинелидов.

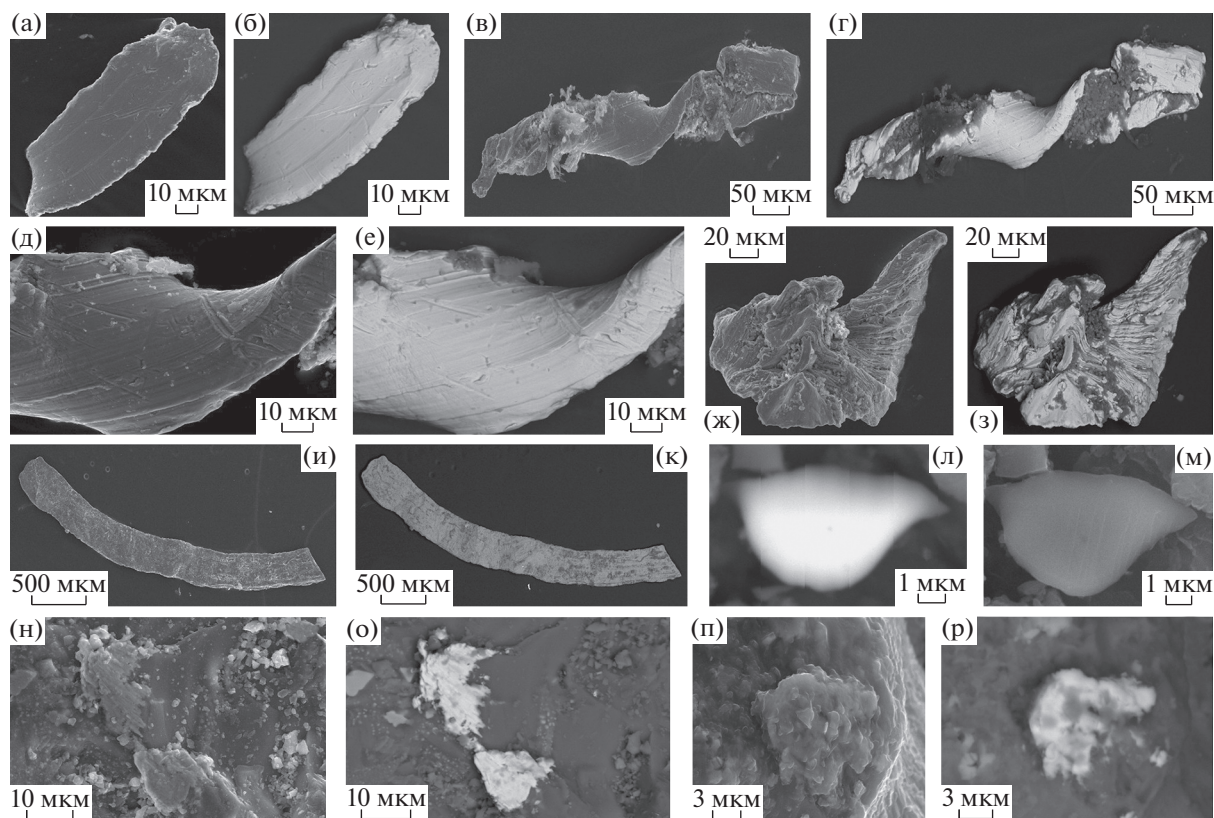


Рис. 11. Типичные формы выделения самородных металлических фаз и сплавов в исследованных пеплах. а–з – самородное железо и сплавы на его основе; и, к – алюминий; л, м – свинец; н, о – молибден; п, р – латунь. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж, и, м, н, п) и упруго-отраженных (б, г, е, з, к, л, о, р) электронов.

вы, в основном представленные субмикронными микрочастицами размером $(14 \pm 4.8) \times (9 \pm 3.5)$ и $(147 \pm 46) \times (76 \pm 48)$ мкм. Реже встречаются металлические стружки размером $(2080 \pm 1250) \times (248 \pm 115)$ мкм (рис. 11). По составу среди самородно-металлических фаз и сплавов (табл. 6) выделяются следующие виды и разновидности (в скобках частота встречаемости, %): железо (5.5%); медь (1.1); свинец (8.5); алюминий (1.1); железо с незначительной примесью марганца (22.8), серебра (3.3), никеля (1.1) и цинка (1.1); алюминий с незначительной примесью кремния и кальция (3.3); никель с примесью серебра и ме-

ди (2.2); молибден с примесью железа (2.2); железо-молибденовые сплавы $\text{Mo}_{0.42-0.76}\text{Fe}_{0.24-0.58}$ (7.6); латунь $\text{Cu}_{0.53-0.8}\text{Zn}_{0.14-0.47}\text{Fe}_{0-0.28}$ (28.3); сплавы на основе хрома $\text{Cr}_{0.54-0.86}\text{Pb}_{0.04-0.29}\text{Fe}_{0.07-0.1}$ (2.2) и цинка $\text{Zn}_{0.87-0.95}\text{Fe}_{0.05-0.13}$ (4.3); железо-хром-свинцовые сплавы $\text{Pb}_{0.48-0.49}\text{Cr}_{0.35-0.36}\text{Fe}_{0.15-0.16}$ (2.2); свинцово-оловянные сплавы $\text{Sn}_{0.64-0.68}\text{Pb}_{0.31-0.36}\text{Sb}_{0-0.01}$ (3.3).

Следует подчеркнуть, что выявленное в исследованных пеплах обилие самородно-металлических фаз не только подтверждает уже известный факт значительного обогащения ими взрывных продуктов на современных вулканах [Верга-

Таблица 6. Химический состав металлических сплавов, выявленных в исследованных пеплах, мас. %

Сплавы	Fe	Mo	Cr	Cu	Pb	Zn	Sn	Sb
Mo–Fe	25.79 ± 15.67	74.21 ± 15.67	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Cr–Pb–Fe	9.06 ± 0.57	Не обн.	77.09 ± 0.34	»	13.59 ± 0.6	»	»	»
Cu–Zn–Fe	2.27 ± 5.71	»	Не обн.	73.78 ± 8.08	Не обн.	22.43 ± 10.26	»	»
Zn–Fe	8.62 ± 2.03	»	»	Не обн.	»	91.38 ± 2.03	»	»
Pb–Fe–Cr	6.52 ± 0.41	»	14.24 ± 0.21	79.25 ± 0.21	»	Не обн.	»	»
Sn–Pb–Sb	Не обн.	»	Не обн.	Не обн.	48.99 ± 4.3	»	50.8 ± 3.64	0.21 ± 0.36

Примечание. Содержание элементов: среднее \pm СКО.

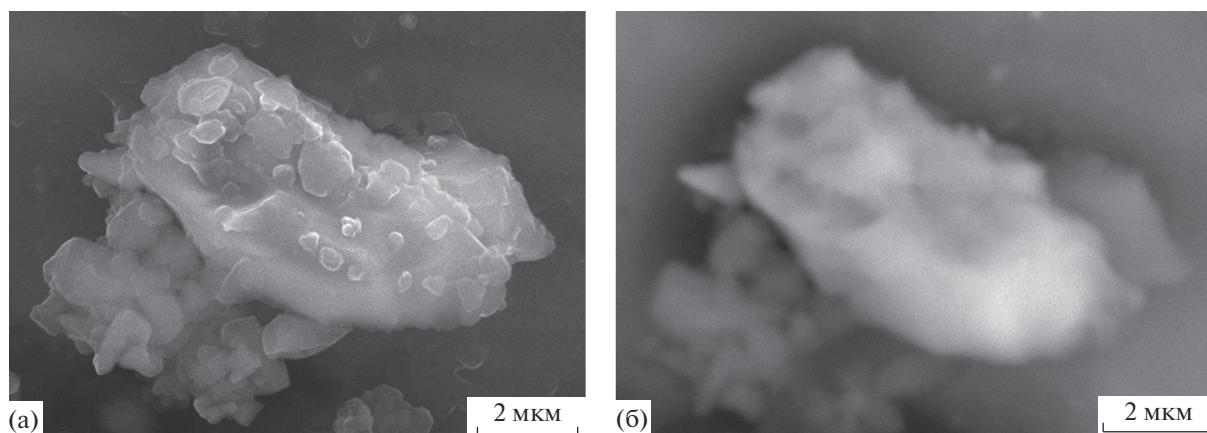


Рис. 12. Выделения атакамитоподобных гидроксил-хлоридов в исследованных пеплах. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а) и упруго-отраженных (б) электронов.

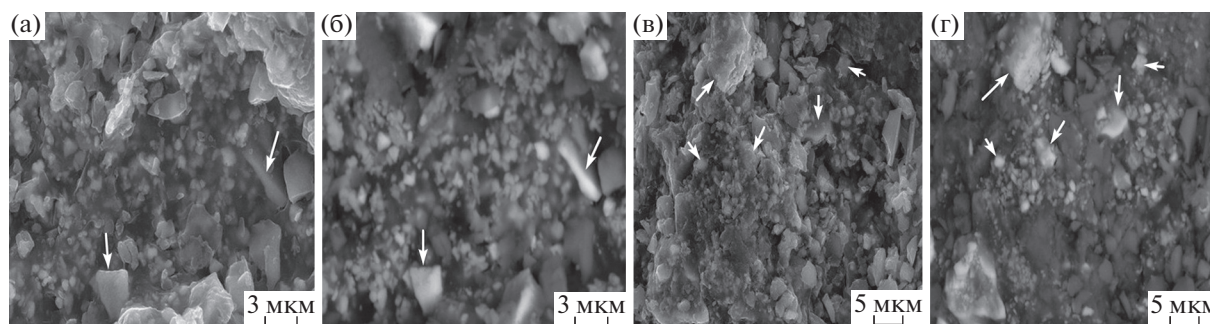


Рис. 13. Микровыделения эскоалаита в частицах исследованных пеплов (показаны стрелками). СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в) и упруго-отраженных (б, г) электронов.

сова и др., 2017; Карпов и др., 2017; Силаев и др., 2019а], но и окончательно дезавуирует иногда высказываемые сомнения в природном происхождении таких минералов¹, поскольку почти все вышеперечисленные металлические фазы и сплавы были обнаружены нами непосредственно в пепловых частицах в виде включений в вулканическом стекле или в срастаниях с породообразующими магматическими минералами.

Сульфиды представлены субмикронными включениями в вулканическом стекле пирита, сфалерита $(Zn_{0.95-0.98}Fe_{0.03-0.05})S$, галенита $Pb_{0.93-1.03}S$ и минералов группы халькозина – спионкопит-ярроуита состава $Cu_{1.16-1.3}Ag_{0-0.02}S_{1.16-1.32}$.

Из *галлоидных* минералов установлены (табл. 7) галит, Рb-Na-K хлоридные смеси и атакамито-

подобный гидроксил-хлорид состава $(Cu_{1.64-2}Zn_{0-0.36})_2Cl_{0.47-1.06}(OH)_{2.94-3.53}$. Все они встречаются в виде отдельных выделений размером $(6-15) \times (4-6)$ мкм (рис. 12). Следует отметить, что в настоящее время атакамит уже хорошо известен в продуктах извержений многих камчатских вулканов [Силаев и др., 2021].

Из *оксидов* в число микроминералов вошли игольчатый Sb_2O_3 – валентинит и эскоалаит состава $(Sr_{1.88-1.94}Fe_{0.04-0.99}Zn_{0-0.04}Ba_{0-0.06})_2O_3$, образующий зерна размером $(6 \pm 4) \times (3 \pm 2)$ мкм (рис. 13). В случае эскоалаита это, вероятно, первая находка в продуктах современного вулканизма, но ранее нам уже приходилось иметь дело с этим минералом в глубинных породах, в частности в бразильских алмазоносных “метаконгломератах”.

Кислородные соли среди микроминералов представлены кальцитом, смитсонитом и баритом в четырех разновидностях: кальциевой $(Ba_{0.68-0.97}Ca_{0.02-0.32})[SO_4]$, стронциево-кальциевой $(Ba_{0.77-0.87}Ca_{0.08-0.17}Sr_{0.03-0.04})[SO_4]$, кальциево-цинковой $(Ba_{0.56-0.57}Ca_{0.07-0.28}Zn_{0.16-0.37})[SO_3]$ и стронциево-кальциево-цинковой $(Ba_{0.72}Ca_{0.07}Sr_{0.03}Zn_{0.17})[SO_4]$.

¹ Примечание академика Н.Л. Добрецова к статье [Карпов и др., 2017]: “Приведенная ассоциация алмаза и самородных металлов (Al, Cu, Zn, Si, Fe) не соответствует природным системам и ближе всего к техногенным примесям. Добавление к пеплопадам технической пыли из Китая или Японии в условиях сильнейшего циклона на начальной стадии извержения вполне возможно ...”.

Таблица 7. Химический состав хлоридов (1–4) и атакамитоподобных гидроксил-хлоридов (5–12), мас. %

№ п/п	Pb	Ca	Na	K	Cu	Fe	Zn	Cl	Эмпирические формулы
1	44.72	0.65	7.98	9.62	He обн.	He обн.	He обн.	34.41	0.34PbCl ₂ + 0.37NaCl + 0.26KCl + 0.03CaCl ₂
2	56.76	1.26	4.43	4.93	»	»	»	32.62	0.53PbCl ₂ + 0.25NaCl + 0.16KCl + 0.06CaCl ₂
3	49.41	4.06	4.89	5.47	»	»	»	36.17	0.41PbCl ₂ + 0.25NaCl + 0.16KCl + 0.18CaCl ₂
4	60.65	1.5	2.42	4.54	»	»	»	30.89	0.61PbCl ₂ + 0.15NaCl + 0.16KCl + 0.08CaCl ₂
5	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	41.9	»	»	10.04	Cu ₂ Cl _{0,87} (OH) _{3,13}
6	»	»	»	»	47.61	»	»	13.88	Cu ₂ Cl _{1,06} (OH) _{2,94}
7	»	»	»	»	36.42	»	8.18	3.78	(Cu _{1,64} Zn _{0,36}) ₂ Cl _{0,31} (OH) _{3,69}
8	»	»	»	»	36.42	»	8.18	5.78	(Cu _{1,64} Zn _{0,36}) ₂ Cl _{0,47} (OH) _{3,53}
9	»	»	»	»	43.83	4.68	He обн.	11.97	(Cu _{1,78} Fe _{0,22}) ₂ Cl _{0,88} (OH) _{3,12}
10	»	»	»	»	47.63	2.82	»	36.31	(Cu _{1,87} Fe _{0,13}) ₂ Cl _{2,59} (OH) _{1,44}
11	»	»	»	»	47.61	He обн.	»	13.18	Cu ₂ Cl(OH) ₃
12	»	»	»	»	47.63	»	»	12.71	Cu ₂ Cl _{0,97} (OH) _{3,03}

Таблица 8. Химический состав углеродсодержащих и углеродных фаз исследованных пеплов, мас. %

Компоненты	1	2	3	4
SiO ₂	46.24 ± 11.38	1.43 ± 1.81	He обн.	2.07 ± 0.42
TiO ₂	1.91 ± 4.4	0.97 ± 2.62	»	2.41 ± 0.98
Al ₂ O ₃	4.19 ± 4.3	0.62 ± 0.9	»	He обн.
Fe ₂ O ₃	1.55 ± 2.96	0.48 ± 0.95	13.97 ± 7.33	»
MnO	3.03 ± 1.81	He обн.	He обн.	»
ZnO	He обн.	»	1.14 ± 0.05	»
MgO	»	0.19 ± 0.37	6.33 ± 2.63	»
BaO	»	He обн.	27.8 ± 15.8	»
CaO	11.36 ± 5.43	2.16 ± 2.23	0.21 ± 0.22	34.57 ± 6.57
Na ₂ O	1.87 ± 1.54	He обн.	He обн.	He обн.
K ₂ O	0.7 ± 0.17	0.14 ± 0.27	»	»
P ₂ O ₅	He обн.	0.27 ± 0.61	»	»
SO ₃	0.21 ± 0.32	0.87 ± 0.93	1.56 ± 0.43	2.11 ± 0.44
Cl	He обн.	He обн.	He обн.	0.2 ± 0.08

Примечание. 1 – углеродсодержащие силикатные иглы, 2 – частицы шунгитоподобного вещества, 3 – металлоорганические соединения, 4 – нитевидные формы конденсированных органоидов.

УГЛЕРОДНОЕ ВЕЩЕСТВО

Важной особенностью исследованных пеплов является присутствие в них эндогенного углеродного вещества в атомно-дисперсной² и конденсированно-фазовой формах (табл. 8).

Углеродсодержащие силикатные иглы – бесцветные образования размером 750–2000 мкм в длину и 35–50 мкм в толщину, с торцовыми окончаниями, иногда с признаками ограничения (рис. 14). По химическому составу силикатной части соответствуют, как было показано выше, низкощелочным ридоцитам. Присутствие углерода доказано дисперсионно-волновым спектром, содержание по данным аналитической СЭМ колеблется в пределах 18–28 мас. %.

Шунгитоподобное вещество представлено обособленными частицами размером 300–600 мкм

(рис. 15). В нем установлена относительно небольшая примесь вулканического материала. На поверхности частиц наблюдаются примазки конденсированных металлоорганических соединений (МОС) размером (47 ± 35) × (14 ± 7) мкм. Преимущественно углеродный состав примазок доказывается дисперсионно-волновым спектром. Состав металлической компоненты в МОС оценивается как Mg_{0,18–0,51}Fe_{0,16–0,35}Ba_{0,15–0,38}Zn_{0,02–0,03}Ca_{0–0,01}S_{0,06–0,14}, что вполне согласуется с элементным составом самих пеплов.

Нити органоидов, обнаруженные непосредственно в частицах пеплов, варьируются по окраске от бесцветных до красных – от 400 до 800 мкм, по толщине – от 15 до 40 мкм (рис. 16). В составе содержат небольшую примесь вулканогенного материала – 6.9 ± 6.48 мас. %. На поверхности нитей наблюдаются локальные припылки вулканогенного материала, отвечающего

² По академику Э.М. Галимову.

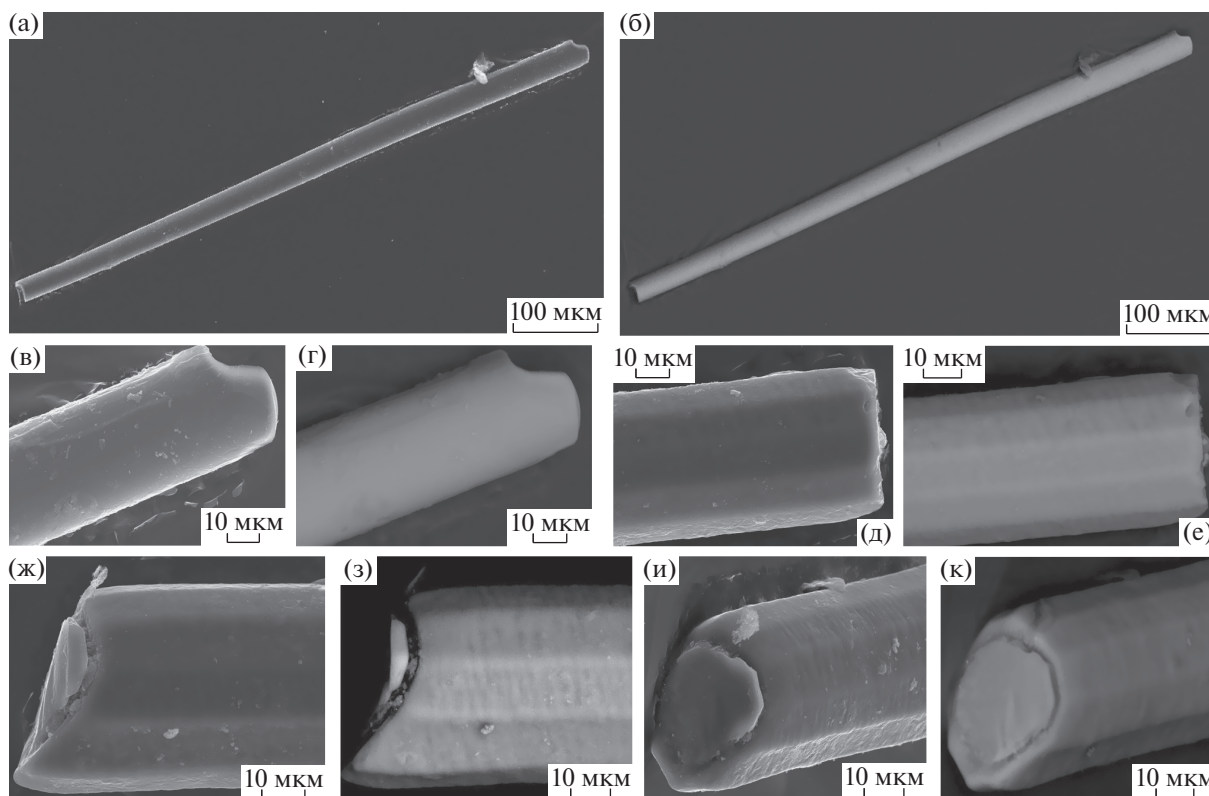


Рис. 14. Размеры и морфология углеродсодержащих силикатных игл из исследованных пеплов. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж, и) и упруго-отраженных (б, г, з, к) электронов.

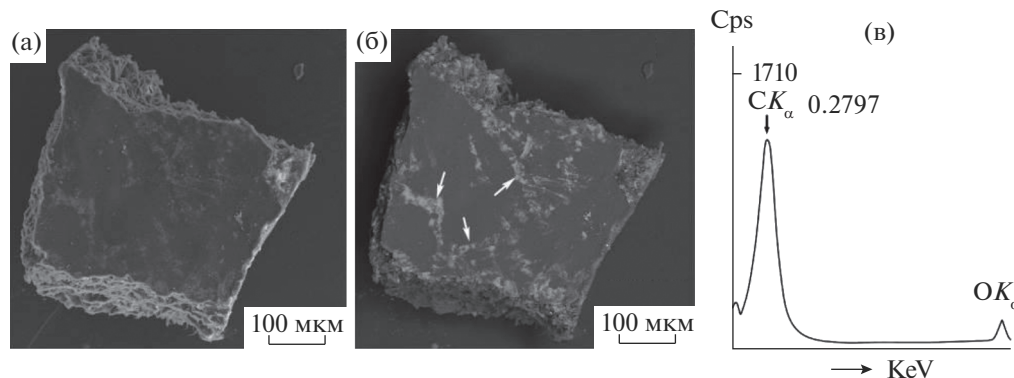


Рис. 15. Частица шунгитоподобного углеродного вещества с примазками металлоорганических соединений на своей поверхности (а, б, МОС показаны стрелками) и дисперсионно-волновой спектр, полученный от микровыделений МОС (в); в – Cps – интенсивность линий, SK α и OK α – основные линии соответственно углерода и кислорода в ЭД-спектрах.

по составу, как было показано выше, андезитам–дацитам. По своим визуально-морфологическим и химическим свойствам охарактеризованные нитевидные органоиды вполне тождественны такого рода образованиям, выявленным в продуктах голоценовых извержений многих камчатских и внекамчатских вулканов [Силаев и др., 2018].

В составе исследуемых пеплов, вероятно, впервые для непосредственно геологических объектов, обнаружены гибридные смеси кальций-цинковых карбонатов с формиатом титана –

$Ti(HCOO)_3$. Ранее подобные формиатной компоненте органические соединения отмечались только в горелых угольных отвалах [Чесноков, 1991]. В нашем случае такого рода соединения представлены микрочастицами голубовато-зеленого цвета размером $(300–500) \times (100–150)$ мкм, внутри и на поверхности которых наблюдается масса микровключений и примазок вулканогенного материала (рис. 17), отвечающего по составу андезибазальтам-низкощелочным дацитам. Присутствие органического углерода в микрочастицах доказано волновой электронной спектроскопией.

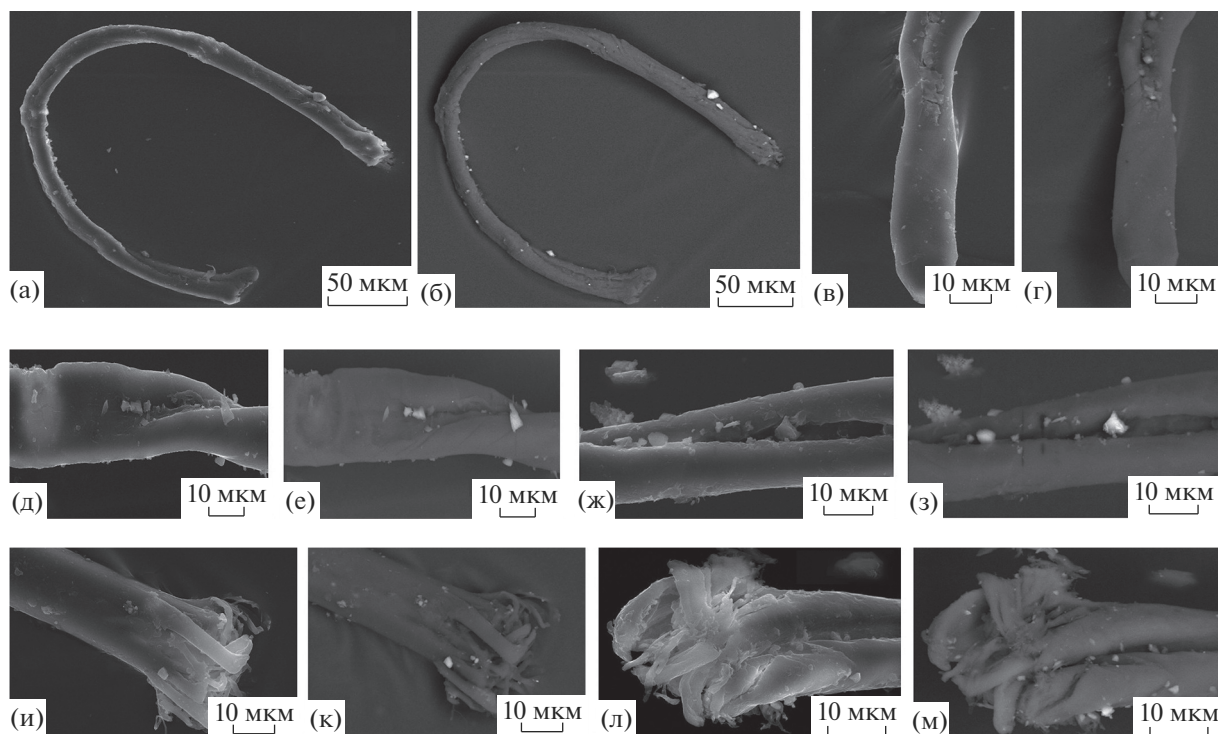


Рис. 16. Нити органоидов из исследуемых пеплов. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж, и, л) и упруго-отраженных (б, г, е, з, к, м) электронов.

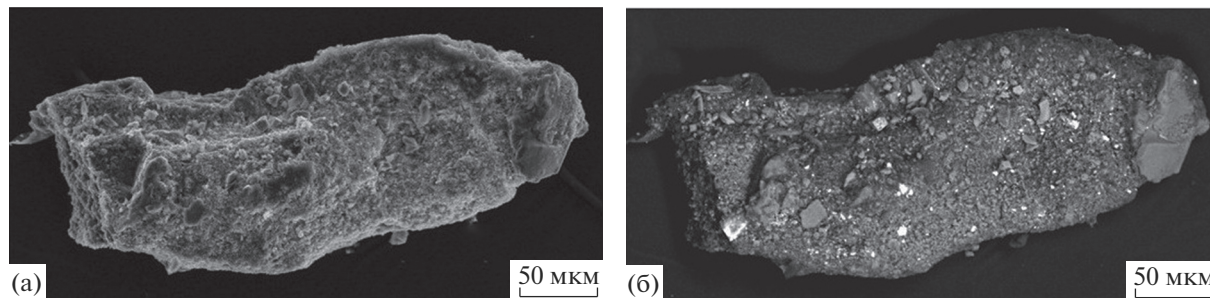


Рис. 17. Типичное голубовато-зеленое зерно состава Са–Zn карбонат + титан-формиат с микровключениями и призмами вулканического материала (светлые микрочастицы на б). СЭМ-изображения в режимах вторичных (а) и упруго-отраженных (б) электронов.

По составу (табл. 9) выявленные композиты весьма изменчивы: $(0.63 \pm 0.37)(\text{Ca}_{0.06-1}\text{Zn}_{0-0.94})[\text{CO}_3] + (0.36 \pm 0.37) \text{Ti}(\text{HCOO})_3$.

Изотопный состав органического углерода был проанализирован как в пепловых частицах (атомно-дисперсная форма), так и непосредственно во всех основных углеродных фазах. Согласно полученным результатам, изотопный коэффициент углерода в них изменяется в пределах -31.13‰ – -24.94‰ , что укладывается в установленный нами ранее генеральный диапазон изотопного варьирования органического углерода в продуктах современного вулканизма [Силаев и др., 2018, 2019, 2020, 2021]. При этом в части атомно-

дисперсной формы и в частицах с титан-формиатом углерод демонстрирует хронический тренд изотопного утяжеления, а в части шунгитоподобного углерода – тренд незначительного изотопного облегчения (рис. 18).

ОЦЕНКА УРОВНЯ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПЕПЛОВ

В исследованных пеплах (табл. 10) выявлено более 50 минеральных видов и фаз, в том числе самородных металлов и сплавов (в скобках частота встречаемости, %) – 17 (33.5), хлоридов – 3 (5.95), сульфидов – 4 (7.8), оксидов – 6 (11.8), силикатов –

Таблица 9. Химический состав карбонат-титанформиатных гибридов, мас. %

№ п/п	CaO	ZnO	CuO	TiO ₂	Эмпирические формулы
1	3.62	93.92	He обн.	2.46	0.96(Zn _{0.94} Ca _{0.06})[CO ₃] + 0.04Ti(HCOO) ₃
2	1.33	97.45	»	1.22	0.98(Zn _{0.98} Ca _{0.02})[CO ₃] + 0.02Ti(HCOO) ₃
3	81.65	He обн.	»	18.35	0.76Ca[CO ₃] + 0.24Ti(HCOO) ₃
4	2.59	4.33	»	93.08	0.96(Zn _{0.54} Ca _{0.46})[CO ₃] + 0.04Ti(HCOO) ₃
5	He обн.	He опр.	»	100	Ti(HCOO) ₃
6	»	»	»	100	Ti(HCOO) ₃
7	»	»	»	100	Ti(HCOO) ₃
8	57.86	6.34	»	35.8	0.55(Ca _{0.93} Zn _{0.07})[CO ₃] + 0.45Ti(HCOO) ₃
9	54.52	5.7	»	39.78	0.51(Ca _{0.93} Zn _{0.07})[CO ₃] + 0.49Ti(HCOO) ₃
10	1.94	4.48	»	93.58	0.04(Zn _{0.61} Ca _{0.39})[CO ₃] + 0.96Ti(HCOO) ₃
11	He обн.	He обн.	»	100	Ti(HCOO) ₃
12	»	»	»	100	Ti(HCOO) ₃
13	»	»	»	100	Ti(HCOO) ₃
14	75.47	»	»	24.53	0.69(Ca _{0.97} Zn _{0.03})[CO ₃] + 0.31Ti(HCOO) ₃
15	54.78	»	»	45.22	0.5(Ca _{0.85} Zn _{0.15} Cu _{0.08})[CO ₃] + 0.5Ti(HCOO) ₃
16	96.91	»	»	3.09	0.96Ca[CO ₃] + 0.04Ti(HCOO) ₃
17	He обн.	»	»	100	Ti(HCOO) ₃
18	22.98	»	»	77.02	0.18Ca[CO ₃] + 0.82Ti(HCOO) ₃
19	90.7	»	»	9.3	0.87Ca[CO ₃] + 0.13Ti(HCOO) ₃
20	59.8	6.11	»	34.09	0.57(Ca _{0.93} Zn _{0.07})[CO ₃] + 0.43Ti(HCOO) ₃
21	50.82	3.03	»	46.15	0.45(Ca _{0.96} Zn _{0.04})[CO ₃] + 0.55Ti(HCOO) ₃
22	98.63	He обн.	»	1.37	0.98Ca[CO ₃] + 0.02Ti(HCOO) ₃
23	84.82	»	»	15.18	0.8Ca[CO ₃] + 0.2Ti(HCOO) ₃
24	100	»	»	He обн.	Ca[CO ₃]
25	77.48	»	5.27	17.25	0.77(Ca _{0.77} Zn _{0.23})[CO ₃] + 0.23Ti(HCOO) ₃
26	77.71	»	He обн.	20.23	0.71Ca[CO ₃] + 0.29Ti(HCOO) ₃
27	97.28	»	»	2.72	0.96Ca[CO ₃] + 0.04Ti(HCOO) ₃
28	86.11	»	»	13.89	0.82Ca[CO ₃] + 0.18Ti(HCOO) ₃
29	96.39	»	»	3.61	0.95Ca[CO ₃] + 0.05Ti(HCOO) ₃
30	93.54	»	»	6.46	0.91Ca[CO ₃] + 0.09Ti(HCOO) ₃
31	92.16	»	»	7.84	0.89Ca[CO ₃] + 0.11Ti(HCOO) ₃
32	77.36	»	12.85	9.79	0.93(Ca _{0.87} Cu _{0.13})[CO ₃] + 0.07Ti(HCOO) ₃
33	92.19	»	»	7.81	0.89Ca[CO ₃] + 0.11Ti(HCOO) ₃
34	59.8	»	»	40.2	0.51Ca[CO ₃] + 0.49Ti(HCOO) ₃
35	96.96	»	»	3.04	0.96Ca[CO ₃] + 0.04Ti(HCOO) ₃
36	92.08	»	»	7.92	0.89Ca[CO ₃] + 0.11Ti(HCOO) ₃
37	88.44	»	»	11.56	0.85Ca[CO ₃] + 0.15Ti(HCOO) ₃
38	98.82	»	»	1.12	0.98Ca[CO ₃] + 0.02Ti(HCOO) ₃
39	77.07	»	»	22.93	0.71Ca[CO ₃] + 0.29Ti(HCOO) ₃
40	93.17	4.01	»	2.82	0.96(Ca _{0.97} Zn _{0.03})[CO ₃] + 0.04Ti(HCOO) ₃
41	82.41	4.25	»	13.34	0.82(Ca _{0.96} Zn _{0.04})[CO ₃] + 0.18Ti(HCOO) ₃
42	79.88	»	»	20.12	0.74Ca[CO ₃] + 0.26Ti(CH ₃ COO) ₃
43	89.51	3.86	»	6.63	0.91(Ca _{0.97} Zn _{0.03})[CO ₃] + 0.09Ti(HCOO) ₃
44	95.91	»	»	4.09	0.94Ca[CO ₃] + 0.06Ti(HCOO) ₃
45	20.46	60.87	»	18.67	0.61(Zn _{0.67} Ca _{0.33})[CO ₃] + 0.39Ti(HCOO) ₃
46	7.34	88.88	»	3.78	0.93(Zn _{0.89} Ca _{0.11})[CO ₃] + 0.07Ti(HCOO) ₃
47	11.5	80.72	»	7.78	0.86(Zn _{0.83} Ca _{0.17})[CO ₃] + 0.14Ti(HCOO) ₃
48	29.4	6.1	7.18	57.32	0.09(Ca _{0.76} Zn _{0.11} Cu _{0.13})[CO ₃] + 0.91Ti(HCOO) ₃

№ обр.	Даты извержений		
	30.11.2020	14.12.2020	18.01.2021
Атомно-дисперсионный углерод в частицах пеплов			
152	-28.79		
153		-27.87	
154/1			-26.61
154/2			-24.94
Углерод в силикатных иглах			
153		-27.87	
Углерод в титан-формиате			
152	-28.77		
154			-28.0
Нити органоидов			
152	-27.5		
153		-27.41	
Шунгитоподобное углеродное вещество			
153		-30.56	
154			-31.13
Среднее	-28.35	-28.3	-27.67
СКО	0.74	1.53	2.62

Рис. 18. Изотопный состав углерода в исследованных пеплах и вероятные тренды его изменения во времени.

7 (13.7), кислородных солей – 9 (17.6), углеродных фаз – 5 (9.9). Приведенные пропорции свидетельствуют о принципиальном отличии пеплов от вещества земной коры [Юшкин и др., 2008]. В исследованных пеплах в сравнении с земной корой по частоте встречаемости в 11 раз больше простых веществ (металлов и сплавов), в 13 раз больше углеродных фаз, в 1.5 раз больше галоидных минералов, но в 2 раза меньше силикатов и кислородных солей – основных минеральных индикаторов глобальной геохимической дифференциации. В соответствии с такими различиями распределений минералов находятся и величины отношений частот встречаемости крайних минеральных типов – простых веществ и кислородных солей. Для земной коры это отношение составляет 0.08, а для исследованных пеплов – 2.6.

Определенный интерес представляют и результаты сопоставления ключевских пеплов с типичными земными ультрабазит-базальтоидами и базальтоидами неземного происхождения [Юшкин и др., 2007]. Так, в сравнении с ультрабазитами Урала исследуемые пеплы по частоте встречаемости обогащены в 3.4 раза простыми веществами, в 5 раз – галоидными минералами, в 3 раза углеродистыми веществами, но обеднены в 2 раза халькогенными соединениями, в 2.3 раза – оксидами, в 1.5 раза – силикатами и кислородными солями. Отношение частот встречаемости простых веществ и кислородных солей в пеплах выше по сравнению с уральскими ультрабазит-базальтоидами более чем в 7 раз. По сравнению с лунными базальтами исследованные нами пеплы богаче простыми веществами в 2.2 раза, кислородными солями в 1.5 раза, многократно богаче галоидными

Таблица 10. Кадастр минералов и фаз, выявленных в пеплах извержений 2020–2021 гг. Ключевского вулкана

№ п/п	Минералы, фазы	Проанализированные образцы пепла		
		152	153	154
<i>Самородные металлы и сплавы</i>				
1	Al			+
2	Al (Si,Ca)	+		+
3	Fe			+
4	Fe (Ni)	+		
5	Fe (Mn)			+
6	Fe (Zn)			+
7	Fe (Ag)	+		
8	Fe–Mo			+
9	Mo (Fe)	+		
10	Ni (Ag,Cu)	+		
11	Cr (Pb,Fe)		+	
12	Cu	+		
13	Cu–Zn			+
14	Zn (Fe)			+
15	Pb		+	
16	Pb–Sn(Sb)		+	
17	Pb–Cr–Fe		+	
<i>Сульфиды</i>				
18	Пирит		+	
19	Сфалерит		+	
20	Галенит			+
21	Cu _{2-x} S	+	+	
<i>Хлориды</i>				
22	Галит			+
23	Атакамит	+		+
24	PbNaK-смеси			+
<i>Оксиды</i>				
25	Кварц	+	+	
26	Магнетит	+	+	+
27	Ульвит-магнетит	+	+	+
28	Магноферрит			+
29	Эсколаит		+	+
30	Валентинит α -Sb ₂ O ₃			+
<i>Силикаты</i>				
31	Плагиоклаз основной			+
32	Олигоклаз	+		
33	Ортопироксены			+
34	Клинопироксены			
35	Оливин		+	+
36	Хлориты		+	
37	Каолинит		+	
<i>Кислородные соли</i>				
38	Кальцит			+
39	Смитсонит			+
40	Барит, Ca-разновидность	+	+	+
41	Барит, Ca-Zn-разновидность	+	+	
42	Барит, Sr-Ca-разновидность	+	+	
43	Барит, Sr-Ca-Zn-разновидность	+		
44	Ca сульфат-карбонаты			+
45	Ca-Mg сульфат-карбонаты			+
46	Ca сульфаты			+
<i>Углеродные вещества</i>				
47	Углеродсодержащие силикатные иглы	+		+
48	Шунгитоподобное вещество		+	+
49	Металлоорганические соединения			+
50	Кальцит + титаноформиат	+		+
51	Нитевидные органоиды	+	+	

минералами, но беднее в 1.5 раза халькогенидами, в 2 раза — оксидами, почти в 3 раза — силикатами. Отношение частот встречаемости простых веществ и кислородных солей в ключевских пеплах в 2 раза выше, чем в лунных базальтах.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что и на уровне минерально-фазовой организации исследуемые пеплы с вулкана Ключевского характеризуются гораздо более низкой степенью дифференциации вещества, чем в среднем в земной коре, в земных внутрикоровых ультрабазит-базальтоидах и даже в лунных базальтах. Все это подтверждает вывод о мантийно-астеносферном происхождении ключевских вулканитов. На таком фоне особенно выделяется феномен аномального обогащения исследованных пеплов углеродными фазами — в 3 раза по сравнению с уральскими ультрабазит-базальтоидами и в 13 раз по сравнению с земной корой. Этот факт явно подтверждает выводы Е.К. Мархина [1974] и Н.Е. Подклетнова [1983] о том, что именно глубоководный вулканизм и является самым мощным фактором углеродизации приповерхностной оболочки Земли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате петро-минералого-геохимических исследований вулканического материала из трех хронологически дискретных, но последовательных пепловых выбросов в период от 30.11.2020 до 18.01.2021 была выявлена ранее неизвестная закономерность сопряженной временной упорядоченности изменения многих свойств вещества эксплозий, вероятно, отражающая эволюцию первичного магматического очага. Все исследованные образы пеплов по гранулометрическому составу отвечают пескам, но при этом в части средне-крепнопесчаной фракции обнаруживают хронологическую последовательность: увеличение размера частиц, снижение степени их удлинения и угловатости, уменьшение интенсивности микровезикулярности. По валовому химическому составу пеплы отвечают нормально-щелочным, умеренно-магнезиальным и относительно высокоглиноземистым андезибазальтам. Состав отдельных пепловых частиц средне-крупнопесчаной размерности колеблется в более широких пределах — от базальтов к андезибазальтам и трахиандезибазальтам, андезитам и трахиандезитам, вплоть до низкощелочных дацитов. При этом в хронологическом ряду образцов наблюдается возрастание химической неоднородности таких частиц и последовательное увеличение контрастности их состава.

В составе пеплов выявлено около 50 микроэлементов, общее содержание которых колеблется в пределах 1257—1182 г/т, несколько сокращаясь в хронологической последовательности образцов. Среди выявленных микроэлементов резко преобладают элементы центростремительные и

минимально-центробежные, концентрирующиеся в мантии, что указывает на относительно малую степень геохимической дифференциации вещества пеплов. Геодинамическая природа пеплов, определяемая по геохимическим критериям, вполне согласуется с геологической ситуацией на Ключевском вулкане — изученные пеплы по этим критериям соответствуют базальтоидам вулканических и островных дуг.

По изотопному составу Sr и Nd исследованные пеплы весьма однородны: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703687 \pm 0.000012$; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513086 \pm 0.000009$. Низкие значения изотопных коэффициентов стронция и неодима и сильная отрицательная корреляция характеризуют ключевские пеплы как магматиты мантийного происхождения. Полученные нами результаты практически совпадают с ранее опубликованными данными для Ключевского вулкана и достаточно близки к определениям в продуктах БТТИ, ТТИ-50 и вообще в вулканиках тихоокеанского вулканического пояса. В глобальных координатах исследованные нами пеплы по Sr-Nd изотопии отвечают современному состоянию океанической верхней мантии.

В результате пирохроматографического анализа в пеплах обнаружена литогенная газовая фаза, состоящая из неорганических (H_2 , N_2 , NO , CO , CO_2) и органических (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8) компонентов. Общее содержание газов варьируется в пределах 357—4212 мкг/г, резко сокращаясь в хронологической последовательности образцов. По пропорциям между неорганическими газами исследованные пеплы отвечают продуктам мантийно-коровых взаимодействий. В составе углеводородных газов резко преобладают газы C_1 и C_2 , а в хронологической последовательности образцов происходило увеличение доли метана.

Степень раскристаллизации вулканического стекла в пеплах несколько увеличивается в хронологической последовательности. В качестве микролитов выступают плагиоклазы, варьирующие по составу от олигоклаз-андезинов до андезинов, спорадически встречаются альбит-олигоклазы и анортотоклазы. Состав оливина колеблется в пределах Fo_{60-91} . Ортопироксены представлены рядом от энстатита до гиперстена, а клинопироксены — диопсид-геденберgitом и авгитом.

В исследованных пеплах получили развитие четыре генерации шпинелидов, различающиеся как по морфологии и размерам индивидов, так и по химическому и минеральному составу: 1) наиболее ранняя генерация, обнаруженная в самой поздней порции пеплов, — микрокристаллы ромбододекаэдрического габитуса и магнетит-магнезиоферритового состава с примесными миналами шпинели, герцинита, галаксита, купрошпинели, якобсита и ульвита; 2) вкрапленность микрозерен неправильной формы, получившая распространение во всех порциях пеплов, — ульвит-магнетиты с

примесь миналов хромита, купрошпинели, треворита, франклинита, кулсонита и яacobсита; 3) магнитные шарики — магнетит со спорадической примесью яacobсита; 4) узловато-игольчатые субиндивиды распада железистого вулканического стекла — магнетит с примесью миналов купрошпинели, яacobсита и ульвита. Таким образом, в составе исследованных пеплов выявлены два генетических типа шпинелидов — уникальная ранняя генерация, представленная магнетит-магнезиоферритом, и последующие генерации ульвит-магнетитов, весьма типичных для продуктов современного вулканизма. Магнетит-магнезиоферрит в сочетании с оливином и пироксенами образуют группу ранних ликвидусных фаз, выкристаллизовавшихся из расплава еще в мантийно-астеносферном очаге, затем подвергшихся гравитационной дифференциации и извергнутых позже с наиболее поздней и мощной порцией пеплов.

В результате проведенных исследований в составе пеплов выявлено 33 микроминерала, в число которых входят самородно-металлические фазы и сплавы, сульфиды, хлориды, оксиды и кислородные соли. Важной фазовой компонентой пеплов служит эндогенное углеродное вещество в атомно-дисперсной и конденсированной фазовой формах: углеродсодержащие силикатные иглы, шунгит, нити органоидов и, вероятно, впервые обнаруженные в вулканитах гибридные смеси Са—Zn карбонатов и формиата титана $Ti(HCOO)_3$, конденсированные металлоорганические соединения. Изотопный состав углерода варьируется в пределах $-31.13...-24.94\%$, что вполне укладывается в установленный нами ранее генеральный диапазон изотопного варьирования абиогенного органического углерода в продуктах современного вулканизма. Но при этом в части атомно-дисперсной формы и в частицах с титан-формиатом обнаруживается временной тренд незначительного изотопного утяжеления углерода.

По уровню минеральной организации исследованные нами пеплы принципиально отличаются от земной коры и внутрикоровых ультрабазит-базальтоидов, что также подтверждает мантийно-астеносферное происхождение большей части их вещества.

Полученные нами минералого-геохимические данные весьма комплементарны выводам Г.С. Горшкова, сделанным по результатам анализа сейсмической активности в районе вулкана Ключевской в преддверии и ходе побочного извержения Былинкиной [Горшков, 1954]. Согласно этим выводам, на вулкане было зарегистрировано два типа вулканического дрожания. Ранний тип, обусловленный подвижками магмы в нижней части вулканического канала на глубине примерно 60 км, завершился относительно слабыми взрывами через вершинный кратер, которые и подготовили путь для последующего подъема маг-

мы к поверхности. Поздний тип дрожания непосредственно сопровождал боковое извержение и излияние лавы через трещину. Очевидно, что ранний тип вулканического дрожания с наиболее глубинными корнями и со слабыми взрывами через вершинный кратер — это и есть наш случай “предшествующих” пеплов. Сам Г.С. Горшков считал дрожание второго типа (вулканотектонического) типичным признаком приближающегося побочного извержения, а мы из предыстории нового побочного извержения 2020–2021 гг. уже знаем, какими именно минералого-геохимическими признаками выражается развитие соответствующего вулканического процесса. Очевидно, что продолжение предпринятых нами систематических минералого-геохимических исследований продуктов современного вулканизма может оказаться в научном отношении весьма плодотворным.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят вулканологов Ю.В. Демянчука и Я.Д. Муравьева за своевременный отбор образцов продуктов извержения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Анализ содержания микроэлементов методом ИСП-МС и определение изотопного состава стронция и неодима проведены в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Большое трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг., Камчатка). М.: Наука, 1984. 637 с.
- Вергасова Л.П., Карпов Г.А., Филатов С.К.* Минералогия измененных пород и вулканических эксгальций Камчатки // История науки и техники. 2017. № 7. С. 52–65.
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
- Гирина О.А., Луян Е.А., Маневич А.Г. и др.* Дистанционные наблюдения эксплозивно-эффузивного извержения вулкана Ключевской в 2019–2020 гг. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из Космоса. 2021. Т. 18. № 1. С. 81–91.
- Гирина О.А., Луян Е.А., Сорокин А.А. и др.* Комплексный мониторинг эксплозивных извержений вулканов Камчатки. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2018. 192 с.
- Гонтовая Л.И., Попруженко С.В., Низкоус И.В.* Структура верхней мантии зоны перехода “океан–континент” в районе Камчатки // Вулканология и сейсмология. 2010. № 4. С. 13–29.

- Гонтовая Л.И., Силаев В.И., Вергасова Л.П. и др. К вопросу о глубинности источника флюидно-магматического вещества под Толбачинским и Ключевским вулканами // *Материалы XX конференции, посвященной Дню вулканолога "Вулканизм и связанные с ним процессы"*. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2017. С. 22–25.
- Горшков Г.С. Вулканическое дрожание, связанное с прорывом Былинкиной // *Бюлл. вулканолог. станции*. 1954. № 23. С. 33–37.
- Горшков Г.С. О глубине магматического очага Ключевского вулкана // *Докл. АН СССР*. 1956. Т. 106. № 4. С. 703–705.
- Гусев А.И., Гусев А.А. Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов // *Успехи современного естествознания*. 2011. № 5. С. 45–49.
- Карпов Г.А., Силаева В.И., Аникин Л.П. и др. Эксплозивная минерализация ТТИ-50 // *Толбачинское Трещинное извержение 2012–2013 гг.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. С. 241–255.
- Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др. Сравнительная петро-минералого-геохимическая характеристика пеплов извержений вулкана Ключевского (ноябрь, декабрь 2020–январь 2021 гг.) // *Материалы XX конференции, посвященной Дню вулканолога "Вулканизм и связанные с ним процессы"*. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2021. С. 48–50.
- Костицын Ю.А. Взаимосвязь между химической и изотопной (Sr, Nd, Hf, Pb) гетерогенностью мантии // *Геохимия*. 2007. № 12. С. 1267–1291.
- Мархинин Е.К. Предбиологические соединения в пепле вулкана // *Природа*. 1974. № 8. С. 71–78.
- Озеров А.Ю. Ключевской вулкан: вещество, динамика, модель. М.: ГЕОС, 2019. 306 с.
- Озеров А.Ю., Гирина О.А., Жаринов Н.А. и др. Извержения вулканов Северной группы Камчатки в начале XXI века // *Вулканология и сейсмология*. 2020. № 1. С. 3–19.
- Петровский В.А., Силаев В.И., Сухарев А.Е. и др. Флюидные фазы в карбонате и их генетическая информативность // *Геохимия*. 2008. № 7. С. 748–765.
- Пийп Б.И. Ключевская сопка и ее извержения в 1944–1945 гг. и в прошлом // *Труды Лаборатории вулканологии*. Вып. 11. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 304 с.
- Подклетнов Н.Е. Вулканическое органическое вещество // *Вулканология и сейсмология*. 1983. № 3. С. 43–57.
- Пузанков И.М., Косоруков В.Л., Округин В.М., Филофова Т.М. Хлориты метасоматитов Родникового золото-серебряного месторождения (Южная Камчатка) // *Материалы IX Региональной молодежной научной конференции "Природная среда Камчатки"*. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2010. С. 89–96.
- Силаев В.И., Аникин Л.П., Рашидов В.А. и др. Атакамит как продукт фумарального минералообразования на современных вулканах // *Материалы научных чтений памяти П.Н. Чирвинского: "Проблемы минералогии, петрографии и металлогении"*. Вып. 24. Пермь: Пермский университет, 2021. С. 207–216.
- Силаев В.И., Аникин Л.П., Шанина С.Н. и др. Абиогенные конденсированные органические полимеры в продуктах современного вулканизма в связи с проблемой возникновения жизни на Земле. Сыктывкар: Геопринт, 2018. 128 с.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Часть 1. Алмазы, углеродные фазы, конденсированные органические // *Вулканология и сейсмология*. 2019а. № 5. С. 54–67.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Часть 2. Минералы-спутники алмазов Толбачинского типа // *Вулканология и сейсмология*. 2019б. № 6. С. 36–49.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Филиппов В.Н. и др. Минералого-геохимические свойства прикратерной тефры вулкана Эребус (Антарктида) из материалов извержения 2000 г. // *Вулканология и сейсмология*. 2020. № 4. С. 40–56.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др. Тефра катастрофического извержения вулкана Этна на Сицилии в 1669 г.: ее петро-минералого-геохимические свойства и геодинамический аспект // *Вулканология и сейсмология*. 2021. № 3. С. 41–62.
- Силаев В.И., Проскурнин В.Ф., Гавриш А.В. и др. Карбонатитовый комплекс необычных горных пород и минерализаций в Восточном Таймыре // *Труды Научных чтений памяти П.Н. Чирвинского: "Проблемы минералогии, петрографии и металлогении"*. 2016. Вып. 19. С. 119–136.
- Хедж К.Е., Горшков Г.С. Изотопный состав стронция вулканических пород // *Докл. АН СССР*. 1977. Т. 233. № 6. С. 1200–1203.
- Хубуная С.А., Соболев А.В. Первичные расплавы известково-щелочных магнезиальных базальтов Ключевского вулкана // *Докл. РАН*. 1998. Т. 360. № 1. С. 100–102.
- Хубуная С.А., Соболев А.В., Портнягин М.В. и др. Петрология известково-щелочных базальтов Ключевского вулкана (Камчатка) // *Материалы юбилейной сессии Камчатского научного центра ДВО РАН, посвященной 40-летию ИВиС: "Современный вулканизм и связанные с ним процессы"*. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2002. С. 34–37.
- Черкашин Р.И., Иванов В.В., Озеров А.Ю. и др. Активность вулкана Ключевской в ноябре 2019–июне 2020 гг. // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2020. Вып. 46. № 2. С. 5–9.
- Чесноков Б.В. Новые типы соединений в системе минералогии // *Теория минералогии*. Т. 1. *Материалы II Всесоюзного совещания*. Сыктывкар, 1991. С. 50.
- Щербаков Ю.Г. Геохимическая эволюция Земли и эндогенное рудообразование // *Золото и редкие элементы в геохимических процессах*. Новосибирск: Наука, 1975. С. 14–33.
- Щербаков Ю.Г. Геохимическая эволюция и рудные формации // *Проблемы эндогенного рудообразования и металлогения*. Новосибирск: Наука, 1976. С. 217–229.
- Щербаков Ю.Г. Периодическая система и космогеохимическое распределение элементов // *Геология и геофизика*. 1982. № 1. С. 77–84.
- Юшкин Н.П., Плоскова С.И., Силаев В.И. Структура минерального мира // *Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия*. Сыктывкар: ИГ КНЦ УрО РАН, 2008. С. 7–15.

Юшкин Н.П., Силаев В.И., Плоскова С.И. Минералогический облик Урала (анализ минеральных кадастров) // Геодинамика, магматизм, метаморфизм и рудообразование. К 70-летию академика В.А. Коротеева. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. С. 513–519.

Churikova T.G., Gordeychik B.N., Edwards B.R. et al. The Tolbachik volcanic massif: a review of the petrology, volcanology and eruption history prior to the 2012–2013 eruption // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2015a. V. 307. 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. and Geotherm. Res. 2015b. V. 307. P. 156–181.

Pearce J.A. The role subcontinental lithosphere in magma genesis at destructive plate margins // Continental basalt and mantle xenoliths. Nantwich: Sciwa, 1983. P. 230–249.

Portnyagin M., Duggen S., Hauff F. et al. Geochemistry of the late Holocene rocks from the Tolbachik volcanic field, Kamchatka: Quantitative modeling of subductions-related open magmatic systems // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2015. V. 307. P. 133–155.

Saunders A.D., Norry M.J., Tarney J. Origin of MORB and Chemically-Depleted Mantle Reservoirs: Trace Element Constraints // J. of Petrology. Special Lithosphere Issue. 1988. P. 415–445.

Petro-Mineralogical-Geochemical Properties of Ashes from Volcano Klyuchevskoy 2020–2021, Preceding the Side Eruption from Gorshkov's Breakthrough

V. I. Silaev^{1, *}, G. A. Karpov^{2, **}, L. P. Anikin², V. N. Filippov¹, I. V. Smoleva¹, B. A. Makeev¹, S. N. Shanina¹, L. P. Vergasova², D. V. Kiseleva^{3, ***}, N. G. Soloshenko³, N. V. Cherednichenko³, A. F. Khazov¹, and K. V. Tarasov²

¹Institute of Geology Yushkina Federal Research Center, Komi Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Pervomayskaya str., 54, Syktyvkar, 167982 Russia

²Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, bulvar Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia

³Institute of Geology and Geochemistry named after Zavaritsky Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, acad. Vonsovsky str., 15, Yekaterinburg, 520016 Russia

*e-mail: silaev@geo.komisc.ru

**e-mail: karpov@kscnet.ru

***e-mail: podarenka@mail.ru

As a result of complex petro-mineralogical-geochemical studies of volcanic material from three chronologically discrete but successive ash outbursts in the period from November 30, 2020 to January 18, 2021, the granulometric heterogeneity, chemical and mineral-phase composition, the content of trace elements, the isotopy of Sr, Nd and carbon, the composition of inorganic and organic lithogenic gases were analyzed. For the first time, eskolaite, mantle spinels of magnetite-magnesioferrite composition, hybrid compounds of Ca–Zn-carbonates with titanium formate, and polycomponent organometallic compounds were found in the composition of volcanic ash. As a result, evidence was obtained of the mantle-asthenospheric origin of the material of the studied ashes and a previously unknown regularity of the conjugate temporal ordering of changes in many properties of the material of explosions was revealed, probably reflecting the evolution of the melt in the mantle magma chamber.

Keywords: Kluchevsky volcano, ash emissions, chemical and mineral-phase composition, lithogenic gases, chronologically ordered sequence of changes in properties, indicators of the mantle origin of matter