

Индийсодержащие металлоуглеродные композиты из фумарольной минерализации Большого трещинного Толбачинского извержения

В. И. Силаев¹, Л. П. Вергасова², В. Н. Филиппов¹, А. Ф. Хазов¹, А. В. Кокин³, Г. А. Карпов²

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, silaev@geo.komisc.ru

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

³Южно-Российский институт управления, филиал РАНХиГС при Президенте РФ, Ростов-на-Дону

Обсуждаются результаты исследований уникальных по составу и происхождению металлоуглеродных композитов, металлическая компонента в которых представляет собой оловянно-алюминиевый сплав с примесью In, Cu, Fe, Cr, Se. Проанализированы морфология и внутреннее строение частиц, вариации химического состава, изотопия примеси углерода. На основании диаграммы эвтектического типа сделан вывод о кристаллизации сплавов в температурном диапазоне 650–150 °С. Обсуждается вопрос индиенности продуктов вулканизма на Камчатке как нового и возможно промышленно перспективного типа фазово-разнообразной индиевой минерализации.

Ключевые слова: Камчатка, вулканизм, фумарольная минерализация, индийсодержащие металлоуглеродные композиты.

Indium-containing metal-carbon composites from volcano-fumarole mineralization of Great fissure Tolbachik eruption

V. I. Silaev¹, L. P. Vergasova², V. N. Filippov¹, A. F. Khazov¹, A. V. Kokin³, G. A. Karpov²

¹Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky

³South Russian Institute of Management, Rostov-on-Don

The results of studies of metal-carbon composites, unique in composition and origin, in which the metal component is a tin-aluminum alloy with an admixture of In, Cu, Fe, Cr, Se, are discussed. The morphology and internal structure of particles, variations in the chemical composition, and the isotopic of carbon impurities are analyzed. Based on the diagram of the eutectic type, a conclusion was made about the crystallization of alloys in the temperature range 650–150 °C. The question of the indium content of volcanic products in Kamchatka as a new and possibly industrially promising type of phase-diverse indium mineralization is discussed.

Keywords: Kamchatka, volcanism, fumarole mineralization, indium-containing metal-carbon composites.

Введение

Объектом исследования послужили углеродизированные металловидные частицы, обнаруженные Л. П. Вергасовой в пробе, отобранной в 1985 г. Е. К. Серафимовой на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) вблизи фумаролы «Сиреневой» (рис. 1). Особое научное и, вероятно, прикладное значение этой находки состоит в значительном обогащении упомянутых частиц индием — в настоящее время чрезвычайно промышленно ценным и одновременно уникально-дефицитным металлом*.

* В 2004 г. мировые запасы индия в разведанных рудных месторождениях при содержании 8–10 г/т оценивались в 2500 т. В дополнение к этому предполагались геологические ресурсы примерно в 6000 т. Уже в 2005 г. мировое промышленное потребление индия составило 850 т, а в настоящее время некоторые эксперты заявляют, что природные запасы индия полностью исчерпаны.

Как известно, Толбачик представляет собой один из наиболее длительно действующих на Камчатке вулканических центров, функционирующих на протяжении всего голоцена в значительной степени за счет глубинного — литосферно-мантийного и астеносферного — вещества [17, 32]. В связи с весьма большой эксгалационной активностью именно этот вулкан считается эталонным объектом для изучения фумарольных минерализаций [5, 6, 19]. Одним из эпицентров эксгалационно-фумарольной деятельности на Толбачике является Второй шлаковый конус на Северном прорыве, образовавшийся в 1975 г. в три стадии [1]: 1) взрывную (9–16 августа), 2) взрывно-эффузивную (25 августа — 10 сентября) и 3) эффузивную (11–15 сентября). Эруптивная лавово-шлаковая «свеча» была обусловлена в основном раскаленной пирокластикой со значительным участием газовых струй, за счет вещества которых и образовались так называемые фумарольные площадки или попросту фумаролы. Средний состав газов, сопутствующих лавам и пирокластиче-

Для цитирования: Силаев В. И., Вергасова Л. П., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Кокин А. В., Карпов Г. А. Индийсодержащие металлоуглеродные композиты из фумарольной минерализации Большого трещинного Толбачинского извержения // Вестник геонаук. 2021. 6(318). С. 28–37. DOI: 10.19110/geov.2021.6.3.

For citation: Silaev V. I., Vergasova L. P., Filippov V. N., Khazov A. F., Kokin A. V., Karpov G. A. Indium-containing metal-carbon composites from volcano-fumarole mineralization of Great fissure Tolbachik eruption. Vestnik of Geosciences, 2021, 6(318), pp. 28–37, doi: 10.19110/geov.2021.6.3.

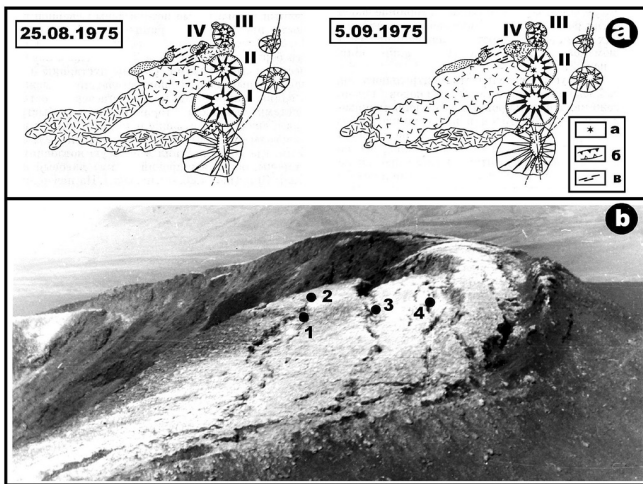


Рис. 1. Схема расположения шлаковых конусов Северного прорыва БТТИ [1], составленная Н. А. Гусевым по аэрофотоснимкам (а, I–IV – конусы) и основное фумарольное поле на юго-западном склоне Второго конуса (б, фумаролы наиболее интенсивного вулканогенно-эксталяционного минералообразования: 1 – «Ядовитая», 2 – «Медная», 3 – «Сиреневая», 4 – «Меланоталлитовая») [6]

Fig. 1. The layout of the slag cones of GFTE Northern Breakthrough [1], compiled by N. A. Gusev from aerial photographs (a, I–V – cones) and main fumarole field on the southwestern slope of the Second Cone (b, fumaroles: 1 – «Yadovitaya», 2 – «Mednaya», 3 – «Sirenevaya», 4 – «Melanotallitovaya») [6]

скому материалу на конусах Северного прорыва определяется как (%): H_2O – 78.71; CO_2 – 5.1; CO – 0.41; H_2 – 3.95; N_2 – 11.08; CH_4 – 0.38. По расчетам доля летучих в продуктах извержения здесь составляла от 3 до 9 вес. %, что сильно превышает степень газонасыщенности базальтовой магмы. Из этого следует, что источником газовой эмиссии на лавово-шлаковых конусах Второго прорыва были не только поднимающиеся к поверхности расплавы. На последнее указывают и изотопные данные по газовым конденсатам: $\delta^{18}O_{SMOW} = 8 \pm 1.56$ ‰ [12] против 10.6 ‰ в магматической воде; $\delta^{13}C_{PDB} = -30$ ‰. Считается, что магматический материал в Северном прорыве не был контаминирован коровым веществом, а по изотопному составу H, Ar, Ne он может действительно иметь мантийное происхождение, как это предполагал по геофизическим данным еще Г. С. Горшков [20].

Проведенные Л. П. Вергасовой и Е. К. Серафимовой многолетние исследования показали, что выдающаяся роль на лавово-шлаковых конусах Северного прорыва БТТИ играют именно фумарольные минерализации, приуроченные к трещинам и бортам микрограбенов. Они образуют более или менее локальные сгущения, выделяющиеся на общем фоне зеленым, фиолетовым, буровато-желтым и бурым цветом (рис. 2). В настоящее время в составе таких минерализаций выявлено около 200 минералов [3–10, 24–29, 33, 36], в том числе (частоты встречаемости минеральных типов) – около 13.8 % самородно-металлических фаз, 2.1 % карбидов, 4.8 % халькогенидов, 10.3 % оксидов, 5.5 % карбонатов, 41.4 % сульфатов, 6.9 % арсенатов,

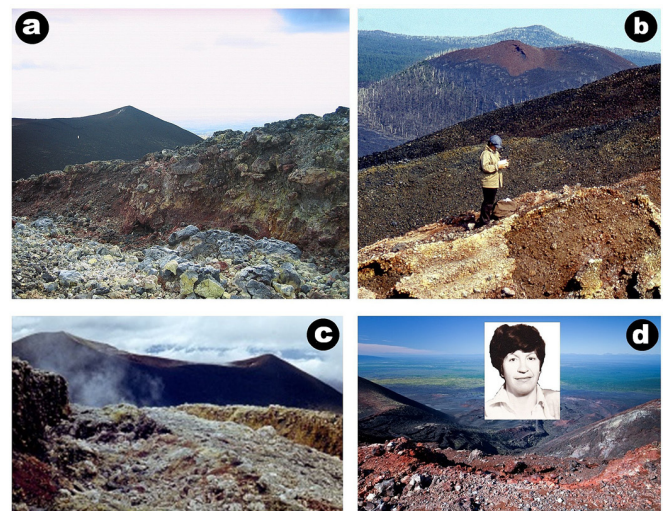


Рис. 2. Измененные вулканиты с фумарольными минерализациями на шлаковых конусах БТТИ: а – выходы газов из полости в основании западного борта микрограбена Второго шлакового конуса Северного прорыва (первооткрыватель десятков новых минералов Л. П. Вергасова); б – восточная кромка кратера шлакового конуса Южного прорыва (первооткрыватель десятков новых минералов Л. П. Вергасова); в – структура микрограбена (зона проседания) на основном фумарольном поле Второго шлакового конуса; г – выдающаяся исследовательница фумарольных минерализаций Е. К. Серафимова

Fig. 2. Altered volcanic rocks with fumarole mineralizations on cinder cones GFTE: а – outflows of gases from the cavity at the base of the western flank of the micrograben of the Second cinder cone of the Northern Vent; б – the eastern edge of the crater of the cinder cone of the Southern Vent (the discoverers of dozens of new minerals in them L. P. Vergasova); в – micrograben structure (subsidence zone) on the main fumarole field of the Second cinder cone; г – E. K. Serafimova

5.5 % ванадатов и 9.7 % силикатов. Среди кислородных солей сильно преобладают ярко-зелёные оксо-сульфаты меди.

Объекты исследования

Исследованные нами металлоуглеродные комплексы были обнаружены в процессе традиционных минералогических поисков в составе типичного фумарольного парагенезиса, включающего федотовит $K_2Cu_3O[SO_4]_3$, пийпит $K_4Cu_4O_2[SO_4]_4NaCl$, долерофанит $Cu_2O[SO_4]$, эвхлорин $KNaCu_3O[SO_4]_3$, англезит $Pb[SO_4]$, халькокианит $Cu[SO_4]$, набокит $Cu_7TeO_4[SO_4]_5KCl$, атласовит $Cu_6FeBiO_4[SO_4]_3KCl$, арканит $K_2[SO_4]$, тенорит CuO . Наиболее тесно связанными с углерод-металлическими частицами являются федотовит, пийпит и долерофанит (табл. 1).

Выявленные в составе фумарольной минерализации металловидные частицы представляют собой углеродизированные сплавы на основе алюминия и олова. Это, очевидно, соответствует уже твердо установленному факту весьма широкого развития в продуктах современного вулканизма на Камчатке как самородно-металлических, так и разнообразных углеродных фаз [10, 13–15, 32, 33]. В рассматриваемом случае такие образования представлены буроватыми

Таблица 1. Химический состав основных оксосульфатов, сопутствующих металлоуглеродным композитам в fumarole «Сиреновой», мас. %

Table 1. Chemical composition of the main oxosulfates associated with metal-carbon composites in the fumarole «Sirenevaya», wt. %

№ п/п	CuO	ZnO	FeO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	Эмпирические формулы Empirical formulas
1	46.62	0.2	0.06	14.15	0.52	38.45	Не обн. N. F.	$(K_{1.88}Na_{0.11})_{1.99}(Cu_{3.66}(Zn,Fe)_{0.02})_{3.68}O_{1.67}[SO_4]_3$
2	49.06	Не обн. N. F.	0.17	16.74	1.17	28.62	4.24	$0.12K_{3.98}(Cu_{6.44}Fe_{0.05})_{6.47}O_{4.46}[SO_4]_4 0.42NaCl 0.46CuCl_2$
3	67.54	0.96	0.09	0.02	Не обн. N. F.	31.37	0.02	$(Cu_{2.17}(Zn,Fe)_{0.03})_{2.2}O_{1.2}[SO_4]$

Примечание. Данные рентгеноспектрального микрозондового анализа: 1 — федотовит, 2 — пийпит, 3 — долерофанит.
 Note. X-ray spectral microprobe analysis data: 1 — Fedotovite, 2 — Piypite, 3 — Dolerophanite.

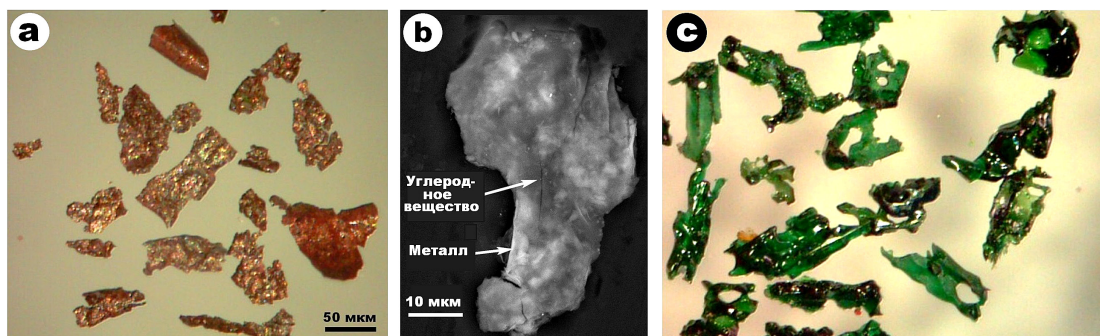


Рис. 3. Частицы углеродизированных металлических сплавов на основе алюминия и олова: а — морфология и размеры; б — внутреннее строение; с — зерна зеленых оксосульфатов меди из парагенезиса с самородно-металлическими фазами
Fig. 3. Particles of carbonized metal alloys based on aluminum and tin: a — morphology and dimensions; b — internal structure; c — grains of green copper oxosulfates from paragenesis with native metal phases

(«ржавыми») пластинчато-угловатыми, несколько вытянутыми частицами (рис. 3, а), незначительно варьирующимися по длине и ширине — $(65 \pm 30) \times (31 \pm 17)$ мкм, с коэффициентом удлинения (2.3 ± 1.2) . Между длиной и шириной частиц установлена значимая положительная корреляция ($r = 0.62$), что может свидетельствовать об их кристаллизации в свободном пространстве и, вероятно, в газовой среде. Углеродное вещество в частицах распределяется хаотично, чередуясь с металлами (рис. 3, б). Изотопный состав углерода варьируется в пределах $\delta^{13}C_{PDB} = -28.92 \dots -25.93$ ‰, что практически тождественно данным по свободному углеродному веществу в fumarолах на том же лавово-шлаковом конусе: $\delta^{13}C_{PDB} = -(25.99 \pm 2.27)$ ‰ [4]. В более широком аспекте изотопные данные по углероду в исследуемых частицах приходятся на середину непрерывного интервала варьирования значений $\delta^{13}C_{PDB}$ в генеральном ряду углеродных веществ, всегда присутствующих в продуктах современных извержений вулканов на Камчатке и Курилах [30].

Состав и условия образования

По данным локального рентгеноспектрального анализа исследуемые металлоуглеродные композиты в своей металлической части являются поликомпонентными сплавами на основе алюминия и олова со значительной примесью меди, индия, железа. По соотношению главных металлов они могут быть подразделены на шесть разновидностей (табл. 2, рис. 4):

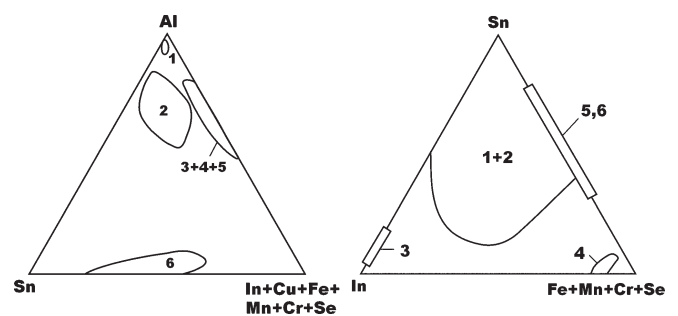


Рис. 4. Треугольные диаграммы атомного состава металлической компоненты в исследованных частицах; 1–6 — разновидности сплавов в табл. 3

Fig. 4. Triangular diagrams of the atomic composition of the metal component in the investigated particles; 1–6 — types of alloys in Table 3

1 — самородный алюминий без примеси индия; 2 — олово-медно-алюминиевый с примесью индия сплав; 3 — олово-медно-алюминиевый с примесью индия сплав; 4 — медно-железо-алюминиевый с примесью индия сплав; 5 — железо-медно-алюминиевый сплав; 6 — железо-оловянный сплав. Очевидно, что распределение индия по представленным разновидностям характеризуется большой неравномерностью, но при этом выявляется статистическая последовательность



Таблица 2. Химический состав металлоуглеродных композитов по данным аналитической СЭМ, мас. %
Table 2. Chemical composition of metal-carbon composites according to SEM, wt. %

	Содержание углерода Carbon content	Al	Sn	Cu	Fe	In	Mn	Cr	Se
<i>1. Самородный алюминий / Native aluminum</i>									
1	47.33	95.69	3.72	He обн. N. F.	0.59	He обн. N. F.	He обн. N. F.	He обн. N. F.	He обн. N. F.
2	63.43	95.98	1.29	1.45	1.28	«	«	«	«
3	54.99	96.73	1.00	1.2	He обн. N. F.	«	«	«	«
4	52.56	89.34	4.46	2.78	2.04	«	1.38	«	«
5	53.62	88.44	3.15	6.19	0.93	«	1.29	«	«
6	54.99	96.47	3.53	He обн. N. F.	He обн. N. F.	«	He обн. N. F.	«	«
7	45.89	96.8	3.12		«	«	«	«	«
8	47.85	96.26	2.7	1.04	«	«	«	«	«
9	67.97	95.07	3.18	He обн. N. F.	1.19	«	«	0.56	«
10	51.95	92.84	4.93	1.67	He обн. N. F.	«	«	He обн. N. F.	«
11	52.72	97.48	2.52	He обн. N. F.	«	«	«	«	«
12	80.37	79.62	13.55	5.5	«	«	«	1.33	«
13	59.28	91.28	6.11	1.95	0.66	«	«	He обн. N. F.	«
14	78.48	78.21	5.67	10.22	1.25	4.65	«	«	«
15	48.28	95.57	2.09	2.34	He обн. N. F.	He обн. N. F.	«	«	«
16	43.58	96.03	1.37	2.02	0.58		«	«	«
17	85.16	73.32	14.42	6.87	He обн. N. F.	5.39	«	«	«
18	63.26	94.18	He обн. N. F.	1.8	«	He обн. N. F.	«	«	«
19	38.44	100	«	He обн. N. F.	«	«	«	«	«
20	65.41	89.27	0.58	«	1.79	«	0.58	«	«
21	64.44	91.96	He обн. N. F.	«	He обн. N. F.	1.97	He обн. N. F.	«	«
Среднее Average	58.1	91.93	3.66	2.37	0.57	0.57	0.16	0.09	«
СКО RMSD	12.43	6.97	3.89	2.84	0.66	1.54	0.42	0.31	«
<i>2. Железо-олово-алюминиевый сплав / Iron-tin-aluminum alloy</i>									
22	52.33	34.74	58.78	He обн. N. F.	6.48	He обн. N. F.	He обн. N. F.	He обн. N. F.	«
23	59.32	67.09	25.77	«	3.4	«	«	9.87	2.87
24	64.75	26.52	42.72	2.1	24.85	«	«	He обн. N. F.	3.81
25	84.21	59.15	39.52	He обн. N. F.	1.27	«	«	«	He обн. N. F.
Среднее Average	65.15	46.87	41.71	0.52	9	«	«	2.47	1.67
СКО RMSD	13.68	19.33	13.55	1.05	10.78	«	«	4.93	1.97
<i>3. Олово-медно-алюминиевый сплав / Tin-copper-aluminum alloy</i>									
26	82.44	44.65	3.13	52.22	He обн. N. F.	He обн. N. F.	He обн. N. F.	He обн. N. F.	He обн. N. F.
27	83.86	59.97	10.17	19.27	1.61	8.98	«	«	«
Среднее Average	83.15	52.31	6.65	35.74	0.8	4.49	«	«	«
СКО RMSD	1.0	10.83	4.98	23.3	1.14	6.35	«	«	«



	Содержание углерода Carbon content	Al	Sn	Cu	Fe	In	Mn	Cr	Se
<i>4. Медно-железо-алюминиевый сплав / Copper-iron-aluminum alloy</i>									
28	59.03	58.77	5.9	1.38	33.95		«	«	«
29	73.72	32	Не обн. N. F.	10.39	55.29	2.32	«	«	«
30	61.27	60.23	«	1.21	29.23	1.63	«	«	«
Среднее Average	64.67	50.33	1.97	4.33	39.49	1.32	«	«	«
СКО RMSD	7.91	15.89	3.41	5.25	13.88	1.19	«	«	«
<i>5. Железо-медно-алюминиевый сплав / Iron-copper-aluminum alloy</i>									
31	76.75	45.33	4.06	35.52	15.09	«	«	«	«
<i>6. Железо-оловянный сплав / Iron-tin alloy</i>									
32	75.22	2.94	56.64	2.34	36.16	Не обн. N. F.	Не обн. N. F.	Не обн. N. F.	6.26
33	75.46	Не обн. N. F.	61.98	Не обн. N. F.	33.94	«	«	«	4.08
34	66.44	«	88.83	«	10.4	«	«	0.77	Не обн.
35	77.96	2.36	50.95	«	42.24	«	«	Не обн. N. F.	4.45
Среднее Average	74.37	1.32	64.6	0.58	30.68	«	«	0.19	3.79
СКО RMSD	4.56	1.55	16.77	1.17	13.07	«	«	0.38	2.64

Таблица 3. Коэффициенты парной корреляции компонентов состава металлоуглеродных композитов

Table 3. Coefficients of pair correlation of composition components metal-carbon composites

Al	1								
Sn	-0.83	1							
Cu	-0.19	-0.19	1						
Fe	-0.74	0.51	0	1					
Mn	0	-0.17	0	-0.14	1				
Cr	0	0.11	0	0	0	1			
In	0	-0.12	0.23	0	0	0	1		
Se	-0.66	0.59	-0.14	0.58	0	0.23	-0.15	1	
Углерод / Carbon	-0.55	0.28	0.46	0.31	-0.18	0	0.46	0.26	1

их обеднения индием: олово-медно-алюминиевый сплав >> самородный алюминий и железо-олово-алюминиевый сплав > медно-железо-алюминиевый сплав > железо-оловянный сплав. Расчеты показали (табл. 3), что между алюминием, с одной стороны, и металлами-примесями, с другой, имеются отрицательные корреляции, наиболее сильные в случаях олова и железа. Сами металлы-примеси тоже распадаются на две конкурирующие группы — (Sn+Fe+Cr+Se) и (Cu+In), положительно связанных между собой металлов в группах. В общем, получается, что индий в составе сплавов положительно коррелируется с медью, комплементарен к олову и алюминию, но резко конкурирует с железом, особенно в разновидностях сплавов 3–6.

Все исследованные частицы характеризовались постоянным и значительным содержанием углеродного вещества, чаще всего превышающим суммарное содержание металлов. То есть эти фазы действительно являются прибилизительно эквивалентными металлоуглеродными композитами. Но при этом выявленные разновидности сплавов по степени обогащения углеродным веществом выстраиваются в некоторую по-

следовательность: самородный алюминий < железо-олово-алюминиевый и медно-железо-алюминиевый сплавы < железо-медно-алюминиевый и железооловянный сплавы < олово-медно-алюминиевый сплав. В рамках этой последовательности практически все металлы так или иначе коррелируются с содержанием углерода, а значительная их часть — In, Cu, Fe, Sn, Se — коррелируется с углеродом положительно (табл. 3).

На кривой ликвидуса в системе Al-Sn сплавов точки исследованных частиц распределяются упорядоченно в соответствии с их составом, демонстрируя весьма широкий диапазон температур кристаллизации — от 650 до 150 °C (рис. 5). Наиболее высокой температурой образования — 650–600 °C — характеризуются самородный алюминий и сплавы олово-медно-алюминиевого, медно-железо-алюминиевого и железо-медно-алюминиевого состава. Следует подчеркнуть, что полученная температура практически не выходит за пределы температурной устойчивости ассоциирующегося с такими сплавами фетодовита $K_2Cu_3O[SO_4]_3$, для которого, по данным терморентгенографии, этот предел близок к 625 °C. Несколько более низкой тем-

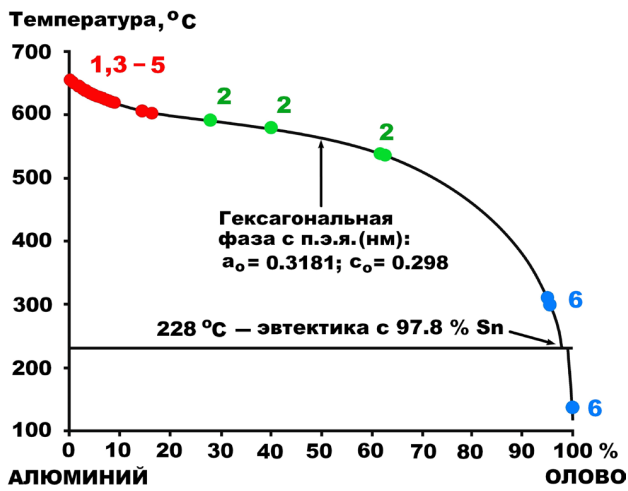


Рис. 5. Диаграмма эвтектического типа для алюминиевых сплавов, легированных оловом: 1–6 – разновидности исследованных металлоуглеродных композитов в табл. 3

Fig. 5. Eutectic type diagram for tin alloyed aluminum alloys: 1–6 – varieties of the investigated metal-carbon composites in Table 3

пературой кристаллизации – 600–550 °C – отличается железо-олово-алюминиевый сплав. Образование железоалюминиевого сплава, судя по рассматриваемой диаграмме, происходило в близко к эвтектическим условиям при температурах 300–150 °C. Содержание индия в сплавах прямо коррелируется с температурой кристаллизации (коэффициент ранговой корреляции – не ниже 0.5), а вот степень обогащения сплавов углеродным веществом от температуры не зависела. Последнее, скорее всего, свидетельствует об эндогенном происхождении и стационарном по содержанию углерода образовании металлоуглеродных композитов во всем выявленном температурном диапазоне 650–150 °C.

Феномен примеси индия

Как известно, до настоящего времени в природе индий за редким исключением [18] обнаруживался в сульфидной форме – рокезит $CuInS_2$, индит $FeIn_2S_4$, кадмоиндит $CdInS_4$, сакураит $(Cu,Zn,Fe)_3InS_4$, патрунит $(Cu,Fe,Zn)_2(Sn,In)_4S_4$, образуя промышленные концентрации в гидротермальных месторождениях именно в виде собственных сульфидов или как изоморфная примесь в сульфидах цинка и меди [16, 35]. Это вполне подтверждается и данными по дальневосточным вулканогенно-эпитермальным Au-Ag-полиметаллическим оруденениям, выявленным в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, по месторождению Хисикари в Японии и по минерализациям непосредственно на Камчатке [21, 22].

Обнаружение факта обогащения индием практически до 9 мас. % исследованных нами металлоуглеродных композитов может свидетельствовать о существовании в природе неизвестного ранее, практически непрерывно возобновляющегося и, учитывая весьма невысокие требования к содержанию индия в геологических объектах, возможно промышленно перспективного типа индиевых минерализаций, непосредственно связанных как минимум с эксплозивными и эксгаляционно-фумарольными продуктами современного вулканизма. Уже установлено, что на Камчатке индий присутствует в вулканических газах и газовых конденсатах при содержаниях от 1 до 130 мг /т, входя при этом в группу обогащающих газозовые конденсаты элементов наряду с S, Te, Re, Cl, Br, F, Tl, As, Se [12, 34]. Кроме того, индий на Камчатке часто обнаруживается в эксгаляционно-фумарольных минерализациях, показывая валовые содержания до 10 г/т. В таких случаях он концентрируется в наиболее ранних фумарольных минералах – оксо-сульфатах, арсенатах, хлоридах. Примером таких минералого-геохимических аномалий могут служить поликомпонентные оксосульфатные смеси с содержанием In_2O_3 до 4 мас. % (табл. 4). В результате рентгенофазового анализа в составе смесей диагности-

Таблица 4. Химический состав поликомпонентных сульфатных смесей со спорадической примесью индия и сурьмы, мас. %

Table 4. Chemical composition of multicomponent sulfate mixtures with sporadic with an admixture of indium and antimony, wt. %

№	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	CuO	In ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	SO ₃	Эмпирические формулы / Empirical formulas
1	25.07	8.14	14.98	1.16			50.65	$(K_{0.84}Na_{0.41}Ca_{0.42}Cu_{0.02})_{1.69}O_{0.06}[SO_4]$
2	27.94	3.19	16.27	1.45			51.15	$(K_{0.95}Na_{0.16}Ca_{0.46}Cu_{0.03})_{1.58}O_{0.04}[SO_4]$
3	23.94	4.77	15.37	1.32	3.61	2.74	48.25	$(K_{0.84}Na_{0.26}Ca_{0.45})_{1.55}[SO_4](InSb)_{0.07}$
4	25.27	6.57	14.79	1.99			51.38	$K_{0.84}Na_{0.33}Ca_{0.41}Cu_{0.04})_{1.62}O_{0.04}[SO_4]$
5	26.3	4.79	16.11	1.49			51.31	$(K_{0.87}Na_{0.24}Ca_{0.45}Cu_{0.03})_{1.59}O_{0.04}[SO_4]$
6	26.77	3.62	15.85	0.91			52.85	$(K_{0.86}Na_{0.18}Ca_{0.43}Cu_{0.02}H_{0.06})_{1.55}[SO_4]$
7	22.07	7.38	14.66	1.36	3.39		51.14	$0.96[(K_{0.73}Na_{0.37}Ca_{0.41}Cu_{0.03})_{1.54}]_{0.04}[In_2[SO_4]_3]$
8	26.87	3.9	15.88	1.67			51.68	$(K_{0.88}Na_{0.19}Ca_{0.44}Cu_{0.03})_{1.54}[SO_4]$
9	26.53	4.48	16.76	1.69			50.54	$(K_{0.89}Na_{0.23}Ca_{0.47}Cu_{0.03})_{1.62}O_{0.06}[SO_4]$
10	31.97	15.23	4.45	1.45			46.9	$(K_{1.16}Na_{0.84}Ca_{0.14}Cu_{0.03})_{2.17}O_{0.17}[SO_4]$
11	32.4	15.6	4.42	1.27			46.31	$(K_{1.19}Na_{0.87}Ca_{0.14}Cu_{0.03})_{2.23}O_{0.2}[SO_4]$
12	30.61	14.57	4.01	1.25	3.85		45.71	$0.96[(K_{1.14}Na_{0.82}Ca_{0.13}Cu_{0.03})_{2.12}]_{0.04}[In_2[SO_4]_3]$

Примечание. Фумарола на 3-м конусе СП БТТИ.
Note. Fumarole on GFTE NB 3rd cone.



рованы беломаринаит $\text{KNa}[\text{SO}_4]$ и тенардит. Согласно расчетам, в таких смесях индий может присутствовать минимум в двух минеральных формах — в виде стибита и собственного сульфата.

Таким образом, учитывая данные В. М. Округина [21, 22], уже сейчас можно говорить о вероятном минералогическом многообразии обогащающей продукты вулканизма на Камчатке примеси индия, представленной самородно-металлическими фазами, сульфидными, антимонидами и сульфатами. Важно подчеркнуть, что индиеносность продуктов современного вулканизма на российской территории вообще не ограничивается Камчаткой. Например, на острове Итуруп Курильской гряды содержания индия до 10–15 г/т установлены в высокотемпературной (выше 500 °С) редкометалльной эксгальционнно-фумарольной минерализации на вулкане Кудрявом [11, 23], что для индия является значительной концентрацией.

Заключение

В ходе минералогических исследований фумарольных минерализаций на втором лавово-шлаковом конусе Северного прорыва БТТИ выявлены частицы ранее неизвестных металлоуглеродных композитов на основе оловоалюминиевого сплава. По химическому составу металлической компоненты исследованные частицы подразделены на шесть разновидностей, кристаллизовавшихся в широком температурном диапазоне — от 650 до 150 °С. Основной особенностью исследованных металлоуглеродных композитов является существенная примесь в них индия, содержание которого достигает 9 мас. %. Обнаружение на Камчатке как минимум четырех минеральных форм индия — самородной, антимонидной, сульфидной и сульфатной — приводит к выводу о вероятном существовании в природе ранее неизвестного, практически непрерывно возобновляющегося и возможно экономически перспективного типа индиевых минерализаций, связанных с explosивными, эксгальционнно-фумарольными и вулканогенно-гидротермальными продуктами вулканизма. Индий также обнаружен и в составе фумарольной минерализации прорыва Олимпийского на вулкане Алаид. Характерно, что на этом островном вулкане индий наблюдается только в безводных сульфатах щелочей из раскаленных трещин гребня шлакового конуса [2].

Литература

1. *Большое* трещинное Толбачинское извержение. Камчатка 1975–1976. М.: Наука, 1984. 637 с.
2. *Вергасова Л. П.* Фумарольные минералы прорыва Олимпийского // Бюллетень вулканологических станций. 1977. № 53. С. 77–89.
3. *Вергасова Л. П., Карпов Г. А., Филатов С. К.* Минералогия вулканических эксгальций и измененных пород современных газогидротермальных систем Камчатки // История науки и техники. 2017. № 7. С. 52–65.
4. *Вергасова Л. П., Москалёва С. В., Шаблинский А. П., Силаев В. И., Карпов Г. А., Филатов С. К., Тарасов К. В., Назарова М. А.* Об уникальном минеральном парагенезисе вулканических газов // Вулканизм и связанные с ним процессы: Материалы XXIII ежегод. конфер., посвящ. Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2020. С. 163–166.
5. *Вергасова Л. П., Филатов С. К.* Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского вулкана // Вулканология и сейсмология. 2012. № 5. С. 3–12.
6. *Вергасова Л. П., Филатов С. К.* Опыт изучения вулканогенно-эксгальционнной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.
7. *Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Вараксина Т. В.* Камчаткит $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ — новый минерал из вулканических возгонов // ЗВМО. 1988. № 4. С. 459–461.
8. *Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Старова Г. Л.* Пийпит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ — новый минерал вулканических возгонов // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 714–717.
9. *Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Старова Г. Л.* Федотовит $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ — новый минерал из вулканических возгонов // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299, № 4. С. 961–964.
10. *Главатских С. Ф.* Самородные металлы и интерметаллические соединения в продуктах эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения // Доклады АН СССР. 1990. Т. 113. № 2. С. 433–437.
11. *Данченко В. Я., Рыбин А. В.* Редкие металлы и рассеянные элементы в рудах Курильских островов // Современные проблемы геологии, поисков, разведки и оценки месторождений полезных ископаемых: Материалы междунар. конф. М.: Изд-во УДН, 1997. С. 77–80.
12. *Зеленский М. Е., Малик Н. А., Таран Ю. А.* Вулканические газы ТТИ-50 // Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. С. 216–235.
13. *Карпов Г. А., Силаев В. И., Аникин Л. П., Васильев Е. А., Вергасова Л. П.* Вулканогенный углеродный парагенезис на Камчатке // История науки техники. 2017. № 7. С. 66–77.
14. *Карпов Г. А., Силаев В. И., Аникин Л. П., Филиппов В. Н., Киселёва Д. В., Макеев Б. А., Шанина С. А., Вергасова Л. П., Хазов А. Ф., Тарасов К. В.* Сравнительная петро-минералогическая характеристика пеплов извержений вулкана Ключевского 2020–2021 гг. // Вулканизм и связанные с ними процессы: Материалы XXIV ежегод. науч. конфер., посвящ. Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2021. С. 48–50.
15. *Карпов Г. А., Силаев В. И., Аникин Л. П., Мохов А. В., Горностаева Т. А., Сухарев А. Е.* Explosивная минерализация ТТИ-50 // Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. С. 133–174.
16. *Кокин А. В., Силаев В. И., Киселёва Д. В., Филиппов В. Н.* Новый потенциально промышленный сульфидно-индиево-марганцевый тип оруденения // Доклады РАН. 2010. Т. 430. № 3. С. 359–364.
17. *Колосков А. В., Давыдова М. Ю., Ананьев В. В., Кандрин А. А.* Толбачинский вулканический центр: состав продуктов, этапность проявления, петрологическая модель // Вулканология и сейсмология. 2017. № 4. С. 3–29.
18. *Макеев А. Б., Макеев Б. А., Филиппов В. Н., Зайнуллин Г. Г., Янулова Л. А.* AgIn_2 — новая природная фаза // Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография: Материалы 2-го Уральского кристаллографического совещания. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1998. С. 130–131.



19. Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксгалиций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 285 с.
20. Озеров А.Ю. Ключевской вулкан: вещество, динамика, модель. М.: Геос, 2019. 306 с.
21. Округин В. М. О возрасте и генезисе эпипермальных месторождений зоны перехода континент — океан (северо-западная Пацифика) // Современный вулканизм и связанные с ним процессы: Материалы юбилейной сессии Камчатского науч. центра ДВО РАН, 2002. С. 56—57.
22. Округин В. М., Шишканова К. О., Философова Т. М. Новые данные о рудах Вилючинского золото-серебро-полиметаллического рудопроявления, Южная Камчатка // Руды и металлы. 2017. № 1. С. 40—54.
23. Рыбин А. В., Данченко В. Я. Эксгалиционное редкометалльное оруденение вулкана Кудрявый (Курильские острова) // Современные проблемы геологии, поисков, разведки и оценки месторождений полезных ископаемых: Материалы междунар. конфер. М.: Изд-во УДН, 1997. С. 77—80.
24. Серафимова Е. К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М.: Наука, 1979. 168 с.
25. Серафимова Е. К. Минеральные парагенезисы вулканических возгонов // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах. Владивосток, 1992. Ч. 1. С. 31—32.
26. Серафимова Е. К., Вергасова Л. П., Зиборова Т. А. Образование карбонатов на фумарольных полях Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 1986. № 2. С. 46—59.
27. Серафимова Е. К., Пономарев В. В., Игнатович Ю. А., Перетолчина Н. А. Минералогия возгонов Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (октябрь 1975 г. — сентябрь 1976 г.) // Бюл. вулканол. станций. 1979. № 56. С. 162—178.
28. Серафимова Е. К., Семенова Т. Ф., Вергасова Л. П. и др. Новые данные по малладриту Na_2SiF_6 — минералу вулканических эксгалиций Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 1996. № 1. С. 46—55.
29. Серафимова Е. К., Сергеева С. В., Соловьева Н. А. Постэруптивная активность на Северном прорыве Большого трещинного Толбачинского извержения через 10 лет после его образования // Вулканология и сейсмология. 1988. № 5. С. 42—52.
30. Силаев В. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П., Васильев Е. А., Вергасова Г. П., Смолева И. В. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Часть 1. Алмазы, углеродные фазы, конденсированные органоиды // Вулканология и сейсмология. 2019. № 56. С. 54—67.
31. Силаев В. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П., Вергасова Л. П., Филиппов В. Н., Тарасов К. В. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Часть 2. Минералы-спутники алмазов толбачинского типа // Вулканология и сейсмология. 2019. № 6. С. 36—49.
32. Флеров Г. Б., Мелекесцев И. В. Извержение 2012—2013 гг. как результат продолжающейся активности Толбачинской региональной зоны шлаковых конусов (Ключевская группа вулканов) // Вулканизм и связанные с ним процессы: Материалы регион. науч. конфер., посвящ. Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский, 2014. С. 139—144.
33. Хазов А. Ф., Вергасова Л. П., Симакова Ю. С., Смолева И. В., Тарасов К. В., Силаев В. И. Фумарольные карбонатные минерализации на примере БТТИ (Камчатка) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 12. С. 12—19.
34. Chaplygin I., Yudovskaya M., Vergasova L., Mokhov A. Native gold from volcanic gases at Tolbachik 1975—76 and 2012—13 Fessure Eruptions Kamchatka // J. of Volcanology and Geothermal Research, 2015. V. 307. pp. 200—209.
35. Silaev V. I., Kokin A. V., Kiseleva D. V., Piskunova N. N., Lutoev V. P. New Potentially Industrial Type of Indium Sulfide-Manganese Ore // Indium. Properties, Technological Applications and Health Issues. Nowa publishers. New York, 2013. pp. 261—284.
36. Vergasova L. P., Starova G. L., Krivovichev S. V., Filatov S. K., Ananiev V. V. Coparsite $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // Can. Mineral., 1999. V. 37. pp. 911—914.

References

1. Bolshoye treshchinnoye Tolbachinskoye izverzheniye. Kamchatka 1975—1976 (Large fissure Tolbachik eruption. Kamchatka 1975—1976). Moscow: Nauka, 1984, 637 p.
2. Vergasova L. P. Fumarolnyye mineraly proryva Olimpiyskogo (Fumarolic minerals of the breakthrough "Olympic"). Bulletin of volcanological stations, No. 53, Ed. "Science", Moscow, 1977, pp. 77—89.
3. Vergasova L. P., Karpov G. A., Filatov S. K. Mineralogiya vulkanicheskikh eksgalyatsiy i izmenennykh porod sovremennykh gazo-gidrotermalnykh sistem Kamchatki (Mineralogy of volcanic exhalations and altered rocks of modern gas-hydrothermal systems of Kamchatka). History of Science and Technology, 2017, No. 7, pp. 52—65.
4. Vergasova L. P., Moskaleva S. V., Shablinsky A. P., Silaev V. I., Karpov G. A., Filatov S. K., Tarasov K. V., Nazarova M. A. Ob unikalnom mineralnom paragenezise vulkanicheskikh gazov (On the unique mineral paragenesis of volcanic gases). Volcanism and related processes: Proceedings of the XXIII annual conference dedicated to the Volcanologist's Day. Petropavlovsk-Kamchatsky: IVIS FEB RAS, 2020, pp. 163—166.
5. Vergasova L. P., Filatov S. K. Novyye mineraly v produktakh fumarol'noy deyatel'nosti Bol'shogo treshchinного Tolbachinskogo vulkana (New minerals in the products of fumarolic activity of the Big Fissure Tolbachinsky Volcano). Volcanology and Seismology, 2012, No. 5, pp. 3—12.
6. Vergasova L. P., Filatov S. K. Opyt izucheniya vulkano-genno-eksgalyatsionnoy mineralizatsii (Experience of studying volcanogenic-exhalation mineralization). Kanologiya i seismologiya, 2016, No. 2, pp. 3—17.
7. Vergasova L. P., Filatov S. K., Serafimova E. K., Varaksina T. V. Kamchatkit $\text{KSu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ — novyy mineral iz vulkanicheskikh vozgonov (Kamchatkite $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ — a new mineral from volcanic sublimates). Proceedings of RMS, 1988, No. 4, pp. 459—461.
8. Vergasova L. P., Filatov S. K., Serafimova E. K., Starova G. L. Piypit $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ — novyy mineral vulkanicheskikh vozgonov (Piypite $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ — a new mineral of volcanic sublimates). Doklady Earth Sciences, 1984, V. 275, No. 3, pp. 714—717.
9. Vergasova L. P., Filatov S. K., Serafimova E. K., Starova G. L. Fedotovit $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ novyy mineral iz vulkanicheskikh vozgonov (Fedotovite $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ a new mineral from volcanic sublimates). Doklady Earth Sciences, 1988, V. 299, No. 4, pp. 961—964.

10. Glavatskikh S. F. *Samorodnyye metally i intermetallicheskiye soyedineniya v produktakh ekskalyatsiy Bol'shogo treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya* (Native metals and intermetallic compounds in the products of exhalations of the Great fissure Tolbachik eruption). *Doklady Earth Sciences*, 1990, V. 113, No. 2, pp. 433–437.
11. Danchenko V. Ya., Rybin A. V. *Redkiye metally i rasseyannyye elementy v rudakh Kuril'skikh ostrovov* (Rare metals and trace elements in the ores of the Kuril Islands). Modern problems of geology, prospecting, exploration and evaluation of mineral deposits: Proceedings of the international conference. Moscow: Publishing house of UDN, 1997, pp. 77–80.
12. Zelensky M. E., Malik N. A., Taran Yu. A. *Vulkanicheskiye gazy TTI-50* (Volcanic gases TTI-50). Tolbachinskoe fissure eruption 2012–2013. Novosibirsk: Publishing house of SB RAS, 2017, pp. 216–235.
13. Karpov G. A., Silaev V. I., Anikin L. P., Vasiliev E. A., Vergasova L. P. *Vulkanogenny uglerodnyy paragenезis na Kamchatke* (Volcanogenic carbon paragenesis in Kamchatka). *History of Science and Technology*, 2017, No. 7, pp. 66–77.
14. Karpov G. A., Silaev V. I., Anikin L. P., Filippov V. N., Kiseleva D. V., Makeev B. A., Shanina S. A., Vergasova L. P., Khazov A. F., Tarasov K. V. *Sravnitel'naya petro-mineralo-geokhimicheskaya kharakteristika peplov izverzheniy vulkana Klyuchevskogo 2020–2021 gg.* (Comparative petro-mineralogical-geochemical characteristics of ash eruptions of Klyuchevsky volcano in 2020–2021). *Volcanism and related processes: Materials of the XXIV annual scientific conference dedicated to the Day of the volcanologist*. Petropavlovsk-Kamchatsky: IViS FEB RAS, 2021, pp. 1–3.
15. Karpov G. A., Silaev V. I., Anikin L. P., Mokhov A. V., Gornostaeva T. A., Sukharev A. E. *Eksplozivnaya mineralizatsiya TTI-50* (Explosive mineralization TTI-50). Tolbachinskoe fissure eruption 2012–2013. Novosibirsk: Publishing house of the SB RAS, 2017, pp. 133–174.
16. Kokin A. V., Silaev V. I., Kiseleva D. V., Filippov V. N. *Novyye potentsial'no promyshlenny sul'fidno-indiyevomargantsevyy tip orudneniya* (New potentially industrial sulfide-indium-manganese type of mineralization). *Doklady Earth Sciences*, 2010, V. 430, No. 3, pp. 359–364.
17. Koloskov A. V., Davydova M. Yu., Ananiev V. V., Kandrin A. A. *Tolbachinskiy vulkanicheskiy tsentr: sostav produktov, etapnost' proyavleniya, petrologicheskaya model'* (Tolbachinsky volcanic center: composition of products, stages of manifestation, petrological model). *Volcanology and seismology*, 2017, No. 4, pp. 3–29.
18. Makeev A. B., Makeev B. A., Filippov V. N., Zainullin G. G., Yanulova L. A. *AgIn₂ — novaya prirodnyaya faza* (AgIn₂ — a new natural phase). Theoretical, mineralogical and technical crystallography: Materials of the 2nd Ural crystallographic meeting. Syktyvkar: Institute of geology Komi SC UB RAS, 1998, pp. 130–131.
19. Menyailov I. A., Nikitina L. P., Shapar V. N. *Geokhimicheskiye osobennosti ekskalyatsiy Bol'shogo treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya* (Geochemical peculiarities of exhalations of the Great fissure Tolbachik eruption). Moscow: Nauka, 1980, 285 p.
20. Ozerov A. Yu. *Klyuchevskoy vulkan: veshchestvo, dinamika, model* (Klyuchevskoy volcano: matter, dynamics, model). Moscow: Geos, 2019, 306 p.
21. Okrugin V. M. *O vozrastе i genezise epitermal'nykh mesotorozhdeniy zony perekhoda kontinent-okean (severo-zapadnaya Patsifika)* (On the age and genesis of epithermal deposits in the continent-ocean transition zone (northwestern Pacific). Modern volcanism and related processes: Materials of the jubilee session of the Kamchatka Scientific Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 2002, pp. 56–57.
22. Okrugin V. M., Shishkanova K. O., Filosofova T. M. *Novyye dannyye o rudakh Vilyuchinskogo zoloto-serebro-polimetallicheskogo rudoprovyavleniya, Yuzhnaya Kamchatka* (New data on the ores of the Vilyuchinsky gold-silver-polymetallic ore occurrence, South Kamchatka). *Ores and metals*, 2017, No. 1, pp. 40–54.
23. Rybin A. V., Danchenko V. Ya. *Ekskalyatsionnoye redkometal'noye orudneniye vulkana Kudryavyy (Kuril'skiye ostrova)* (Exhalation rare-metal mineralization of the Kudryavy volcano (Kuril Islands). Modern problems of geology, prospecting, exploration and evaluation of mineral deposits: Proceedings of the international conference. Moscow: Publishing house of UDN, 1997, pp. 77–80.
24. Serafimova E. K. *Mineralogiya vozgonov vulkanov Kamchatki* (Mineralogy of sublimates of Kamchatka volcanoes). Moscow: Nauka, 1979, 168 p.
25. Serafimova E. K. *Mineral'nyye paragenезisy vulkanicheskiykh vozgonov* (Mineral parageneses of volcanic sublimates). Post-eruptive mineral formation on active volcanoes. Vladivostok, 1992, Part 1, pp. 31–32.
26. Serafimova E. K., Vergasova L. P., Ziborova T. A. *Obrazovaniye karbonatov na fumarol'nykh polyakh Bol'shogo treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya* (Formation of carbonates on fumarole fields of the Great Tolbachik fissure eruption). *Volcanology and seismology*, 1986, No. 2, pp. 46–59.
27. Serafimova E. K., Ponomarev V. V., Ignatovich Yu. A., Peretolchina N. A. *Mineralogiya vozgonov Severnogo proryva Bol'shogo treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya (oktyabr 1975 g. — sentyabr 1976 g.)* (Mineralogy of sublimates of the Northern Outburst of the Great Fissure Tolbachik Eruption (October 1975 — September 1976), *Bul. volcanol. Stations*, 1979, No. 56, pp. 162–178.
28. Serafimova E. K., Semenova T. F., Vergasova L. P. et al. *Novyye dannyye po malladritu Na₂SiF₆ — mineralu vulkanicheskikh ekskalyatsiy Bol'shogo treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya* (New data on malladrite Na₂SiF₆ — a mineral of volcanic exhalations of the Great Tolbachik fissure eruption). *Volcanology and seismology*, 1996, No. 1, pp. 46–55.
29. Serafimova E. K., Sergeeva S. V., Solovyeva N. A. *Posteruptivnaya aktivnost' na Severnom proryve Bol'shogo treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya cherez 10 let posle yego obrazovaniya* (Post-eruptive activity at the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption 10 years after its formation). *Volcanology and seismology*, 1988, No. 5, pp. 42–52.
30. Silaev V. I., Karpov G. A., Anikin L. P., Vasiliev E. A., Vergasova L. P., Smoleva I. V. *Mineral'no-fazovyy paragenезis v eksplozivnykh produktakh sovremennykh izverzheniy vulkanov Kamchatki i Kuril. Chast' 1. Almazы, uglerodnyye fazy, kondensirovannyye organoidy* (Mineral-phase paragenesis in the explosive products of recent volcanic eruptions in Kamchatka and the Kuriles. Part 1. Diamonds, carbon phases, condensed organelles). *Volcanology and seismology*, 2019, No. 56, pp. 54–67.
31. Silaev V. I., Karpov G. A., Anikin L. P., Vergasova L. P., Filippov V. N., Tarasov K. V. *Mineral'no-fazovyy paragenезis v eksplozivnykh produktakh sovremennykh izverzheniy vulkanov Kamchatki i Kuril. Chast' 2. Mineraly sputnikialmazov tolbachinskogo tipa* (Mineral-phase paragenesis in the explosive products of recent volcanic eruptions in Kamchatka and the Kuriles. Part 2. Minerals satellites of Tolbachik type diamonds). *Volcanology and seismology*, 2019, No. 6, pp. 36–49.



32. Flerov G. B., Melekestsev I. V. *Izverzheniye 2012—2013 gg. kak rezul'tat prodolzhayushchey aktivnosti Tolbachinskoy regional'noy zony shlakovykh konusov (Klyuchevskaya gruppa vulkanov)* (The eruption of 2012—2013 as a result of the continuing activity of the Tolbachik regional zone of cinder cones (Klyuchevskoy group of volcanoes). Volcanism and related processes: Materials of the regional scientific conference dedicated to the Volcanologist's Day. Petropavlovsk-Kamchatsky, 2014, pp. 139—144.

33. Khazov A. F., Vergasova L. P., Simakova Yu. S., Smoleva I. V., Tarasov K. V., Silaev V. I. *Fumarol'nyye karbonatnyye mineralizatsii na primere BTTI (Kamchatka)* (Fumarolic carbonate mineralizations as exemplified by GFTE (Kamchatka). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2019, No. 12, pp. 12—19.

34. Chaplygin I., Yudovskaya M., Vergasova L., Mokhov A. Native gold from volcanic gases at Tolbachik 1975—76 and 2012—13 Fessure Eruptions Kamchatka. J. of Volcanology and Geothermal Research, 2015, V. 307, pp. 200—209.

35. Silaev V. I., Kokin A. V., Kiseleva D. V., Piskunova N. N., Lutoev V. P. New Potentially Industrial Type of Indium Sulfide-Manganese Ore. Indium. Properties, Technological Applications and Health Issues. Nowa publishers. New York, 2013, pp. 261—284.

36. Vergasova L. P., Starova G. L., Krivovichev S. V., Filatov S. K., Ananiev V. V. Coparsite $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. Can. Mineral., 1999, V. 37, pp. 911—914.

Поступила в редакцию / Received 10.06.2021