

Кора — мантия — ядро

Crust — Mantle — Core / Krusten — Mantel — Kern

УДК 550.42:551.23:553.7



Арсанова Г.И.

К геохимии цезия: источник цезия в термальных водах и кислых вулканитах

Арсанова Галина Ивановна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

E-mail: agi888@list.ru

Высокое содержание цезия в термальных водах и стеклах кислых вулканитов автор трактует как признак присутствия в их составе глубинного мантийного флюида. Явления кислого вулканизма и гидротермальный процесс связаны как последовательные события, обусловленные единой причиной: внедрением и длительным поступлением в вулканический очаг мантийного флюида.

Ключевые слова: цезий, рубидий, литий, редкие щелочи, термальные воды, гидротермы, флюид, кислый вулканизм, геохимия цезия, гидротермальный процесс, горячие рассолы.

Введение

Области использования металлического цезия и его соединения широки и уникальны: от медицины, оптики, электроники, химического синтеза до ядерной энергетики и космических ионных двигателей. Данные по мировому производству и потреблению цезия не публикуются последние лет двадцать, однако, по нашим данным, мировая потребность на много выше того, что может предоставить добывающая промышленность (порядка 8—10 т/год), а мировые ресурсы составляют всего 180 тыс. тонн (в Cs_2O) [Арсанова 2009]. Цезий, вне сомнения, — элемент будущего. Отсюда интерес к элементу, его источникам и, как следствие, — к его геохимии.

Цезий химически наиболее активный металл, что объясняется его высоким отрицательным электрохимическим потенциалом, поэтому в природе он может существовать только в виде соединений. Он относится к одному из рассеянных элементов, не полностью извлекается из руд и не имеет вторичного использования, но собственные минералы — образует.

Среднее содержание Cs в верхней части континентальной коры $5,5 \cdot 10^{-4} \%$ [Григорьев 2008]. Максимальные концентрации тяготеют к кислым магмам: (1) цезиевые или содержащие цезий минералы глубинной кристаллизации кислых магм и пегматитов, и (2) стекла кислых вулканитов.

В первом случае это минерал поллуцит $(Cs,Rb,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$ — основная цезиевая руда — и минералы, содержащие цезий до нескольких десятых процента: некоторые калиевые и литиевые минералы, главным образом, лепидолит и биотит. В той же минеральной ассоциации было открыто еще несколько редких цезиевых минералов [Агаханов 2010]. В минералах цезия заключено всего 0,243% всей его массы.

Во втором случае — это кислые вулканиты, содержащие $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ цезия, который на 80—95% сосредоточен в их стеклах. На кратерах активных вулканов очень редко встречается как продукт сублимации цезиевый вулканический возгон — минерал авогадрит $(K,Cs,Rb)[BF_4]$.

Согласно расчетам среднее содержание цезия в осадочных породах континентальной коры — $9,5 \cdot 10^{-4} \%$, — вдвое больше количества, соответствующего продуктам выветривания гранитно-гнейсового слоя современного состава — $4,5 \cdot 10^{-4} \%$ [Григорьев 2008]. То есть цезий избыточен для осадочных пород, что указывает на не выявленный источник его поступления в гидросферу. В расчетах не учитывался цезий вод, хотя известны его высокие содержания в гидротермах и горячих рассолах. Вероятно потому, что цезий в водах традиционно воспринимается как перемещенный в них из окружающих пород.

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

Цезий природных вод

К методике исследований: (1) При изучении геохимии вод, и особенно — термальных, полезно не только указывать содержание элементов на воду¹, но и анализировать одновременно изменение их концентраций по отношению к

¹ Содержание элементов в фиксированном объеме воды, например, в мг/л.

минеральному веществу. Переменной величиной может оказаться концентрация самого растворителя, а видимое увеличение концентрации элементов в расчете на воду происходит потому, что по той или иной причине в природном растворе становится меньше самой воды.

(2) Чтобы понять закономерности миграции и концентрирования элемента (в данном случае — цезия), полезно рассчитывать и анализировать отношения между различными элементами, в частности, — между элементами одной с ним группы. Они не столь похожи, как изотопы, но анализ их сходства и различия в поведении, тоже дает возможность судить о процессах, которые ведут к наблюдаемому их распределению. В ходе данного исследования сравнивались концентрации всех редких щелочных элементов между собой в виде условного отношения Li:Rb:Cs, в котором Li принимается за 100.

Известно, что в некоторых минеральных типах природных горячих вод обнаруживаются очень высокие содержания цезия, находящегося там вместе с литием и рубидием (**табл. 1**).

Таблица 1

Содержания и отношения редких щелочных элементов в некоторых минеральных типах природных горячих вод

	Li мг/л	Rb мг/л	Cs мг/л	Li % мин	Rb % мин	Cs % мин	Li:Rb:Cs Li=100	Cs/Rb
воды:								
Камчатка , Долина Гейзеров, сред. 8 гейзеров [Арсанова 1974]	2,91	0,3	0,27	0,17	0,019	0,017	100:10:09	0,9
Сев. Америка , Йеллоустонский Нац. парк, ист. Верхний бассейн [White 1965]	11	0,2	0,3	0,8	0,015	0,023	100:18:27	1,5
Кавказ , Эльбрус, Баксанский источник [Крайнов и др. 1966]	18,5	1,5	2,64	0,28	0,033	0,04	100:08:14	1,7
рассолы:								
Япония , Тенманго-но-ю [Kimura et al. 1954]	55,8	3,5	2,3	0,07	0,005	0,003	100:06:04	0,6
Сев. Америка , Солтон-Си ² [White 1965]	300	169	20	0,091	0,053	0,007	100:56:07	0,2

² Солтон-Си (Salton Sea) — соленое рифтовое озеро в области внутреннего стока на юге штата Калифорния (США), находится на 69 м ниже уровня мирового океана. Соленость озера, ок. 44 г/л, что больше, чем у вод Тихого океана (35 г/л), и концентрация увеличивается примерно на 1% в год (см.: Bali K.M. "Salton Sea Salinity and Saline Water". *Agriculture and Natural Resources, University of California. Cooperative Extension* — Imperial County. University of California, Division of Agriculture and Natural Resources, 27 March 2009. Web. 10 May 2013. <http://ceimperial.ucanr.edu/Custom_Program275/Salton_Sea_and_Salinity/>). В результате разрастания дельты р. Колорадо Солтон Си оказалось отделенным от океана. Вторично озеро сформировалось в начале XX в. (1905—1925) как результат экологического недосмотра: из-за неправильной ирригации русло Колорадо в течение двух лет было направлено в низину, что привело к затоплению части земель. Однако и будучи побочным следствием экологической катастрофы, озеро оказалось уникальной экосистемой, местом расселения множества птиц. (Прим. ред.)

Могут ли концентрации цезия такого порядка и при таком отношении редких щелочных элементов образоваться в горячих водах, находящихся в контакте с породами литосферы, за счет их выщелачивания из окружающих пород?

Мера накопления цезия в природных водах при их выщелачивании из пород

Природные растворы, содержащие хотя и невысокие количества редких щелочных элементов, но генетически уверенно связанные своей минеральной составляющей с окружающими породами, известны. Это, прежде всего, речные воды (**табл. 2**).

Известен состав морских вод, принимающих в себя материковый сток речных вод, где все редкие щелочные элементы накапливаются до определенного допустимого в природе уровня.

Известно содержание редких щелочных элементов в искусственных термальных водах на участках подземной газификации углей, где достигаются высокие температуры, но отсутствует магматическая составляющая.

Известны также содержания редких щелочей в водах, дренирующих породы (пегматиты) с высоким содержанием этих элементов.

Средние содержания и отношения редких щелочных элементов в породах земной коры и в природных водах

	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb
Среднее содержание в земной коре, в %	0,0032	0,015	0,00037	100:468:12	0,025
Речные воды (средн.) [Савенко 1997], мг/л	0,0025	0,0015	0,00003	100:60:12	0,02
река Москва*, мг/л	0,0009	0,0011	0,000025	100:130:3	0,02
Морские воды (средн.) [Савенко 1997], мг/л	0,180	0,120	0,0003	100:67:0,16	0,003
Искусств. терм. воды**					
1 пр., мг/л	0,22	0,145	<0,0001	100:07:<0,05	<0,007
2 пр., мг/л	0,12	0,0054	<0,00005	100:05:<0,04	<0,009
Воды над пегматит***, мг/л	0,0006	0,002		100:330	

Примечания: *Данные автора. **Южно-Абинская станция подземной газификации углей, данные автора. ***Кольский п-ов, среднее по нескольким авторам.

Во всех этих случаях (кроме морских вод, где можно допустить и другой источник) происхождение редких щелочных элементов вод за счет их выщелачивания из пород сомнений не вызывает.

Проследим, до какого уровня они накапливаются в природных водах и как при этом меняется отношение между ними. Фоновые содержания и отношения редких щелочных элементов во всех магматических породах литосферы, их кларки³

³ Кларки элемента — численное выражение среднего содержания химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле, космических телах, геохимических или космохимических системах и др., по отношению к общей массе этой системы. Выражается в % или г/кг. (Прим. ред.).

и отношения для земной коры, показывают, что для всех магматических пород характерен тип отношения, при котором по массе: $Rb > Li > Cs$, при этом рубидия больше лития в 3—5 раз, а рубидия больше цезия в 20—40 раз.

В речных водах редкие щелочи присутствуют в низких количествах: Li и $Rb \sim 2 \times 10^{-3}$, $Cs \sim 3 \times 10^{-5}$ мг/л и при этом отношение $Li:Rb:Cs$ по сравнению с таковым в породах деформируется: уменьшаются цифры по рубидию (~ до уровня лития) и особенно — по цезию.

Тенденция изменения отношения $Li:Rb:Cs$ в природном водном растворе видна и на примере морских вод, где содержания лития и рубидия по сравнению с речными водами увеличиваются на 2 порядка, а цезия только на один, при этом отношение Cs/Rb падает почти в десять раз.

С ростом общей концентрации природного раствора эта тенденция становится еще более выраженной. Седиментационные рассолы в природе и экспериментах [Жеребцова, Волкова 1966; Сливко, Петриченко 1967] отличаются высоким содержанием лития (абсолютным и относительным) по сравнению с другими редкими щелочами. Рубидий и цезий довольно быстро раствор покидают. Эвтонические рассолы⁴ рубидия и цезия практически не содержат.

⁴ Эвтонические рассолы — рассолы, в которых при испарении растворителя выпадающие кристаллы находятся в равновесии с раствором.

Такое распределение элементов отвечает особенностям их химии. Цезий, не принадлежит к числу комплексообразующих элементов, и обычно говорят о преимущественно ионной форме его нахождения в водных растворах. Однако в разбавленных (как в природе) растворах катионы цезия гидратированы и существуют в виде крупных ионов $[Cs(H_2O)_6]^+$, в гидратной оболочке которых идет непрерывный обмен частицами. Из химии элемента известно [Плющев, Степин 1970 и др.], что цезий входит в состав многих комплексных соединений в качестве катиона внешней среды, что он проявляет себя как эффективный катализатор в химическом синтезе. Эти качества элемента говорят о его большой реакционной активности, и не могут не сказываться на его геохимии. В результате цезий (и рубидий) слабо мигрируют с природными водами: они быстро связываются в сложные соединения и покидают раствор. Увлекают цезий в осадок взвеси глинистых частиц. Литий в водном растворе накапливаться может, и в природе это происходит, а цезий (и рубидий) из него уходят, несмотря на высокую растворимость их солей. Последнее не является определяющим фактором их присутствия в природных растворах. Не случайно четверть массы всего цезия связана с глинистыми породами. Основным носителем цезия магматических пород являются плагиоклазы. Разрушаясь, они освобождают в раствор цезий, который тут же сорбируется образующимися в ходе этого же разрушения глинистыми минералами и покидает природный раствор вместе с ними.

Эксперименты по выщелачиванию редких щелочей из силикатных пород в гидротермальных условиях проточного реактора хлоридно-натровым раствором [Хитаров, Колонин 1962] показали наименее интенсивное поступление цезия в раствор по сравнению с литием и рубидием.

Исследования по определению относительной подвижности всех щелочных элементов в зонах растекания гидротерм Камчатки [Арсанова 2009] также выявили минимальную подвижность цезия.

Данные о якобы высокой подвижности цезия в ряде вод Кавказа [Крайнов и др. 1966] при детальном рассмотрении

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

оказались некорректными. Вывод получен при использовании формулы, предложенной для случая поступления элементов в воду из контактирующих пород. Но для вод Кавказа проблемным являлся источник цезия, поэтому применение указанной формулы здесь неправомерно.

Таким образом, и по скорости перехода в раствор, и по возможности концентрироваться в растворе редкие щелочные элементы ведут себя различно: концентрироваться в природном растворе может только литий, а цезий и рубидий рассеиваются и уходят из раствора вместе с глинистыми (и, возможно, с другими) частицами. Цезий оказался элементом, который в природных условиях слабее всех редких щелочей в воду переходит и быстрее их всех природный водный раствор оставляет, то есть ведет себя как слабейший водный мигрант.

Однако de facto в природе существуют воды (их примеры приведены в **табл. 1**) с высокими содержаниями всех редких щелочных элементов и особенно — цезия. Если геохимические особенности цезия таковы, что обогащенные элементом воды не могут возникнуть за счет его накопления в растворе при выщелачивании из окружающих пород, то тогда каким образом цезий в таких количествах оказался в природной воде?

Источник цезия термальных вод

Вышеприведенные рассуждения основываются на свойстве воды как природного растворителя, но такой процесс концентрирования, как было показано, для цезия и рубидия не подходит. Должна существовать иная причина присутствия высоких количеств редких щелочных элементов в природных термальных водах. Чтобы ее выявить, следует обратиться к происхождению самой воды как носителя цезия и на фоне ее геологической истории проследить характер его распределения.

Системное рассмотрение особенностей воды как планетного вещества показало [Арсанова 2012], что практически вся вода на поверхности планеты, как и ее алюмосиликатные лавы, рождены самой планетой. Вода как геологическое тело есть следствие глубинной дифференциации вещества Земли в ходе ее эволюции. В таком веществе уместны неожиданные и высокие содержания различных элементов, в том числе и цезия.

С этих позиций первичная вода (ювенильная, эндогенная, внутрпланетарная) при излиянии на поверхность должна обладать рядом особенностей, которые отличают ее от других природных вод. Она, во-первых, должна быть горячей, так как глубинная планетная дифференциация вещества идет при высокой температуре. Во-вторых, она должна быть привязана к определенной геологической структуре, которая создает ей выход на поверхность. И, наконец, в-третьих, ее физико-химические параметры должны быть одинаковы (или очень близки) для вод этого типа разных регионов мира, так как состав и состояние вещества, поступающего с больших глубин, определяются глубинными, планетарными причинами.

Тип гидротерм, наиболее близкий глубинному флюиду

Соответствующая природная вода (вернее, газовой-жидкая смесь) была обнаружена в ходе изучения термальных вод Камчатки — района современного активного вулканизма. Это хорошо известные низко минерализованные в основном хлоридно-натровые, кипящие на выходе воды, отличающиеся очень высоким теплосодержанием, дебитом и выносом цезия в единицу времени. За год гидротермальные системы такого типа Камчатки выносят 2—3 тонны цезия. За время жизни Узон-Гейзерной системы, определенное в 250—300 тыс. лет [Белоусов и др. 1983], вынос цезия оценивается в 690 тыс. т, что в 5—6 раз выше современной мировой базы ресурсов цезия, которая, по данным [Мировой и российский рынок цезия... 2012, с. 10—11], составляет в Cs 110 тыс. т. (см. также [Линде 2000; Butterman et al. 2005, Википедия 2013]).

Очевидно, что такие высокие количества цезия и в столь стремительном режиме поступления не могут иметь своим источником породы коры даже при условии их переплавления. Следует особо подчеркнуть, что геохимические особенности цезия как рассеянного элемента и фактический уровень его содержания в кристаллических породах современной коры отрицают возможность концентрирования элемента при переплавлении пород при субдукции. Субдуцируемые породы не имеют необходимых количеств цезия. Концентрироваться из пород с фоновым содержанием в силу собственных свойств цезий не может. Источник поступления элемента термальных вод должен располагаться глубже, на уровне мантии или может быть ниже.

Но тогда каким образом водное флюидное вещество столь высокого дебита поставляется с глубин на поверхность?

Способ и условия подъема флюидного вещества не могут не отражаться на его физико-химическом состоянии при выбросе, то есть в момент, когда оно непосредственно доступно для изучения. Указание на происхождение вещества содержит и геологическая локализация выходов. Опираясь на совокупный анализ этих данных можно судить об источнике флюидного вещества, условиях его перемещения и взаимодействия с вмещающими породами.

Максимальная замеренная на забое скважин температура таких систем достигает 200—350°C (и больше!) при дебите потока 100—200 л/сек. Гидротермы — напорны и поступают на поверхность в пределах относительно небольшой площади в виде серии кипящих дегазирующих источников, обычно в гейзерном режиме. Жидкая часть представляет собой водный раствор невысокой минерализации (~3,5 г/л и меньше) почти чистых хлоридов всех щелочных элементов: Na и K — в макросоставе (Na/K порядка 10); Li, Rb и Cs — как микрокомпоненты. Выносятся много кремния, неравновесного с раствором на выходе, вследствие чего он и отлагается в виде гейзерита. Газы (кроме пара и азота) представлены, в основном, CO₂, а также H₂S, H₂, CH₄, C₂H₆, NH₃ и другими.

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

Ранее [Арсанова 1974] детально разбирались условия формирования минеральной составляющей гидротерм этого типа. Было показано, что не только цезий, но и весь минеральный состав раствора не может образовываться за счет пород или быть результатом смешения по схеме «эндогенный пар + холодные воды коры». Следы химического взаимодействия с окружающими породами и смешения с холодными водами отсутствуют.

То же подтверждается и фактом совместного нахождения в момент поступления на поверхность в одном объеме смеси раствора и газов при очень высоких температурах. Как известно, растворимость газов с ростом температуры падает. Поэтому в условиях кристаллических пород коры при высокой температуре вода и газы не могут «собраться» и удерживаться вместе в одном объеме. То, что такая смесь фактически существует, говорит о том, что до поверхности она находилась в условиях прочной изоляции (в противном случае произошла бы дегазация) и образовалась она не среди кристаллических пород коры, а ниже.

Ранее В. Аверьев доказал, что высокий вынос тепла гидротермами этого типа есть свидетельство присутствия до четверти горячего эндогенного вещества в их составе [Аверьев 1966]. Анализ условий формирования их состава подтверждает присутствие эндогенного вещества. Более того, говорит, что все вещество этих гидротерм минует кору без взаимодействия с окружающими породами по изолированному каналу, то есть оно целиком эндогенно.

Известно, что локализация площадей разгрузки гидротерм этого типа приурочена к кальдерам долгоживущих вулканических центров — к геологическим структурам, имеющим канал, по которому поднимаются магмы при извержениях. Не полную трубу, но некую ослабленную, подновляемую извержениями вертикальную относительно проницаемую зону. Появлению гидротерм предшествуют (в геологическом смысле) явления кислого вулканизма, с его катастрофическими по масштабам взрывами вплоть до разрушения вулканической постройки. Самостоятельный путь флюида сквозь кору начинается по вулканическому каналу после того, как канал подъема оказывается «прочищен» выбросом кислых магм.

Сравнение между собой физико-химических характеристик и геологического положения гидротерм этого типа (они названы гидротермами I-ой группы) разных вулканических регионов мира показывает их высокую *похожесть*, что бывает при моногенезе. На Камчатке это воды Долины Гейзеров, Паужетские термы, в Сев. Америке — гейзеры и источники Йеллоустонского Национального парка, в Новой Зеландии — гейзеры и источники районов Вайракей, Вайотапу, Каверау и другие. Время их жизни, по разным авторам, от 10—15 и до 250—300 тыс. лет.

Совокупный анализ физико-химических особенностей и локализации гидротерм I-ой группы из разных регионов позволяет считать их почти (может выпадать SiO₂) соответствующими по набору элементов флюида, поднимающемуся в геологически обусловленное время по изолированному вулканическому каналу долгоживущего вулканического центра с очень больших глубин — как минимум из верхней мантии.

Следует иметь в виду, что состав гидротерм 1 группы на выходе отвечает составу флюида только по набору элементов. То, что на поверхности известно как газы, вода и растворенные компоненты, будучи в одном объеме в условиях высоких температур и давлений мантии существует в иных формах. Но очень важно с максимально возможной точностью судить хотя бы об отдельных химических характеристиках флюида. Настоящие исследования дают возможность говорить о *наборе* элементов флюида и некоторых полуколичественных их соотношениях по составу продуктов, фиксируемых на поверхности.

Что касается цезия, то его высокие содержания определенно являются характеристикой флюида, его особенностью. Для молодого горячего флюида (о молодом и старом флюиде см. ниже) они незначительно разнятся по регионам Земли. Для Камчатки они составляют 0,3—0,4 мг/л или 0,011—0,017% от минерализации (по пробам центральной части гидротермальных систем). Для Америки (по одной пробе) 0,3 мг/л или 0,023% от минерализации. Для Японии (по одной пробе) — 0,7 мг/л и 0,024% от минерализации.

Для понимания природы флюида очень перспективно совместное комплексное изучение в нем элементов, характерных для кислых магматических пород.

Гидротермы, генетически связанные с флюидом

На территориях молодых вулканических областей и в регионах недавней вулканической деятельности существуют термальные воды других физико-химических типов, тоже выносящие цезий, но в меньших объемах в единицу времени. Их детальное исследование и сравнение с гидротермами I-ой группы [Арсанова 2012] позволяет говорить о гидротермах вулканических областей как о едином генетическом семействе глубинных термальных вод. Их разнообразие объясняется либо закономерным изменением (старением) самого глубинного флюида (правильней говорить о старении геологической структуры, выводящей флюид), либо изменением молодого горячего флюида через его кипение, дифференциацию на фазы, конденсацию, окисление элементов газов с переводом их в раствор, взаимодействие с вмещающими породами...

Гидротермы, представленные старым флюидом. В местах, где активный вулканизм уже закончился, гидротермы I-ой группы не встречаются. Термальные воды, выходы которых приурочены к участкам, где активный вулканизм не проявлялся позднее раннечетвертичного — неогенового времени, более холодные, с меньшим дебитом и несколько иного макросостава. Появляется и увеличивается доля гидрокарбонатов и сульфатов в связи с изменением формы присутствия серы и углерода. В случае молодого горячего флюида сера и углерод в основном присутствуют в со-

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

единениях газовой фазы, а в случае старого флюида они оказываются в соединениях жидкой фазы. Появляются катионы второй группы, и растет общая минерализация. Содержания цезия в форме мг/л – повышаются в разы, что свидетельствует об отсутствии разбавления этих вод в коре, но говорит о том, что со временем для флюида падает отношение H₂O к минеральной составляющей. Общий вынос цезия сокращается значительно, так как падает дебит систем. Содержания цезия в % к минерализации отвечают региональному уровню гидротерм I группы. Со старением несколько увеличивается относительное к редким щелочам содержание цезия.

Вулканические постройки, прошедшие этап кальдер, так разрушены, что связь с ними гидротерм обычно уже не видна.

Вод такого типа особенно много в альпийской зоне: на Кавказе, Карпатах, Балканах и других местах. Они тоже представлены одним флюидом (то есть не разбавлены), но уже старым флюидом, — это гидротермы II-ой группы.

Примером вод такого типа Камчатки могут быть Налычевские источники группы Котла (собственно Налычевские). Их дебит 50 л/сек, максимальная замеренная температура — 74°C, минерализация 4,2—4,6 г/л при содержании в общесолевом составе хлора ~70 мг.экв.% и гидрокарбонатов ~20 мг.экв.% .Средние (12 выходов) содержания Cs — 0,69 мг/л (0,017% мин.), Li — 4,92мг/л (0,12% мин.) и Rb — 0,44 мг/л (0,011% мин.); отношения Li:Rb:Cs как 100:8,9:14 и Cs/Rb=1,56.

Еще пример: Краеведческие ключи. Их температура 64°C; дебит 6,9л/с. Содержат Cs — 0,7 мг/л (0,01% мин.), Li — 6 мг/л (0,08% мин.) и Rb — 0,57 мг/л (0,008% мин.); отношения Li:Rb:Cs как 100:10:12 и Cs/Rb=1,2.

Гидротермы — дифференциатные воды молодого флюида. При подъеме молодого и горячего флюида целостность канала, как в случае гидротерм I-ой группы, сохраняется далеко не всегда. Нарушение изоляции, высоко вероятное в условиях Земной коры, ведет к падению давления в точке, где это произошло, и неизбежному вскипанию флюида в этом месте. Интенсивность процесса определяется разностью давлений в канале и породах. Высокотемпературное флюидное вещество будет дифференцироваться, причем в проточном режиме, на парогазовую часть и раствор. Дифференциаты разобщаются и возникают новые термальные воды. Закономерно ожидать в районах активного вулканизма существования как минимум двух основных типов термальных вод, как производных молодого горячего флюида: вод низкой минерализации (конденсатных) и высокой — на базе депарита, или того, что остается, когда удаляется пар. Возможно образование и вод, смесовых с метеорными. Процесс детально разбирался ранее [Арсанова 2012].

Цезий флюида вынужденно распределится между вновь образующимися гидротермами в зависимости от физических параметров места дифференциации и своих собственных свойств: часть его полетит с паром, часть — останется в растворе.

О переносе цезия с природным паром. Чтобы уяснить в какой мере цезий в природных условиях летит с паром (и летит ли?), анализировались конденсаты высокотемпературных донных кратерных фумарол воронок активных вулканов и конденсаты пара гидротерм.

Примечательно, что в отличие от всех известных природных водных (в широком смысле) объектов, фумарольные струи кратеров активных вулканов содержат лития меньше, чем цезия и рубидия (**табл. 3**). Отношение Cs/Rb в среднем 0,5, повышаясь до 1 в самых горячих выходах.

Высокие температуры положительно влияют на летучесть редких щелочей, причем степень влияния температуры (в интервале 300—860°C) неодинакова для различных элементов и по этому параметру они располагаются в ряд: Cs>Rb>Li.

Выше отмечалось наличие среди возгонов редкого цезиевого минерала — авогадрита, в то время как минералы — возгоны лития на кратерах вулканов не обнаружены. Судя по всему, на действующих вулканах с очень горячим паром литий в количествах, необходимых для образования собственных минералов, не переносится.

Таблица 3

Конденсаты пара кратерных фумарол (в мг/л)

ВУЛКАНЫ		T°C	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/ Rb
Мутновский:							
Проба	M-1	380	0,02	0,3	0,12	100:1500:600	0,4
	M-1a	380	н/о	0,23	0,11		0,48
	M-2	500	н/о	0,26	0,06		0,23
	M-3	720	н/о	1,66	0,96		0,58
Авача:							
Проба	A-3	300	н/о	0,18	0,08		0,44
	A-2	750	0,02	0,29	0,16	100:1450:800	0,55
	A-1	850	0,02	0,23	0,43	100:1150:2150	1,09
	A-1a	800	н/о	0,3	0,25		0,83

Пробы на дне кратеров отобраны Н.А. Зененко в 1964 г.

Общее количество поступающих через кратерные фумаролы редких щелочей мало. Они выносятся в атмосферу, где и рассеиваются.

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

Переход в пар щелочных элементов происходит даже при кипении содержащих их вод на поверхности, но в очень малых количествах (**табл. 4**). Здесь было важно оценить тенденцию и убедиться, что газовый перенос цезия при дифференциации именно таких по составу растворов, в природе идет.

Таблица 4

Распределение редких щелочных элементов между природным раствором и паром над ним при атмосферном давлении, в мг/л

	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb
Камчатка, Паужетская геотЭС:					
Конденсат пара	0,005	0,0008	0,0039	100:16:78	4,9
Вода	3,45	0,23	0,38	100:07:11	1,7
Элем. в воде/элемент в паре	690	290	97		
Курилы, о. Кунашир, Горячий пляж, скв. 4:					
Конденсат пара	0,0031	0,0009	0,0024	100:29:77	2,67
Вода	1	0,25	0,105	100:25:10	0,42
Элем. в воде/элемент в паре	323	266	44		

По сравнению с раствором в конденсате пара уменьшается относительное значение лития и рубидия к цезию. Отношение Cs/Rb оказывается выше, чем для термальных вод с самым высоким содержанием редких щелочей. Устанавливается ряд интенсивности перехода щелочных элементов в пар: Cs>Rb>Li.

Таким образом, (1) цезий с горячим паром переносится и тем интенсивней, чем выше температура, (2) мера переноса цезия различна для редких щелочей, особенно разнятся литий и цезий, и это можно использовать как индикатор процесса.

Гидротермы — дифференциаты флюида. В реальных природных условиях дифференциации флюида в коре полное разделение на парогазовую часть и раствор может и не происходить. Часть флюидного вещества может перемещаться с паром в виде микрокапель, как туман. Удалившись от участка дифференциации и перемещаясь среди холодных пород такой парогазовый дифференциат с капельками раствора частично конденсируется и превращается в гидротерму, еще горячую, но меньшего теплосодержания, чем гидротермы, возникающие из недифференцированного флюида (I-ая группа). Они отличаются низкой минерализацией (конденсатные воды) и в их анионном составе содержатся уже преимущественно сульфаты, возникшие в ходе окисления сероводорода газов.

Редкие щелочные элементы дифференциатных вод представлены элементами флюида, причем часть их при кипении флюида переместилась с паром, а часть — с капельками раствора. Это хорошо видно по характеру их распределения: содержания достаточно высокие, но не выше, чем в региональных водах I-ой группы. Отношения Cs/Li, Cs/Rb могут быть выше, чем в недифференцированном флюиде, что и говорит о перемещении с паром некоторой части редких щелочных элементов.

Например, воды Банного гидротермального месторождения имеют минерализацию от 1,4 (Большие-Баннные) до 0,66 (Малые Баннные) г/л при 65—68 мг. экв. % сульфатов и порядка 20 мг. экв. % Cl в анионном составе. Средние содержания Cs (более 25 выходов) — 0,091 мг/л; Li — 0,88 и Rb — 0,067 мг/л; отношения Li:Rb:Cs как 100:8,6:11,7 и Cs/Rb = 1,4.

В ходе кипения изначальный флюид теряет воду, и минерализация депарита повышается. Став самостоятельной гидротермой, депарит может иметь только слегка повышенную по сравнению с исходным флюидом минерализацию и при этом изливаться на поверхность, а может — в результате длительного кипения превратиться в рассол такой минерализации как Солтон Си (**табл. 1**) и захорониться среди пород литосферы. То, что процесс идет таким образом, видно по характеру распределения редких щелочей. Общее их количество в расчете на воду в депарите становится выше (уходит растворитель), но при этом в растворе накапливается относительно больше лития. Цезий быстрее лития уходит с паром и отношение Cs/Li в рассоле — падает по сравнению с таковым флюида, да и содержания, выраженные в % минерализации, в рассолах тоже падают.

На Камчатке термальные рассолы еще не встречены, но они известны в других вулканических областях. При очень высоких содержаниях на воду (до двух десятков мг/л Cs) общие запасы цезия в них едва ли превышают объемы, выносимые гидротермами 1 группы.

Механизм превращения крепкого рассола в низко минерализованную гидротерму типа вод Долины Гейзеров или Йеллоустона путем его разбавления — не может иметь место. Находясь среди пород литосферы, воды будут продолжать предпочтительней терять именно цезий, и характерное отношение редких щелочей гидротерм I-ой группы не может быть достигнуто. Иными словами, горячие рассолы из низко минерализованного флюида в природе получить можно, а из горячих рассолов гидротерма 1-ой группы — не получится.

Арсанова Г.И. К геохимии цезия: источник цезия в термальных водах и кислых вулканитах

О генетической связи гидротермального процесса и явлений кислого вулканизма⁵

⁵ Кислый вулканизм — процесс извержения алюмосиликатов с высоким содержанием кремния, отвечающих по составу кислым андезитам и до риолитов, для которого характерны мощные взрывы, с образованием обширных покровов и потоков ювенильного пирокластического материала, а так же рост экструзивных куполов

Интересно и показательно, что в стеклах выброшенных кислых вулканитов обнаруживаются высокие содержания редкого и рассеянного цезия [Григорьев 2008]. Факт чрезвычайно важный не только для геохимии цезия, но и для понимания природы кислого вулканизма и его генетической связи с гидротермальным процессом. Он дает основание полагать, что глубинный мантийный флюид, содержащий цезий, является непосредственным инициатором и агентом извержения вязких кислых магм. Проникая на определенном геологическом этапе развития в глубинный вулканический очаг, горячий флюид со щелочами понижает вязкость его магм, а при избыточном поступлении — приводит к ликвации магмы на две жидкости — водной и алюмосиликатной. Такая субстанция способна взрываться при перепаде давления, что и происходит у поверхности. Вулканические постройки двух-трех километровой высоты разбрасываются взрывами по окрестностям: самые сильные вулканические эксплозии характерны именно для кислых магм. На месте вулканического конуса остается кальдера.

Этим подтверждается давняя догадка В. Аверьева о самостоятельности гидротермального процесса в отличие от бытующих представлений о нем, как о постмагматическом явлении. Согласно В. Аверьеву, «..горячий водный флюид можно рассматривать как главный агент особой формы вулканизма, в рамках которой взрывные явления, экструзии магмы и гидротермальная деятельность предстают как ассоциация различных проявлений одного процесса» [Аверьев 1966].

Или, иными словами, не горячие магмы нагревают холодные воды, но кислые магмы (в купе с другими проявлениями кислого магматизма и самой гидротермальной деятельностью) есть следствие поступления мантийного флюида в глубинный⁶ вулканический очаг.

⁶ С точки зрения биохимии можно сказать определенно только о следующем: выносимое гидротермами 1 группы водно-газо-паровое вещество приходит с глубины ниже подошвы коры, то есть из мантии, причем путь подъема должен быть изолированным от кристаллической коры, т.е. по магмоводу. Выше по магмоводу на разной глубине могут существовать промежуточные очаги. Для более детального уточнения глубинности очага автор не располагает достаточным количеством данных, в том числе и геофизических.

Вывод представляется убедительным, так как получен на базе системной обработки полевого материала двумя независимыми методами: 1) по анализу величины теплового потока; 2) по анализу состава действующих веществ.

Заключение

Выявлен новый источник поступления цезия в гидросферу и осадочные породы, который объясняет двойное превышение массы цезия осадочных пород по сравнению с разрушенными кристаллическими. Цезий поступает в гидросферу в составе мантийного, глубинного высокотемпературного вещества — флюида.

Но сначала этот флюид выступает инициатором и агентом кислого магматизма. Он поступает в вулканический очаг, где взаимодействует с его магмой, насыщая ее водой и щелочами. Избыток флюида превращает магму в мобильную ликвидирующую смесь двух жидкостей: насыщенный водой алюмосиликатный расплав и водное флюидное вещество. Расширяясь, эта смесь поднимается по каналу и взрывается в самой постройке, разрушая ее и образуя кальдеру. Трудно говорить о глубине очага, где флюид встречается с расплавом (или может быть — серии промежуточных очагов), но следы присутствия мантийного флюида есть и они фиксируются в виде высокого содержания цезия в стеклах выброшенных вулканитов.

Самостоятельный подъем флюида по вулканическому каналу следует после эксплозии кислых вулканитов, которые прочищают ему дорогу наверх.

Оказавшись в коре, флюид становится гидротермой, состав которой зависит от возраста флюида и условий его разгрузки:

- Если флюиду удастся достичь поверхности по изолированному вулканическому каналу как по теплоцентрали, на поверхности возникают гидротермы, по составу элементов отвечающие флюиду с содержанием цезия десятые мг/л. Для молодого флюида (1 группа гидротерм) это первые десятые на раствор, а для стареющего (2 группа гидротерм) — содержания увеличивается почти до 1 мг/л, что происходит потому, что во флюиде падает содержание «растворителя», то есть самой воды. При этом значительно (на порядки) падает общий вынос элемента в единицу времени, так как падает дебит.
- Если вулканический канал оказывается почему-либо (например, землетрясение) поврежден, разгрузка флюида начинается в месте повреждения непосредственно в породы, окружающие канал, и сопровождается фракционированием (дифференциацией) флюида. Параметры фракционирования отвечают температуре флюида и глубине места повреждения. При этом цезий флюида делится между его газовой и жидкой фазами и переходит в дифференциатные воды, возникающие на базе этих фаз. Конденсатные воды (воды, возникающие при конденсации пара) содержат цезия меньше, чем изначальный флюид, но в них несколько повышенное по сравнению с флюидом

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

Cs/Li отношение. Депаритные воды (то есть воды, формирующиеся на базе того, что остается при удалении пара, рассолы) могут содержать цезия до двух десятков мг/л, но отношение Cs/Li намного ниже, чем для флюида

Гидротермальные системы, представленные молодым недифференцированным флюидом (например, гидротермы Долины Гейзеров на Камчатке или Йеллоустона в Северной Америке), выносят в год несколько (порядка 1—3 и более) тонн цезия и могут быть его поставщиками в течение тысячелетий, но не используются из-за отсутствия рациональной методики извлечения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. М.: Наука, 1966. С. 118—128.
2. Агаханов А.А. Минералогия цезия в щелочном массиве Дарай-Пиёз (Таджикистан) Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М., 2010.
3. Арсанова Г.И. К вопросу о происхождении перегретых хлоридно-натриевых вод молодых вулканических областей // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 14—21.
4. Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. Новосибирск: Наука, 2009. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1181535>
5. Арсанова Г.И. Вода гидротерм островодужных вулканических областей: метеорная или вулканическая? // Система «Планета Земля». Материалы научного семинара / Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Московское общество испытателей природы, Междисциплинарный научно-аналитический и образовательный журнал «Пространство и Время». М.: URSS, 2012. С. 117—136.
6. Арсанова Г.И. Вода гидротерм островодужных вулканических областей: метеорная или вулканическая? [Электронное научное издание] // Электронное научное издание Альманах Пространство и Время. 2012. Т. 1. Вып. 1: Система планета Земля. Режим доступа: <http://e-almanac.space-time.ru/assets/files/rubr1-kora-mantiya-yadro-statya4-arsanova-2012.pdf>.
7. Белоусов В.И., Гриб Е.Н., Леонов В.Л. Геологические позиции геотермальных систем Долины гейзеров и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. 1983. № 1. С. 65—80.
8. Википедия. Интернет-энциклопедия. 2013. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Цезий>.
9. Григорьев Н.А. Распределение цезия и цезиевых максиминералов в верхней части континентальной коры // Литосфера. 2008. № 6. С. 87—93.
10. Жеребцова И. К., Волкова Н. Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера // Геохимия. 1966. № 7. С. 832—845.
11. Крайнов С.Р., Волков Г.А., Королькова М.Х. Особенности распределения и формы миграции микроэлементов Zn, Cu, Hg, Li, Rb, Cs, As, Ge в углекислых водах Эльбрусского вулканического очага // Геохимия. 1966. № 2. С. 846—853.
12. Линде Т.П. Экономическая оценка и перспективы использования минерально-сырьевой базы лития. Автореф. дисс. ... канд. экон. н. М.: ИМГРЭ, 2000. 24 с.
13. Мировой и российский рынок цезия 2012 (Металлический, радиоактивный, другие соединения). Аналитический обзор / METALResearch: Группа аналитиков по изучению рынков металлов. Екатеринбург, 2012. 40 с.
14. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. М.: Наука. 1970. 224 с.
15. Савенко В.С. Биофильность химических элементов и ее отражение в химии океана // Вестник МГУ. Серия 5. География. 1997. № 1. С. 3—7.
16. Сливко Е.П., Петриченко О.И. Опыт моделирования поведения некоторых рассеянных элементов при галогенезе // Исследования природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966. С. 27—31.
17. Хитаров Н.И., Колонин Г.Р. О переводе редких щелочных элементов из альбитизированного микроклина в раствор в гидротермальных условиях // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М: Изд-во АН СССР, 1962. С. 133—135.
18. Butterman W.C., Brooks W.E., Reese R.G. Jr. "Mineral Commodity Profile: Cesium." *United States Geological Survey. Mineral Commodity Profiles*. Reston, Virginia 2005. Web. <<http://web.archive.org/web/20070207015229/http://pubs.usgs.gov/of/2004/1432/2004-1432.pdf>>.
19. Kimura K., Yokoyama Y., Ikeda N. "Geochemical Studies on the Minor Constituents in Mineral Springs of Japan." *Proc. Geol. et Geophys. Inter. Ass. Inst. Hydrol. Sci. Assambla. Gen. de Rome*, 1954, vol. II.
20. Mianping Z., Duoji L.J., Wangjie P. *A New Type of Cesium Deposit – Cesium-bearing Geyselite in Tibet*. Beijing: Geo-

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

logical Publishing House, 1995. 77 p.

21. Plank T., Langmuir C.H. "The Geochemical Composition of Subducting Sediment and Its Consequences for the Crust and Mantle." *Chemical Geology* 145 (1998): 325-394, doi 10.1016/S0009-2541(97)00150-2.
22. White D.E. "Metal Contents of Some Geothermal Fluids." *Proceedings of Symposium 'Problems of Postmagmatic Ore Deposition'. Prague, 1963.* Prague: Czechoslovakia Geol. Survey, 1965, vol. 2, pp. 432–443.
23. Yanev Y. "Cesium-Bearing Perlites from the Borovitzka Caldera in the Eastern Rhodopes, Bulgaria." *Petrology* 2.1 (1994): 82–97.

Цитирование по ГОСТ Р 7.0.11—2011:

Арсанова, Г. И. К геохимии цезия: источник цезия в термальных водах и кислых вулканитах [Электронный ресурс] / Г.И. Арсанова // Электронное научное издание Альманах Пространство и Время. — 2013. — Т. 4. — Вып. 1: Система планета Земля — Стационарный сетевой адрес: 2227-9490e-aprov_r_e-ast4-1.2013.23

TO THE CESIUM GEOCHEMISTRY: CESIUM SOURCE IN THE THERMAL WATERS AND ACIDIC VOLCANICS

Galina I. Arsanova, Sc.D. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences

E-mail: agi888@list.ru

Cesium is the element of the future. Cesium and cesium compounds have a number of interesting uses and applications. They are used they are used in unique areas of medicine, optics, electronics, chemical synthesis, nuclear energy and space ion engines.

However, data on world production and consumption of cesium are not published last twenty years. Meanwhile, global demand for cesium is much higher that the mining industry could provide (8-10 t/year), and the world's resources are only 180 tons (in Cs₂O). Hence the interest to cesium, its sources and as a consequence to its geochemistry is very high.

The object of my research is the geochemistry of cesium of its two sources, namely, thermal waters and felsic volcanic rocks.

In my geochemical study, I was guided by two methodological principles: (i) In the study of thermal water geochemistry I took into account not only the content of elements per ml of water. I also have analyzed the changes in their concentrations in relation to mineral substance. (ii) To understand the patterns of migration and concentration of cesium, I calculated and analyzed relations between elements of the same group. Analysis of their similarities and differences in behavior makes it possible to better understand the processes that lead to their observed distribution. In this study, I compared the concentrations of all rare alkali elements among themselves in the form of a nominal relationship Li:Rb:Cs, in which I took Li as 100.

The obtained results allow me to interpret high levels of cesium in the thermal waters and felsic volcanic glasses as an indication of the presence of a deep mantle fluid in their composition. Phenomena of acidic volcanism and hydrothermal process are connected as sequential events caused by a single cause. This reason, I believe, is penetration of mantle fluid in volcanic hearth and its prolonged inflow thither.

Keywords: cesium, rubidium, lithium, rare alkali, thermal water, hydrotherms, fluid, acidic volcanism, geochemistry of cesium, hydrothermal process, hot brines.

References:

1. Arsanova G.I. "On the Origins of Superheated Sodium-chloride Waters of Young Volcanic Areas." *Hydrothermal Mineral-forming Solutions of Active Volcanism Areas.* Novosibirsk: Nauka Publisher, 1974, pp. 14–21. (In Russian).
2. Arsanova G.I. "Thermal Water of Island-arc Volcanic Areas: Meteoric or Volcanic?" *Proceedings of Scientific Seminar 'The Earth Planet System'.* Moscow: URSS Publisher, 2012. pp. 117–136. (In Russian).
3. Arsanova G.I. "Thermal Water of Volcanic Areas: Meteoric or Volcanic?" *Elektronnoe nauchnoe izdanie Al'manakh Prostranstvo Spetsialny vypusk Sistema planeta Zemlya i Vremya [Electronic Scientific Edition Almanac Space and Time. Special issue 'The Earth Planet System'].* 1.1 (2012). Web. <<http://e-almanac.space-time.ru/assets/files/rubr1-kora-mantiya-yadro-statya4-arsanova-2012.pdf>>. (In Russian).

АРСАНОВА Г.И. К ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ: ИСТОЧНИК ЦЕЗИЯ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ

4. Arsanova G.I. *Rare Bases in the Thermal Waters of Volcanic Areas*. Novosibirsk: Nauka Publisher, 1974. *All About Geology*. *Geowikipedia*, 2009. Web. <<http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1181535>>. (In Russian).
5. Atakhanov A.A. *Mineralogy of Cesium in Darai-Piez Alkaline Massif (Tadzhikistan)*. Synopsys of Sc.D. diss. Moscow, 2010. (In Russian).
6. Averiev V.V. "Hydrothermal Process in Volcanic Areas and Its Relation to Magmatic Activity." *Modern Volcanism*. Moscow: Nauka Publisher, 1966. (In Russian).
7. Belousov V.N., Grib E.N., Leonov V.L. "Geologic Positions of the Geothermal Systems of Valley of Geysers and Uzon Caldera." *Volcanology and Seismology*. 1 (1983): 65–80. (In Russian).
8. Buttermann W.C., Brooks W.E., Reese R.G. Jr. "Mineral Commodity Profile: Cesium." *United States Geological Survey. Mineral Commodity Profiles*. Reston, Virginia 2005. Web. <<http://web.archive.org/web/20070207015229/http://pubs.usgs.gov/of/2004/1432/2004-1432.pdf>>.
9. "Caesium." *Wikipedia, the Free Encyclopedia*. Wikimedia Foundation, Inc., 2013. Web. 26 Nov. 2013 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Caesium>>.
10. Grigoriev N.A. "Allocation of Cesium and Cesium Maxminerals in Upper Continental Crust." *Lithosphere* 6 (2008): 87–93. (In Russian).
11. International Metallurgical Research Group METALResearch. *World and Russian Markets of Cesium 2012 (metal, Radioactive, and Other Compounds)*. *Analytical Review*. Ekaterinburg, 2012. 40 p.
12. Khitarov N.I., Kolonin G R. "About Rare Alkaline Elements Solubilization from the Albitized Microcline Under Hydrothermal Conditions." *Experimental Researches in the Field of Deep Processes*. Moscow: AN SSSR Publisher, 1962, pp. 133–135. (In Russian).
13. Kimura K., Yokoyama Y., Ikeda N. "Geochemical Studies on the Minor Constituents in Mineral Springs of Japan." *Proc. Geol. et Geophys. Inter. Ass. Inst. Hydrol. Sci. Assambla. Gen. de Rome*, 1954, vol. II.
14. Kraynov S.R., Volkov G.A., Korol'kova M.X. "Features of Allocation and Migration Forms of Trace Elements Zn, Cu, Hg, Li, Rb, Cs, As, Ge in Carbonic Waters of the Elbrus Volcanic Center." *Geochemistry*. 2 (1966): 846–853. (In Russian).
15. Linde T.P. *Economic Evaluation and Prospects of the Mineral Resource Base of Lithium*. Synopsis of Sc.D. diss. Moscow, 2000. 24 p. (In Russian).
16. Mianping Z., Duoji L.J., Wangjie P. *A New Type of Cesium Deposit – Cesium-bearing Geyselite in Tibet*. Beijing: Geological Publishing House, 1995. 77 p.
17. Plank T., Langmuir C.H. "The Geochemical Composition of Subducting Sediment and Its Consequences for the Crust and Mantle." *Chemical Geology* 145 (1998): 325-394, doi 10.1016/S0009-2541(97)00150-2.
18. Plyushchev V.E., Stepin B.D. *Analytical Chemistry of Rubidium and Cesium*. Moscow: Nauka Publisher, 1970. 224 p. (In Russian).
19. Savenko V.S. "Chemical Elements Biophylity and Its Reflection in Ocean Chemistry." *Herald of Moscow State University. Series 5. Geography*. 1 (1997): 3–7. (In Russian).
20. Slivko E.P. Petrichenko O.I. "Modeling Experience in the Behavior of Some Trace Elements Under Halogenesis." *Study of Natural and Technical Mineral-formation*. Moscow: Nauka Publisher, 1966, pp. 27–31. (In Russian).
21. White D.E. "Metal Contents of Some Geothermal Fluids." *Proceedings of Symposium 'Problems of Postmagmatic Ore Deposition'. Prague, 1963*. Prague: Czechoslovakia Geol. Survey, 1965, vol. 2, pp. 432–443.
22. Yanev Y. "Cesium-Bearing Perlites from the Borovitza Caldera in the Eastern Rhodopes, Bulgaria." *Petrology* 2.1 (1994): 82–97.
23. Zherebtsova I.K., Volkova N.N. "Experimental Study of the Behavior of Trace Elements in the Process of Natural Solar Evaporation of Black Sea Water and Sasyk-Siwash Lake Brine." *Geochemistry*. 7 (1966): 832–845. (In Russian).

Cite MLA 7:

Arsanova, G. I. "To the Cesium Geochemistry: Cesium Source in the Thermal Waters and Acidic Volcanites." *Elektronnoe nauchnoe izdanie Al'manakh Prostranstvo i Vremya, Spetsialny vypusk Sistema planeta Zemlya [Electronic Scientific Edition Almanac Space and Time. Special Issue 'The Earth Planet System']* 4.1 (2013). Web. <2227-9490e-aprov_r_e-ast4-1.2013.23>. (In Russian).