

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 551.345:53(571.66):549.01(549.02)

Е.П. Кузнецова¹, Р.Г. Мотенко², М.Ф. Вигасина³, Л.В. Мельчакова⁴

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПЕПЛАХ КАМЧАТКИ

Рассмотрены результаты изучения незамерзшей воды в мерзлых вулканических пеплах Камчатки разного возраста и минерального состава. Приведены данные термического и химического анализа, результаты изучения гранулометрического состава.

Ключевые слова: мерзлые вулканические пеплы, Камчатка, незамерзшая вода, ИК-спектроскопия, термический анализ, аллофан, опал.

It is obtained the results of unfrozen water determination in the frozen volcanic ashes from Kamchatka. The ashes have different age and mineral composition. The results of thermal analyze, chemical and granulometric composition are presented and discussed.

Key words: frozen volcanic ash, Kamchatka, unfrozen water, IR-spectra, thermal, analyze, allophone, opal.

Введение. Изверженный пирокластический материал, переносимый по воздуху, по гранулометрическому составу разделяется на вулканические бомбы, лапилли, грубый пепел (вулканический песок и гравий) и тонкий пепел (вулканическая пыль) [Карпачевский и др., 2009]. В комплексе пирокластических образований Камчатки пеплы занимают значительное место, образуя на большей части полуострова чехол, который представляет собой чередование слоев чистых вулканических пеплов черного, темно-бурого, желтовато-бурого, пепельно-серого, лимонно-желтого и охристого цвета толщиной от долей сантиметров до 10–12 см [Маркин, 1980].

Уже через несколько десятков лет после извержения в пеплах Северной Камчатки во фракциях с размером частиц $>0,01$ мм отмечены процессы выветривания и вторичное минералообразование [Гущенко, 1965]. Безводные вулканические стекла — первичные компоненты вулканических пеплов — начинают претерпевать гидратацию, это первый этап преобразования вулканических пеплов в глинистые минералы и далее в почвы [Gerard, Stoops, 2005; Neall, 2009]. Однако вулканические пеплы имеют характерные особенности по сравнению с другими дисперсными породами. Так, исследования теплофизических свойств вулканических пеплов, проведенные ранее, выявили их значительно меньшую теплопроводность [Мотенко, Тихонова (Кузнецова), 2006; Motenko et al., 2008]. Одна из причин, вызывающих уменьшение

теплопроводности в мерзлых грунтах, — наличие в них незамерзшей воды [Теплофизические..., 1984]. Предыдущие исследования выявили наличие незамерзшей воды в мерзлых вулканических пеплах разного возраста [Мотенко и др., 2007; Motenko, Kuznetsova, 2009], ее присутствие предположительно связано с процессами изменения вулканического стекла разного химического состава [Кузнецова и др., 2009; Kuznetsova et al., 2009].

В статье представлены результаты изучения гранулометрического, химического и минерального состава образцов вулканических пеплов Камчатки разного возраста. Приведены данные термического анализа и определения количества незамерзшей воды в этих образцах.

Методы исследования. Гранулометрический анализ исследуемых пеплов проводился пипеточным методом [ГОСТ 12536-79, 1979]. Образцы готовили путем растирания с пирофосфатом натрия (по методике П.Ф. Мельникова).

Химический анализ вулканических стекол выполнен на микронзондовом комплексе «Jeol JSM-6480LV» (аналитики В.О. Япаскурт и Е.В. Гусева, геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова).

Минеральный состав пеплов устанавливали с применением спектроскопии инфракрасного поглощения на ИК-фурье спектрометре ФСМ-1201 («ЛОМО», Россия). Спектры поглощения записаны в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} при комнатной тем-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геокриологии, аспирантка, e-mail: geotap@gmail.com

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геокриологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н., e-mail: motenko@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н., e-mail: vigasina@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н., e-mail: lmelchak@geol.msu.ru

Таблица 1

Характеристика отобранных образцов

Номер образца	Возраст, лет	Высота, м	Вулкан-источник	Место отбора	Цвет пепла
1	35	1330	—	Район конусов Большого трещинного Толбачинского извержения	Черный
2	35	1000	—	Конусы в районе вулкана Камень	Пепельный
3	1500	1630	—	Шлаковое плато на Толбачинском перевале	Коричневый
4	2000		—		Рыжий
5	2500	746	Шивелуч	Моренный комплекс, правый борт долины ледника Бильчинок	Серый
6	7000	695	Хангар	Моренный комплекс ледника Бильчинок, правый склон сопочки	Бежево-желтый
7	7000	290	Хангар	Левый борт долины ледника Бильчинок, на границе леса	Бежево-желтый
8	8500–9000		—		Коричнево-рыжий

Таблица 2

Химический состав (масс. %) первичного вулканического стекла исследованных пеплов

Номер образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Состав стекла
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Базальтовый [11]
3	53,9	15,7	10,3	1,8	0,7	7,6	3,9	0,1	3,6	2,4	Андезитовый
4	62,9	16,17	6,04	1,2	0,48	4,13	1,76	—	4,11	3,21	
8	64,4	14,8	7,27	0,03	0,81	4,11	1,72	0,1	2,93	3,84	
2	77,7	11,9	1,8	0,6	0,2	0,7	0,2	—	2,2	4,7	Риолитовый
5	77,7	13,7	1,29	0,11	—	1,3	0,27	—	2,4	3,3	
6	78,2	13,9	1,09	0,35	—	1,16	0,25	—	2,08	2,9	
7	78,3	13,5	1,14	0,05	0,07	1,24	0,35	—	2,17	3,3	

пературе с точностью определения частоты ±1 см⁻¹. Для исследования образцы готовились по двум методикам: порошкообразные образцы исследуемого вещества в соотношении 2 мг вещества на 250 мг KBr спрессовывали в прозрачные таблетки, а также готовили суспензии пеплов в вазелиновом масле [Плюснина, 1977].

Термические исследования выполнены на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в диапазоне от комнатной температуры до 1000 °C со скоростью нагрева 20°/мин [Топор и др., 1987]. Гигроскопическую влажность определяли методом высушивания до постоянной массы (ГОСТ 5180-1984, 1984). Содержание незамерзшей воды определяли криоскопическим и контактным методами (в диапазоне от 0 до -15 °C) [Фазовый..., 1979].

Объект исследования. Исследовано 8 образцов вулканических пеплов, имеющих разный возраст и отобранных в диапазоне высоты от 290 до 1630 м в районе Ключевской группы вулканов на Камчатке. Пеплы имеют разные

вулканы-источники. По гранулометрическому составу все образцы отнесены к тонким пескам [ГОСТ 25100-1995, 1996] с преобладающим размером частиц 0,01–0,5 мм (рис. 1). Цвет образцов изменялся от черного до бежево-желтого (табл. 1).

Микрофотографии некоторых исследованных пеплов и их аншлифов, полученные на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, представлены на рис. 2 и 3.

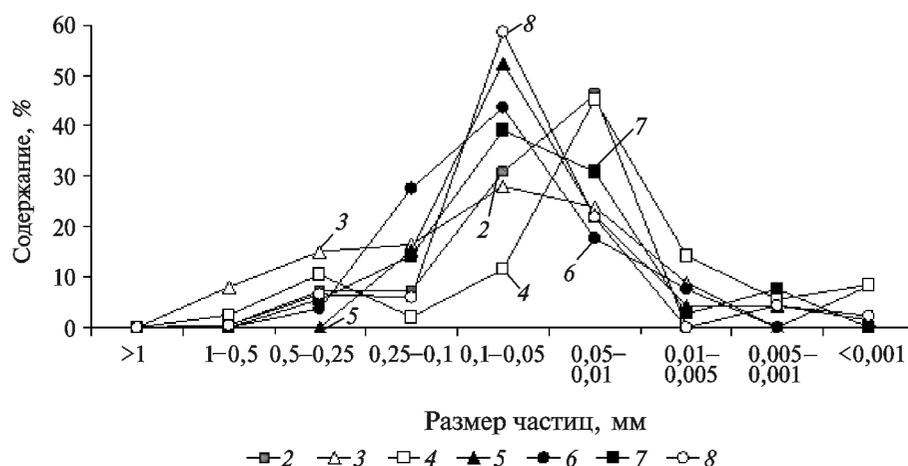


Рис. 1. Дифференциальные кривые гранулометрического состава для вулканических пеплов; цифры под графиками соответствуют номерам образцов

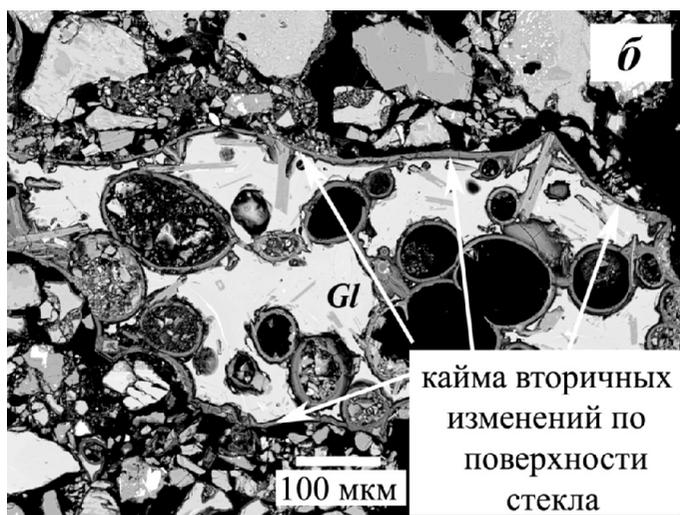
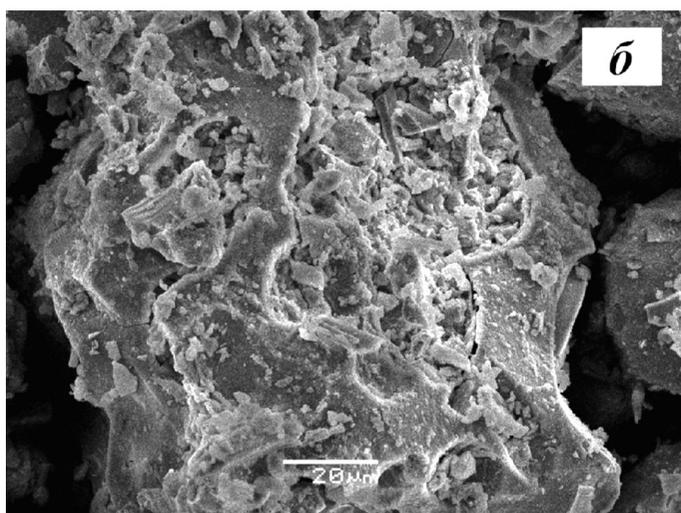
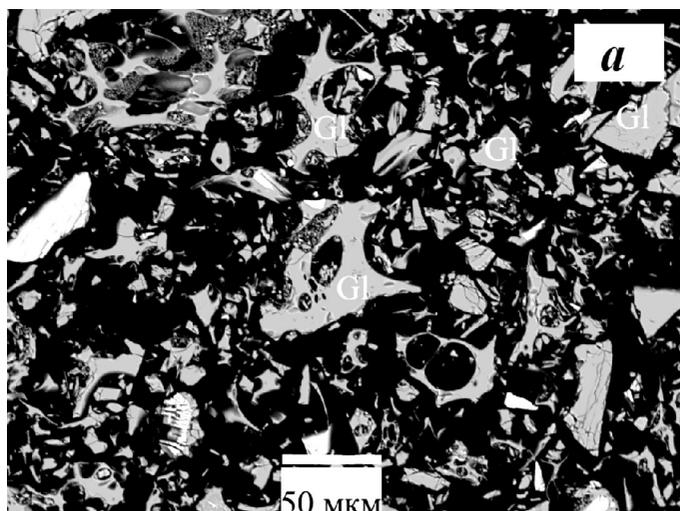
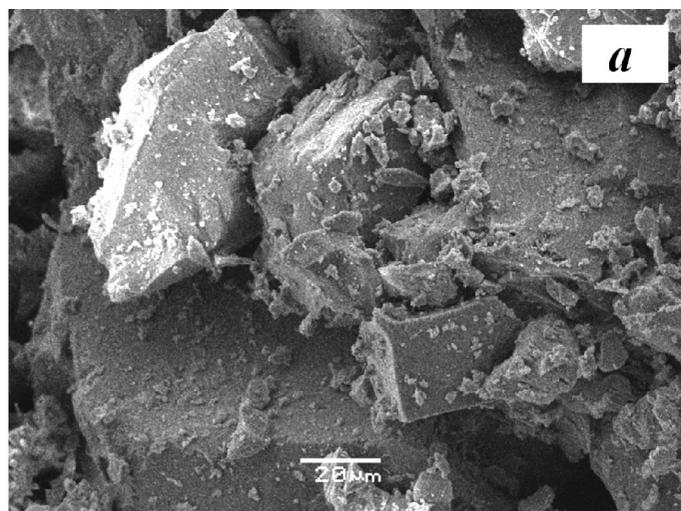


Рис. 2. Электронные микрофотографии пепловых частиц: *a* — образец № 2, возраст около 35 лет; *б* — образец № 3, возраст около 1500 лет

Пепловый материал имеет возраст около 35 лет (обр. № 2), представляет собой смесь обломков первичного вулканического стекла и минералов; ребра зерен преимущественно острые, слабо припорошенные пылью, поверхность частиц не затронута дезинтеграцией (рис. 2, *a*); на фото аншлифа (рис. 3, *a*) видны обломки пористого стекла с отдельными обломками минералов.

Пепел с возрастом около 1500 лет (обр. № 3, рис. 3, *б*) — зерна несут следы начальных стадий преобразования, выражающегося в физической дезинтеграции материала; на фото аншлифа (рис. 3, *б*) видны следы вторичных изменений, развивающихся по поверхности первичного стекла.

На фото аншлифа пеплового материала (рис. 3, *в*) с возрастом около 9000 лет (обр. № 8) видны результаты существенных вторичных изменений исходного вещества пепла.

Результаты исследования и их обсуждение. По результатам химического анализа (табл. 2) исследованные нами первичные вулканические стекла

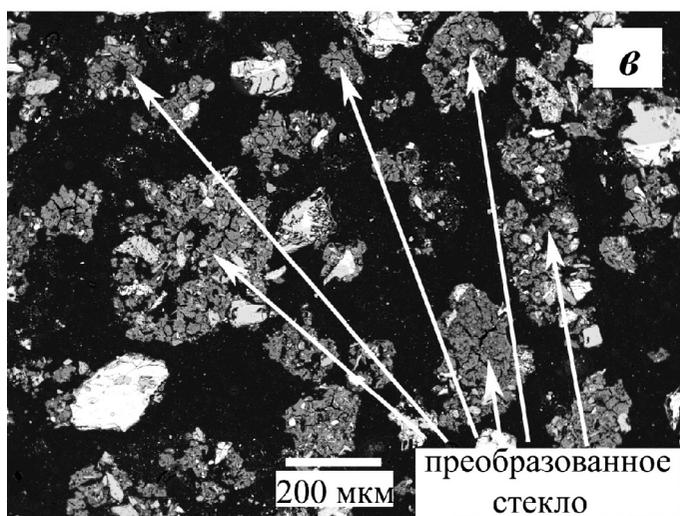


Рис. 3. Электронные микрофотографии аншлифов вулканических пеплов: *a* — образец № 2, возраст около 35 лет; *б* — образец № 3, возраст около 1500 лет; *в* — образец № 8, возраст около 9000 лет; *Gl* — вулканическое стекло

отнесены к двум типам: андезитовому ($\text{SiO}_2 < 65\%$) и риолитовому ($\text{SiO}_2 > 65\%$).

Полученные спектры ИК-поглощения (рис. 4, а) позволили диагностировать состав образца № 2 как преимущественно силикатное аморфное вещество («безводный опал»), а образцов № 5, 6, 7 (рис. 4, б, в) — как опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), т.е. силикатное водосодержащее стекло с различным количеством входящей воды в молекулярной форме. Образец № 1 (рис. 4, г) определен как преимущественно алюмосиликатное стекло («безводный аллофан»), а образцы № 3, 4, 8 (рис. 4, д, е, ж) — как аллофан ($m\text{SiO}_2 \cdot k\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) — водосодержащее алюмосиликатное вещество переменного состава с разным количеством воды в молекулярной форме [Peng Wenshi, 1982]. Наличие воды в форме H_2O определяли по присутствию в спектрах ИК-поглощения полосы с частотой около 1630 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям (колебаниям с изменением угла) молекулы H_2O , и по одновременному наличию в спектрах широкой полосы поглощения в области $3100\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$, принадлежащей валентным колебаниям связей O—H . В спектрах ИК-поглощения исследованных образцов для каждого типа стекла отмечено повышение содержания воды по мере увеличения возраста вмещающих пеплов. Спектры поглощения также показали присутствие в исследуемых веществах незначительного количества примесей кристаллических фаз, диагностика которых оказалась затруднительной из-за их малого количества.

На термограммах всех образцов (за исключением обр. № 1) отмечена потеря адсорбционной (низкой) воды в интервале от комнатной температуры до $110 \text{ }^\circ\text{C}$, а также зарегистрированы эндотермические эффекты в интервале $110\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$, соответствующие потере веществом пеплов кристаллизационной (высокой) воды (табл. 3). Результаты термического анализа показали прямую зависимость между величиной общей потери массы (W_{term}) исследованными образцами и их возрастом. Также обнаружена зависимость общего количества воды от химического состава стекла, входящего в пепел. Стекла андезитового состава (алюмосиликатные) содержали воды почти в 2 раза больше, чем стекла риолитового состава близкого возраста (рис. 5, а). Аналогичная зависимость от возраста пеплов зарегистрирована и для количества гироскопической (адсорбционной) воды W_g , определенной в независимом эксперименте по высушиванию образцов (рис. 5, б). Для пеплов, содержащих опал, количество воды заметно меньше, чем для пеплов с аллофаном, что свидетельствует о более высокой скорости преобразования последних.

Для образцов № 6 и 7, имеющих одинаковый возраст и содержащих опал, зарегистрировано разное количество воды, что объясняется, по-видимому, степенью преобразования вещества, связанной со скоростью процессов выветривания. Для образца № 7 (пепел, отобранный на высоте 290 м), процесс

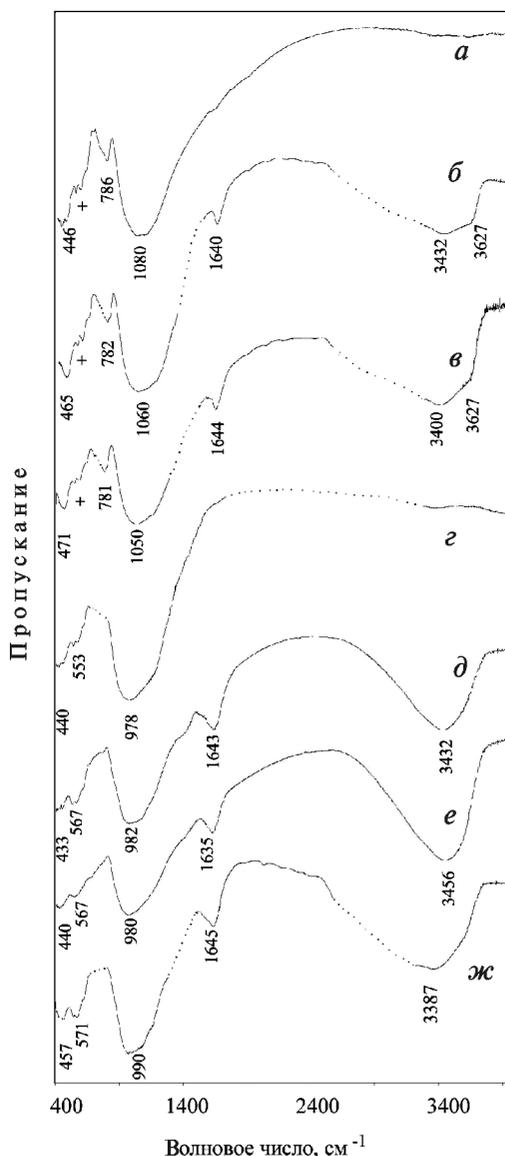


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения вулканических пеплов Камчатки: а — образец № 2 — аморфное силикатное вещество («безводный опал») с возрастом 35 лет (в таблетке с KBr); б — образец № 5 — опал с возрастом ~ 2500 лет (в суспензии с вазелиновым маслом); в — образец № 7 — опал с возрастом ~ 7000 лет (в суспензии с вазелиновым маслом); г — образец № 1 — аморфное алюмосиликатное вещество («безводный аллофан») с возрастом 35 лет (в суспензии с вазелиновым маслом); д — образец № 3 — аллофан с возрастом ~ 1500 лет (в таблетке с KBr); е — образец № 4 — аллофан с возрастом ~ 2000 лет (в таблетке с KBr); ж — образец № 8 — аллофан с возрастом ~ 9000 лет (в суспензии с вазелиновым маслом). Точками на рисунке отмечены области спектра, где удалены интенсивные полосы поглощения масла; крестиками отмечены полосы поглощения примесей, которые не поддаются диагностике

выветривания исходного вещества, протекавший при более высоких значениях температуры, продвинулся значительно дальше, о чем свидетельствует большее количество вошедшей в вещество воды. Скорость выветривания при более низкой температуре на высоте 695 м ниже, следовательно, и степень преобразования исходного вещества меньше, что отражено в количестве воды, содержащейся в образце № 6.

Таблица 3

Результаты исследования воды в пеплах разного возраста и состава

Номер образца	W_{term} , %	Возраст, лет	Высота, м	Состав стекла	W_g , %	W_w , %
1	0	35	1330	Алюмосиликатное вещество («аллофан безводный»)	0	0
3	3,8	1500	1630	Аллофан	1,24	2
4	6,2	2000	1630	То же	4,3	10
8	16,8	8500–9000	290	-“-	7,3	10
2	0,6	35	1000	Опал	0	0
5	3,1	2500	746	То же	1	1,1
6	4,4	7000	695	-“-	1,32	2
7	6,7	7000	290	-“-	2,52	3

Примечание. W_{term} — количество воды, масс. %; W_g , W_w — гигроскопическая влажность и влажность за счет незамерзшей воды (по отношению к массе сухого грунта), % соответственно.

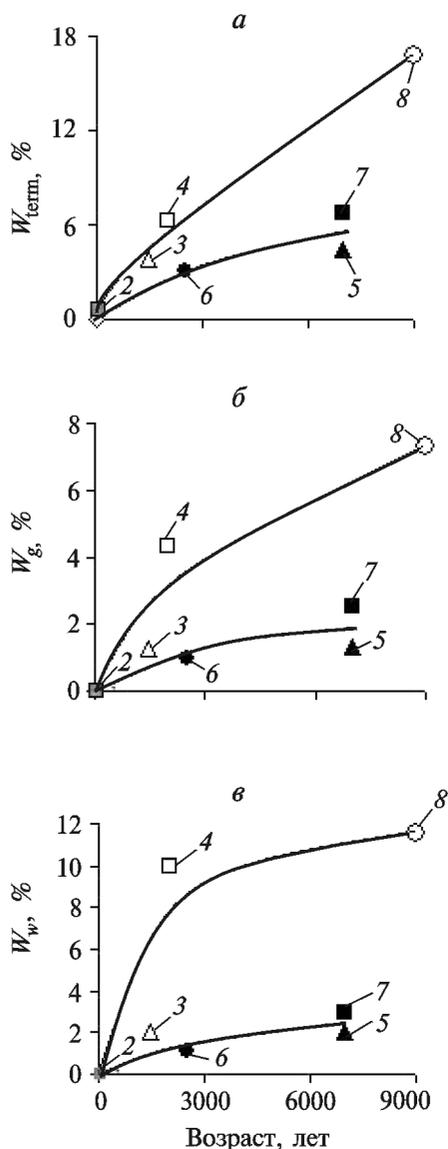


Рис. 5. Зависимость содержания общего количества воды (W_{term} , %), гигроскопической влажности (W_g , %) и содержания незамерзшей воды (W_w , %) от возраста; цифры под графиками соответствуют номерам образцов

Экспериментальные данные по содержанию незамерзшей воды (W_w) в зависимости от возраста образца представлены в табл. 3 и на рис. 5, в. Установлено, что содержание незамерзшей воды зависит от возраста пеплов и типа вулканического стекла: для пеплов с андезитовым стеклом содержание незамерзшей воды увеличивается быстрее и в большем объеме, для пеплов с риолитовым стеклом скорость процесса и количество незамерзшей воды меньше. Увеличение содержания незамерзшей воды протекает аналогично накоплению гигроскопической воды и общему количеству воды в образце.

Определение зависимости содержания незамерзшей воды от температуры вулканических пеплов проводили в диапазоне температуры от 0 до -15 °C (рис. 6). Как видно на этом рисунке, содержание незамерзшей воды при температуре ниже -3 °C изменяется незначительно для стекол как андезитового, так и риолитового состава. Однако количество незамерзшей воды (W_w) в вулканических пеплах с

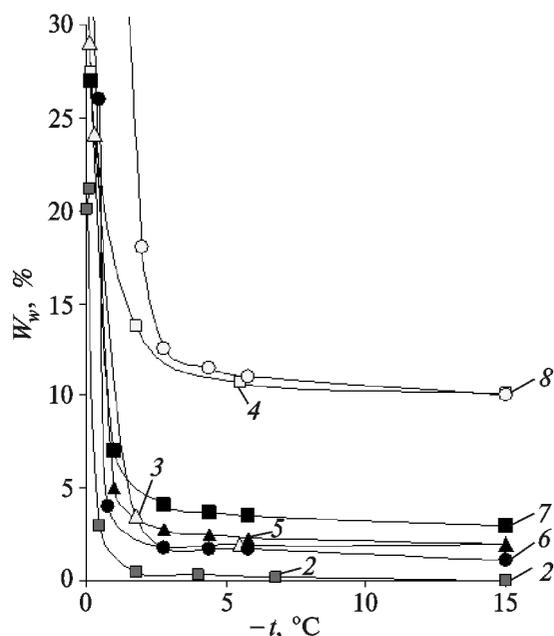


Рис. 6. Зависимость содержания незамерзшей воды (W_w , %) от температуры (t , °C) для мерзлых вулканических пеплов; цифры под графиками соответствуют номерам образцов

аллофанами больше (образцы № 4, 8). В пеплах с опалами незамерзшей воды значительно меньше, причем в вулканическом пепле, возраст которого около 35 лет (образец № 2), практически нет незамерзшей воды. Исключение составляет образец № 3 — пепел с аллофаном, который демонстрирует поведение, характерное для пеплов с опалом. Объяснение этому факту пока не найдено и требует дополнительных исследований. Однако можно предположить, что накопление в образце № 3 меньшего количества незамерзшей воды, чем отмечено для образцов пепла № 4 и 8, связано с различиями в катионном составе пепла.

Заключение. По результатам проведенных исследований можно заключить, что, во-первых, в вулканических пеплах Камчатки впервые выявлено наличие незамерзшей воды при отрицательной

температуре; во-вторых, количество воды разных категорий в исследованных пеплах Камчатки напрямую связано с возрастом изверженных пеплов; в-третьих, увеличение количества воды всех категорий в преобразованном веществе происходит при выветривании вулканического стекла — основного вещества вулканических пеплов; в-четвертых, процесс выветривания вулканических андезитовых стекол начинается раньше, чем риолитовых, при этом происходит вхождение большего количества молекулярной воды разных категорий; и наконец, катионный состав вулканических стекол может влиять на количество незамерзшей воды.

Авторы благодарны А.Я. Муравьеву за помощь и поддержку во время полевых работ и В.В. Пономаревой за консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ГОСТ 25100-95. Грунты. Классификация. М.: Изд-во стандартов, 1996.

ГОСТ 12536-79. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Изд-во стандартов, 1979.

ГОСТ 5180-84. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Изд-во стандартов, 1984.

Гущенко И.И. Пеплы Северной Камчатки и условия их образования. М.: Наука, 1965.

Карпачевский Л.О., Алябина И.О., Захарихина Л.В. и др. Почвы Камчатки. М.: ГЕОС, 2009.

Кузнецова Е.П., Мотенко Р.Г., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В. ИК-спектроскопия и термическое исследование вулканических пеплов разного возраста: Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии // Вестн. Отделения наук о Земле РАН. 2009. № 1 (27). С. 83.

Маркин Б.П. Просадки в пепловых толщах Камчатки // Инж. геология. 1980. № 1. С. 61–75.

Мотенко Р.Г., Тихонова (Кузнецова) Е.П. Теплопроводность и фазовый состав влаги мерзлых вулканических шлаков и пеплов // Актуальные проблемы механики, прочности и теплопроводности при низких температурах (ТМЗГ-2006): Мат-лы X науч.-техн. конф. / Под ред. В.В. Улитина. СПб.: С-ПбГУН и ПТ, 2006. С. 68–74.

Мотенко Р.Г., Тихонова (Кузнецова) Е.П., Ладыгин В.М., Фролова Ю.В. Фазовый состав влаги мерзлых вулканических пеплов и шлаков // Проблемы инженерного мерзлотоведения: Материалы VII Международного симпозиума в г. Чите. Якутск, 2007. С. 135–138.

Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.

Пономарева В.В. Тefра шлаковых конусов Толбачинского дола (Ключевская группа вулканов, Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1982. № 2. С. 62–72.

Теплофизические свойства горных пород / Под ред. Э.Д. Ершова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984.

Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.

Фазовый состав влаги в мерзлых породах / Под ред. Э.Д. Ершова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979.

Gerard M., Stoops G. Allophane and palagonite — similar neoformation at low temperature // EGU Lett. N 09053. 2005.

Kuznetsova E.P., Motenko R.G., Vigasina L.V., Melchakova L.V. Allophane and palagonite as the product of volcanic glass alteration of different ages // Clays, clay minerals and layered materials. M., 2009. P. 128.

Motenko R.G., Kuznetsova E.P. Formation of phase composition of water in the frozen volcanic ashes (Kluchevskaya volcano group, Kamchatka) // Proceed. of the eighth international symposium on permafrost engineering. China, 2009. P. 518–521.

Motenko R.G., Tikhonova (Kuznetsova) E.P., Abramov A.A. Experimental study of thermal properties for frozen pyroclastic volcanic deposits (Kamchatka, Kluchevskaya volcano group) // Proceed. of the 9th international conference of permafrost / Ed. by D. Kane, K. Hinkel. Alaska, Fairbanks, 2008. P. 1251–1254.

Neall V.E. Volcanic soils // Land use, land cover and soils science / Ed. by H. Willy. Verheye. 2009. Vol. VII (www.eoloss.net).

Peng Wenshi. IR-spectra of minerals. Beijing: Science, 1982.