

551.21
Т782

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ТРУДЫ ЛАБОРАТОРИИ ВУЛКАНОЛОГИИ

Выпуск 16

С. И. НАБОКО

**ВУЛКАНИЧЕСКИЕ
ЭКСТАЛИАЦИИ
И ПРОДУКТЫ ИХ РЕАКЦИЙ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК С С С Р

МОСКВА - 1959

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ЛАБОРАТОРИИ ВУЛКАНОЛОГИИ

Выпуск 16

С. И. НАБОКО

**ВУЛКАНИЧЕСКИЕ
ЭКСТАЛЯЦИИ
И ПРОДУКТЫ ИХ РЕАКЦИЙ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1959

Библиотека института
вулканологии
АН СССР

Ответственный редактор
В.И. ВЛОДАВЕЦ

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдения над проявлениями современного вулканизма всегда оказывали огромное влияние на формирование представлений о магматических процессах и генезисе рудных месторождений. Такие ученые, как Дей, Шеперд, Аллен, Феннер, Цисс исследовали вулканы Килауэа, Лассен-Пик, Катмаи и другие и, находясь под огромным впечатлением, произведенным на них вулканическими явлениями, развивающимися на поверхности Земли, посчитали возможным провести некоторые аналогии между вулканическими и глубинными процессами.

А. Г. Бетехтин так оценивает значение наблюдений над современным вулканизмом: «Современные представления о составе, физическом состоянии и химических свойствах гидротермальных растворов, в которых осуществляется перенос и отложения соединений тяжелых металлов, основываются прежде всего на данных изучения наблюдаемых в природе явлений:

1. эксгаляций и снята иных с ними минеральных образований в районах проявления вулканической деятельности и
2. продуктов отложения некоторых горячих минеральных источников, состав которых позволяет допускать генетическую связь их с магматическими процессами» (Бетехтин, 1953, стр. 122).

Хотя, как говорит А. Г. Бетехтин, эти природные явления в настоящее время наблюдаются лишь в немногих местах земного шара и доставляют материал далеко не в том объеме, какой был бы необходим, все же они имеют важное значение в качестве отправных пунктов при исследовании вопроса о генезисе гидротермальных месторождений.

Камчатка и Курильские острова представляют собой исключительно благоприятный район для наблюдений над современной газовой и гидротермальной деятельностью вулканов.

На Камчатке насчитывается свыше ста пятидесяти потухших вулканов и двадцать восемь действующих — извергающихся и находящихся в сольфатарном состоянии, две группы гейзеров и более ста групп термальных источников.

Нам в последние годы удалось наблюдать извержения Ключевского вулкана с излиянием базальтов и Шивелуча с формированием андезитового купола и проследить весь ход остывания лавовых масс с отделением летучих из них с момента расплавленного состояния до полного затвердевания породы. На примерах сольфатар и мофет Шивелуча, гидросольфатар вулканов Кошелева, Кихпиньча на Камчатке, Менделеева и Головина на острове Кунашир Курильских островов, гейзеров Долины гейзеров и Паужетского района и ряда термальных источников Камчатки мы изучили поствулканические процессы во всем многообразии их проявлений. Основное внимание мы уделяли составу вулканических эксгаля-

ций и взаимодействию их с горными породами, водами и атмосферой. Изучение эксгаляций в зонах активного вулканизма дает возможность с некоторой долей вероятности судить о составе летучих в магме, фракционном выделении их, о степени и последовательности выноса из лавы газовыми и жидкими растворами труднолетучих компонентов, в частности рудных, и о других вопросах.

В первой части работы мы даем описание процессов отделения летучих во время появления лавы на поверхности и при дальнейшем ее остывании как на поверхности, так и в глубине, характеризуя условия, режим и состав их.

Первая часть работы заканчивается классификацией поствулканических процессов. Во второй ее части освещены вопросы о составе и генезисе газов, минералов возгонов и выцветов, вод термальных источников зон активного вулканизма и осадков из вод, пород, перерожденных под действием газов и вод, и, наконец, поведении отдельных элементов как легко, так и труднолетучих во всем поствулканическом процессе.

В заключение мы пытаемся оценить значение газового переноса металлов, определить характер появляющихся жидких растворов, оценить значение переноса металлов ими и показать своеобразие формирования минерального состава современных «гидротерм». При этом мы ограничивали себя кругом вопросов, связанных с проявлением вулканизма на поверхности земли в условиях атмосферного давления и высокого парциального давления кислорода, четко себе представляя, что это только часть давно начавшегося глубинного процесса, протекающего в совершенно особой термодинамической обстановке. При быстром проникновении магмы на поверхность создаются условия совмещения высоких температур лавы с низкими температурами и давлением и в этих условиях сразу же происходит свободное отделение летучих из лавы и быстрое ее остывание. Это отличает вулканизм от магматизма, когда в процессе кристаллизации магмы остаточный расплав обогащается летучими и рудными компонентами.

Учитывая, что наблюдения над проявлениями поверхностного вулканизма оказывают большое влияние на формирование представлений о генезисе рудных месторождений, мы считаем, что изложение фактического материала является основной нашей задачей.

При использовании данных наблюдений над активным вулканизмом, развивающимся на поверхности Земли, и выявленных при этом закономерностей для объяснения глубинного магматизма и, в частности, генезиса гидротермальных месторождений, необходимо всегда учитывать своеобразие термодинамических условий, в которых протекают эти процессы, особенно различие во внешнем давлении, решающим образом влияющее на поведение легколетучих компонентов.

В повседневной работе автор пользовался советами В. И. Влодавца, А. А. Меняйлова, Б. И. Пийпа, помощью химиков Л. А. Башариной, Н. Н. Постниковой, В. Г. Сильниченко, Н. Н. Шавровой и сотрудников Лабораторий спектрального анализа и экспериментальной петрографии Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. Всем указанным лицам автор приносит благодарность. Особенно обязан автор ныне покойному академику А. Н. Заварицкому за направление работы и критические замечания.

Часть первая

ОПИСАНИЕ
ПОСТВУЛКАНИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ



Глава I

ЭКСТАЛЯЦИИ, СВЯЗАННЫЕ С ИЗВЕРЖЕНИЯМИ ВУЛКАНОВ И ОСТЫВАНИЕМ ЛАВЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ

Во время извержения вулканов в связи с подъемом магмы и появлением ее на поверхности происходит выделение больших масс летучих, изучение которых затрудняется в связи с происходящими при этом взрывами. До сих пор не разработана методика взятия проб газов во время пароксизмов вулканов. Если лава и продукты эксплозии остаются в районе вулкана после ослабления и прекращения извержения и становятся доступными для изучения, то летучие компоненты теряются в атмосфере, и мы полностью не можем восстановить их состав, а тем более количество. Поэтому до сих пор мы не можем сказать, что знаем состав магмы. Изучению обычно подвергаются эксталяции, выделяющиеся из кратера во время затишья вулкана или из лавовых масс, доставленных извержением на поверхность. Безусловно, это только часть летучих магмы. На Камчатке более детально эксталяции изучались на вулканах Ключевском и Шивелуче во время их извержений, происходивших в последнее двадцатилетие, и, частично, на вулканах Авача и Толбачик. Приведенное ниже описание дано по данным наблюдений автора, проведенных в 1936—1938 гг. и 1946—1948 гг., а также других сотрудников Камчатской вулканологической станции АН СССР.

ЭКСТАЛЯЦИИ КЛЮЧЕВСКОГО ВУЛКАНА

Ключевская сопка, по сравнению с другими вулканами Камчатки, изучалась более систематически.

К кратеру ее периодически совершались восхождения, а с 1935 г., после того как у ее подножия была организована Вулканологическая станция АН СССР, наблюдения за деятельностью, сбор и изучение продуктов извержения вулкана стали носить характер непрерывных исследований.

Ключевская сопка в последнее двадцатилетие непрерывных наблюдений за ней периодически извергается через главный вершинный кратер и побочные кратеры, образующиеся на его склонах. По оценке Пийпа (1956), эруптивная деятельность главного кратера Ключевской сопки, складывающаяся из параксизмальных и чередующихся с ними более частых и слабых межпараксизмальных извержений, близко напоминает деятельность Везувия.

Прорыв побочных кратеров на склонах Ключевского вулкана иногда следует за извержением вершинного кратера, иногда происходит само-

стоятельно. В 1932 г. без связи с деятельностью вершинного кратера, в течение года у подошвы вулкана, на высоте около 600 м, образовались три побочных кратера: Киргурич, Туйла и Биокось, из которых после сильных эксплозий излились потоки базальтовой лавы. Начавшееся в 1937 г. эксплозивно-эффузивное извержение через вершинный кратер через год закончилось прорывом на восточном склоне ряда кратеров, расположенных по радиусу на высоте от 900 до 1600 м. Из нижних трех кратеров излились потоки базальта и андезито-базальта и около них образовались шлаковые конусы. Верхние кратеры были эксплозивные, с воронками взрыва в них. Самый нижний кратер (Билюкай) извергался в продолжение года. В 1945 г. новое извержение Ключевской сопки было более сильным (по Пийпу, параксизмальным), но более кратковременным. Начавшись через вершинный кратер, оно закончилось прорывом (Юбилейным) побочных кратеров. На восточном склоне, по образующей конуса на высоте от 1000 до 1600 м образовался ряд кратеров. Из самого нижнего излился поток андезито-базальта, верхние пять оказались эксплозивными, с воронками взрыва в них. Извержение самого нижнего кратера продолжалось четыре месяца. Год спустя после Юбилейного прорыва вблизи него, на высоте последнего эксплозивного кратера (1600 м), образовался еще один кратер (Апахончич), изливший длинный поток андезито-базальта; Извержение Апахончича продолжалось всего полтора месяца. В 1951 г. на восточном склоне Ключевского вулкана на высоте 950 м прорвался кратер имени Былинкиной, изливший лавовый поток длиной в 4 км, а в 1953 г. еще один — имени Белянкина. Во время извержения и продолжительное время после извержения как в кратерах, так и на образовавшихся шлаковых конусах и лавовых потоках действовали фумаролы и около них образовывались возгоны.

Результаты наблюдений за Ключевским вулканом печатались в многочисленных статьях в Бюллетенях Камчатской вулканологической станции АН СССР (№1—27): полный цикл извержения 1937—1938 гг. описан А. А. Меняйловым (1947), 1945 г.— Б. И. Пийпом (1956), образование и извержение побочных кратеров группы Туйла описано В. С. Кулаковым (1934), группы Билюкай — С. И. Набоко (1947), Юбилейного прорыва — Б. И. Пийпом (1956), Апахончича — С. И. Набоко (1949), кратеров Былинкиной и Белянкина — Б. И. Пийпом (1954). Одновременно с изучением динамики и механизма извержений В. И. Влодавцем Б. И. Пийпом, И. З. Ивановым, А. А. Меняйловым, С. И. Набоко, Л. А. Башариной, Г. С. Горшковым, А. А. Былинкиной систематически обследовались фумаролы. Всестороннее описание Ключевского вулкана, с точки зрения его геологического строения, структуры, состава и извержений в прошлом и настоящем, с обобщением всего накопленного материала дано в двух монографиях — В. И. Влодавца (1940) и Б. И. Пийпа (1956). Во всех перечисленных работах уделено внимание также составу и генезису фумарол.

Автору в течение нескольких лет работы на Камчатке (1936—1947 гг.) удалось наблюдать извержение Ключевского вулкана и совершить восхождение к его кратеру, видеть извержения побочных кратеров, прорвавшихся в 1938 и 1946 гг., и систематически изучить фумарольную деятельность на кратерах прорыва 1932, 1938, 1945 и 1946 гг. Ниже приводятся данные, относящиеся в основном к проявлению и составу эксгалций.

Эксгалции вершинного кратера Ключевского вулкана. Несмотря на то, что было несколько удачных восхождений к кратеру Ключевского вулкана, только отдельные наблюдения дали некоторое представление о составе газообразных выделений и возгонов.

Из описания первого восхождения на Ключевской вулкан в 1788 г. Даниеля Гаусса (De Huhn, 1809) нам известно, что, достигнув кратера, он видел несколько значительных отверстий, откуда выходили пары и «огонь». «Вредные пары, — пишет Гаусс, — направлялись в мою сторону, испуская сильный сернистый запах». По данным Гаусса, у подножия горы в то время находили серу в различных смесях. Она осаждалась из паров на снег. Гаусс также указывал, что, когда дул ветер, гора покрывалась белым плотным покровом, образованным из паров. «В этот период времени, — пишет Гаусс, — неблагоприятно было приближаться к горе, даже к подножию, из-за обилия сернистых паров». Эти краткие данные говорят о том, что в 1788 г. концентрация сернистых газов в парах, выделяющихся из кратера Ключевского вулкана, была весьма высокой.

Из описания Г. К. Семенова (1933) мы узнаем, что в 1931 г. около кратера был скалистый выступ, на котором располагалось до тридцати небольших фумарол. Поверхность скал у фумарол была покрыта тонким налетом серы.

Из следующего восхождения 7 июня 1935 г. Н. Водопьянова и Бирюкова мы узнаем, что фумаролы были расположены в большинстве случаев по стенкам кратера. Их было больше в северной части и только незначительное количество их находилось на дне кратера. Стенки кратера около фумарол были покрыты большим количеством возгонов белого, желтого и зеленого цветов. К сожалению, ни одного образца более подробно не описывалось.

Через месяц в этом же 1935 г. было совершено еще восхождение группой пограничников, среди которых был геолог В. С. Кулаков (1935). Кратер находился в фумарольном состоянии, и участникам восхождения удалось совершить спуск в кратер. Из описания Кулакова следует, что «кратер ласкал взгляд разноцветной окраской возгонов. Стенки кратера были покрыты возгонами белого и желтого цветов». Температура внутри кратера была 2°, а на отдельных площадках она достигала 90°. Газ, выделяющийся из трещины в кратере, внизу был густо серый, выше принимал бледный молочно-белый оттенок. В воздухе чувствовался запах сернистого газа.

В августе же было совершено третье в этом году восхождение, в котором принимал участие химик А. Н. Троицкий (1937). По его данным, на дне кратера, представляющем собой чашу глубиной в 50 м и диаметром с севера на юг 250—300 м, фумаролы располагались по краям в виде полукруга вдоль стенок кратера. Воздух был насыщен сернистым газом и хлористым водородом.

Следующие восхождения проводились научными сотрудниками Камчатской вулканологической станции. На высоте около 2850 м был построен домик, который стал промежуточной базой для подъемов на вершину вулкана. В 1936 г. было совершено два восхождения. 18 августа на кратер поднялась группа В. И. Влодавца, среди участников был химик И. З. Иванов. На высоте 3200 м участники восхождения почувствовали запах газа. Спуститься в кратер им не удалось.

Главной и преобладающей частью в газообразных выделениях из кратера, по Влодавцу, являлись пары воды. Находясь у кратера около часа в атмосфере выделяющихся газов, участники восхождения не чувствовали особых болезненных явлений. На краю кратера были собраны ампулы газа, но, к сожалению, они погибли. По запаху Влодавец различал в фумаролах присутствие хлористого водорода, сернистого газа и временами сероводорода. В промывных водах вулканического песка Н. Н. Шавровой определены (вес. %): HCl — 0,09, SO_2 — 0,43.

Как мы видим, сернистого ангидрита в пять раз больше, чем хлори-

стого водорода, однако это не дает истинного отношения их в вулканическом газе.

Через два дня было совершено второе в этом году восхождение группы А. А. Меняйлова, в котором участвовал и автор.

Из трещины на самом краю кратера в вакуумную ампулу была взята проба газа. Хотя выделяющийся из трещины густой белый газ имел сильный запах сероводорода, в ампуле кислых газов не оказалось (21,26 кислорода, 0,45 водорода и 78,29% азота). Обращает на себя внимание повышенное количество водорода. В кратере из-за густого белого пара fumarol и возгонов увидеть не удалось.

В 1937 г. во время извержения вулкана к его кратеру было совершено восхождение А. А. Меняйловым. Оно было наиболее удачным, поскольку удалось наблюдать строение кратера, извержение его и вместе с другими продуктами извержения собрать пробы газов и возгонов.

Поднявшись на кромку кратера, А. А. Меняйлов (1938) два часа наблюдал извержение. Со дна кратера возвышались два шлаковых бугра.

Крупные бомбы объемом до 2 м³ взлетали вверх. Несколько западнее находилась бокка, из которой периодически происходили выбросы черного «дыма». Из трещины широтного направления интенсивно выделялся газ.

На дне кратера А. А. Меняйлов видел два пятна оранжевых возгонов, напоминавших возгоны на Билукае, в которых присутствовало хлорное железо. Достать эти возгоны не удалось. Из кратера по верхней части северного склона вершины конуса спускался короткий лавовый поток, излившийся в мае 1937 г., т. е. за два месяца до восхождения к кратеру. Поток андезито-базальта имел грубоглыбовую поверхность, был горячим.

В пробе газа определены (объемн. %): HCl — 0,45; H₂S — 0,5; CO₂ — 5,60; CO — 0,36; H₂ — 0,36; O₂ — 19,52; N₂ — 73,21; Ne + Kr + Xe — 1,14; Ne + He — 0,37 (аналитик И. З. Иванов).

На поверхности глыб и под ними находился тонкий налет возгонов, в которых И. З. Иванов определил хлор-ион и сульфат-ион, ионы железа, магния и кальция.

Судя по анализам, в fumarольных газах сероводород и хлористый водород присутствовали в одинаковых количествах, значительно больше было углекислого газа, присутствовали окись углерода и водород. В возгонах сульфаты и галогениды играли одинаковую роль. Надо иметь в виду, что и газ и возгоны были взяты из лавового потока, излившегося из вершинного кратера за два месяца до восхождения. Данными о составе газа, выделяющегося из кратера во время извержения, мы не располагаем.

Восхождение в 1945 г. Б. И. Пийпа не прибавило данных об эксгалляции вершинного кратера.

В августе 1948 г. на кратер поднялся топограф Карягин. На внешнем склоне кромки кратера через шлак и песок просачивался газ и на поверхности термальных площадок образовывались выцветы. Температура песка не превышала 92°. На песке и мелких обломочках лавы были найдены корочки гипса и пленки растворимых сульфатов белого и оранжевого цветов. В водной вытяжке одного из выцветов нами определены (вес, %): Al₂O₃ — 6,20; FeO — 1,90; CaO — 0,51; MgO — 0,98; SO₃ — 24,31; H₂O — 20,92; H₂O⁺ — 10,11; нерастворимый остаток составлял 32,23%, количество натрия и калия не превышало 1,5%. Судя по химическим и оптическим данным, в выцветах преобладал галотрихит — тонковолокнистый, слабодвупреломляющий минерал, с косым погасанием и N = 1,481. В корочках определен гипс. При взятии пробы газа в ампулах сконденсировалась вода и на ее поверхности образовывалась пленка самородной серы. В пробе определен только углекислый газ и воздух.

При подъеме на Ключевской вулкан и спуске в кратер 29 июля 1951 г. А. А. Былинкиной впервые собран большой материал, но в связи с тем, что восхождение закончилось трагической гибелью А. А. Былинкиной, материал в должной мере не обработан.

А. А. Былинкина (Былинкина, Горшков, Огородов, 1954) подошла к восточному-северо-восточному краю кратера. Восточная часть стенки кратера имела вид обрывающихся вниз скал; из многочисленных расщелин с шипением выделялись газы, кругом были пятна возгонов желтого и зеленого цветов. В восточной-северо-восточной части кратера выходила группа слабых фумарол с температурой 60°. Слабые струи пара поднимались также в южной и юго-восточной частях кромки кратера. Большая часть дна кратера была покрыта снегом. Многие струйки фумарольных газов поднимались из разных частей кратерного дна. В двух местах были мощные фумаролы: первая из них находилась на вершине небольшого холма, расположенного в северо-западной части кратера; температура здесь была 287°; вторая — на вершине шлакового холма, примыкающего к восточной части кратера. Газы выходили с большой силой, с шумом и свистом. Температура на северном краю фумарольного поля была 316°. В южной части кратера находилось пологое блюдцеобразное понижение. В юго-восточной части блюдца выдавался холм с высокотемпературными фумаролами. Дно понижения являлось наиболее низкой частью кратера. В центре выступала груда холодных камней, обильно инкрустированных возгонами (корка 10—20 см мощности). Предполагается, что это главное жерло.

Газы этого района, судя по запаху и обильному образованию сульфатов, относятся к сернистым.

Выделяющиеся из трещин в кратере газы, по мнению большинства участников восхождения, были сернистыми (SO_2 и H_2S). Однако химик А. Н. Троицкий в 1935 г. и В. И. Влодавец, с которым был химик И. З. Иванов, в 1936 г. указывали также на хлористый водород. Можно считать, что в 1935 и 1936 гг. в эксгаляциях из вершинного кратера Ключевского вулкана присутствовали углекислый газ, сернистый газ, сероводород и хлористый водород.

Водная вытяжка из песка, взятого на кромке кратера, подтверждает, что в выделявшемся из кратера в 1936 г. газе присутствовал наравне с сернистым газом хлористый водород.

В 1948 г., спустя три года после очередного извержения, ни в кратере, ни в газе, ни в возгонах хлористый водород не обнаружен. Возможно, перед извержением и во время него появлялся хлористый водород, во время же длительного покоя присутствовали в основном сернистые соединения и окислы углерода.

Эксгаляции прорыва 1932 г. В 1932 г. на северо-восточном склоне Ключевского вулкана на высоте 500—600 м, в зоне древесной растительности, как указывалось выше, возникли три побочных кратера, названных Киргурич, Туйла и Биокось, изливших потоки базальтовой лавы. Вокруг пунктов извержения образовались шлаковые конусы.

Впервые были изучены характер извержения и продукты деятельности побочных кратеров (Новограбленов, 1933 и Кулаков, 1934). Впоследствии в продолжение двадцати лет на них проводились периодические наблюдения за температурным режимом фумарол, газовым составом их и образованием возгонов.

К и р г у р и ч прорвался 25 января 1932 г. и извергался четыре месяца. Лава базальтового состава покрыла площадь в 1,65 км² мощностью 12 м. В первые две недели происходили только эксплозии, сопровождаю-

щиеся выделением огромного количества газа. Излияние лавы началось только 12 февраля и сопровождалось взрывами.

Впервые на Киргурич попал В.С. Кулаков спустя полгода после его прорыва. К этому времени извержение прекратилось. Все выходы фумарол были приурочены к краевой части потока и располагались в виде разобнесенных фумарольных площадок. Выделяющийся сероватый дым, по Кулакову, являлся в основном хлористым аммонием, однако был запах и соляной кислоты. Поверхность глыб была покрыта различного цвета возгонами, среди которых преобладали хлориды аммония, железа, алюминия и кальция. Из трещины на левом берегу р. Крутенькой, выше лавового потока, в шлаковых буграх в притыке с лавой шлаки были сцементированы нашатырем. На обращенных вниз поверхностях глыб шлаков была обнаружена сера как в игольчатых, так и в натечных формах.

В 1934—1935 гг. (Дитерихс, Кулаков, Святловский, 1948) фумаролы Киргурича были менее интенсивны, чем фумаролы Туйлы и Биокосья, поскольку он образовался раньше и его лава успела остыть. В связи с хорошей растворимостью большинства возгонов исчезли и следы деятельности фумарол.

Наиболее интенсивными были фумаролы западного подножия конуса Киргурича. Северная группа фумарол располагалась на лавовом потоке, обильно засыпанном вулканическим песком. Струи белого дыма поднимались из-за торчащих глыб лавы, на поверхности которых оседали возгоны. Температура фумарол колебалась в пределах 125—205°. В этих условиях в глубине отверстия оседал нашатырь, у выхода — сера. Среди отложенных возгонов около большинства фумарол преобладал нашатырь.

Южная группа фумарол в ноябре 1934 г. имела более высокие температуры. Газы, нагретые до 408°, выходили из неглубокой V-образной трещины. Лапилли здесь были сцементированы белыми возгонами сульфатов трех- и двухвалентного железа, алюминия, кальция, магния, щелочей.

Среди возгонов наиболее распространенным оказался белый пластинчатый и плотный минерал с положительным оптическим знаком и преломлением около 1,58,— возможно, это был алунит. В ноябре 1934 г. температура фумаролы была 408°, 8 марта 1935 г. упала до 365, а 30 мая 1935 г. до 352°. При этой температуре началось интенсивное осаждение нашатыря.

Старая фумарольная площадка была расположена немного южнее фумарол западного подножия конуса. Фумаролы этой группы интенсивно действовали в 1932 г. Из развала глыб тогда поднимались обильные выделения, состоящие из паров воды и летучих галоидных соединений. Вокруг фумарол кристаллизовались хлористые соединения железа, алюминия и кальция. Весной 1935 г. фумарола слабо парила. На стенках трещин в лаве были обнаружены гидроокислы железа. Температура в фумаролах была около 135°. Натечи минералов отчасти волокнистого строения, отчасти образующие плотный, мелкозернистый агрегат, содержали ионы K, Al, NH₄, Ca, Mg, Na, двух- и трехвалентного Fe, SO₄, Cl, PO₄ и F. Высказывалось предположение, что в основном возгон состоял из алунита и имел примесь нашатыря, галита, хлорного железа и гидроокиси железа.

Фумаролы южного осыпавшегося склона конуса были приурочены к меридиональной трещине. Вокруг фумарольных выходов встречался зеленоватый минерал, который, судя по качественному анализу, содержал Cu²⁺, Cl¹⁻, CO²⁻. Минерал имел агрегатное строение, но местами на нем были заметны признаки кристалличности в виде неясной штриховки. В результате микроскопического исследования были установлены отрицательный оптический знак минерала и сильная дисперсия оптических осей. Возгоны серы, встреченные в том же выходе, имели янтарно-желтый цвет и радиально-лучистое строение. Тонкие призматические кристаллы, по-

видимому, принадлежали моноклинной модификации серы. Температура фумарол в конце 1934 г. равнялась 78°, 8 марта 1935 г. 135°, 30 мая 1935 г. 115°. Вдоль южного края лавового поля были расположены бугры из развала глыб. На первом бугре выделялись газы с преобладанием в них паров воды и хлорных соединений. Шлаковая лава здесь была пропитана плотным нашатырем, окрашенным в желтый и оранжевый цвета. Окрашенный нашатырь находился немного поодаль от фумарольных выходов; вблизи же осаждался нашатырь белого цвета.

На втором бугре температура газов была выше 125°. Вокруг фумарольных отверстий осаждался нашатырь в виде мелких кристаллов. В некоторых местах встречались в большом количестве гидроокислы железа, образуя на поверхности лавовых глыб бурую корку.

С ноября 1934 г. по сентябрь 1935 г. фумаролы изучались А. Н. Троцким (1937). Температура фумарол на Киргуриче была 80—320°. Газ состоял из паров воды, хлористого водорода и углекислоты.

Сернистый газ отсутствовал, но обнаруженные в одном из возгонов сера и сернистый ангидрит указывают на присутствие сернистых газов хотя и в подчиненном количестве по отношению к хлористым. Из возгонов упоминается нашатырь и другой образец следующего качественного состава: Cl^{1-} , F^{1-} , следы SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^{1+} и Na^{1+} .

С конца 1935 г. за фумарольной деятельностью наблюдали В. И. Володавец и химик И. З. Иванов. Температура большинства фумарол в 1935 г. была около 350°. В фумароле с температурой 700—800° установлен возгон галита.

Систематические наблюдения производились за тремя фумаролами (Иванов, 1938). Первая фумарола была расположена на юго-западном склоне кратера. Температура фумаролы колебалась от 145 до 250°, причем наибольшая была в декабре 1936 г., а наименьшая в июне 1937 г. Вторая фумарола находилась у самого кратера, ее температура колебалась в пределах 165—375°. Третья фумарола располагалась на южной стороне лавового потока в восточном направлении от кратера. В выделяющемся газе определен CH_4 — 1%, $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$ — 0,902% и $\text{He} + \text{Ne}$ — 0,004%.

В 1936 г. газ из фумарол с температурой 210—375° имел следующий состав: H_2O — 17-28 мг/л, HCl — 0,002%, CO — 0,07%, H_2 — 1,72—2,19%, остальное составлял воздух. В возгонах качественно определены: NH_4^{1+} , Cl^{1-} , FeCl_3 , NaF , CaSO_4 , S. Содержание радона (Шаврова, 1937) в фумароле с температурой в 375° составляло 0,11 эман.

В 1937 г. температура фумарол снизилась до 140—250°, в составе газа обнаружены: H_2O до 30 мг/л, HCl до 0,045%, CO до 0,08%, H_2 до 0,74%. Около фумарол отлагались Na_2SiF_6 , NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 .

В 1939 г. (Иванов, 1941) температура фумарол снизилась уже до 150—95°. При этом произошло снижение: H_2O до 40 мг/л, HCl — 0,1—0,2%, в возгонах определены FeCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , Na_2SO_4 , Na_2SiF_6 , MgCl_2 , CaCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На этом наблюдения за фумаролами Киргурича закончились, а когда мы попали к ним в 1947 г., на них сохранились лишь участки измененной лавы с налетами нерастворимых интенсивно желтых — фтористых и зеленых — медных, минералов.

Таким образом, фумарольная деятельность на лавовом потоке Киргурича была интенсивной не менее двух лет, а на конусе и у его подножия — более восьми лет. В выделяющихся газах преобладали HCl и NH_4Cl , а среди, возгонов нашатырь и хлориды натрия, калия, железа и меди,

¹ Компоненты газовой смеси везде представлены в объемных процентах.

а также фториды и реже сульфаты и самородная сера. Нашатырь начинал обильно возгоняться из лавы при температуре около 350°.

Т у й л а образовался 29 июня 1932 г. и извергался до конца сентября. В.С. Кулаков (1934) начал наблюдать извержение спустя два месяца после прорыва кратера. В то время эгсгалии были менее разнообразны, чем на Киргуриче, образовавшемся раньше, и были приурочены как к поверхности потока, так и к краевым частям его. Всюду преобладал нашатырь. Кулаков отмечает, что цвет выделений газов как в фумаролах, так и с поверхности свежего лавового потока, а также из кратера и бокк во время извержения был сизоватым и напоминал хлористый аммоний. Горьковатый вкус дождевых капель подтверждал это. Вероятно, главная масса выделяющегося газа состояла из хлористого аммония, присутствовал и хлористый водород.

В 1934 г. фумаролы Туйлы усилили активность и по составу стали более разнообразными.

Характерными были медные фумаролы, приуроченные к одному из первых потоков. В 1932 г. эти фумаролы выделяли только нашатырь. В 1934 г. лавовое поле было сильнее разбито трещинами. Наиболее активная фумарола была на бугорке, образованном развалом глыб. Первым у отверстия фумаролы кристаллизовался нашатырь. Выше него кристаллизовались халькантит и атакамит с примесью галита, сильвина и углекислых медных солей. Температура фумаролы достигала 380°. В марте 1935 г. температура газа по-прежнему держалась на уровне 380°, но хлористые соединения меди сменились в северной части выхода углекислыми медными солями. В некоторых участках наблюдался тонкий медно-красный налет металлической меди.

В 250 м от кратера фумарольное поле было названо «Утеранный термометр». Краевая часть лавового потока в этом месте была разбита многочисленными трещинами, на поверхности которых наблюдался тонкий налет возгонов. К востоку был расположен конечный вал лавового потока, к которому с севера подвинулся язык лавы, расколотый вдоль крупными трещинами. К этим трещинам были приурочены активные фумаролы. В конце 1934 г. из трещины поднимался молочно-белый дым, содержащий большое количество паров воды, а также серный ангидрит и хлористый водород; температура газа достигала 260°. Спустя 26 дней температура фумаролы повысилась до 355°, через пять месяцев опять понизилась до 305°, а еще через два месяца до 275°.

Основной выход газа оказался закрытым плотной коркой нашатыря, под которой были обнаружены розовато-фиолетовые возгоны, содержащие ионы NH_4 , Ca, Mg, K, Na, Mn, двухвалентного Fe, Al, Cl, SO_4 , и F. В полуметре от выхода газа под коркой нашатыря наблюдались желтые возгоны галита.

В фумароле к югу от этих выходов был обнаружен белый налет гипса; тут же были встречены налеты из тонких призматических кристаллов моноклинной серы. Селен в сере не обнаружен.

На гребне, являющемся вторым краевым валом последнего лавового потока, фумаролы были названы «фумаролами по гребню». Южные фумаролы этой группы имели в конце 1934 г. температуру 150°. Среди возгонов преобладал нашатырь, оседающий ближе всего к фумарольному выходу. Выше над выходом кристаллизовался порошокватый мелкокристаллический нашатырь в смеси с мелкими кристалликами моноклинной серы. Вокруг возгонов были обнаружены корочки гидроксидов железа. Тут же был встречен сильно гигроскопический агрегат минералов белого цвета, в котором качественно обнаружены ионы двух- и трехвалентного Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, NH_4 , F, Cl, PO_4 .

Температура фумарол, расположенных по верхнему гребню потока, в ноябре 1934 г. и в продолжение четырех последующих месяцев достигала 180—185°, после чего упала до 155°. В ноябре 1934 г. здесь оседали возгоны нашатыря и хлористых солей, а полгода спустя совместно с нашатырем стала осаждаться сера. В одной из фумарол, обладающей температурой в 180°, в распределении минералов наблюдалась зональность: вблизи отверстия первым осаждался бурый бархатистый агрегат как в натечных, так и в мелкокристаллических формах, имеющий в составе нашатырь, галит, молизит (FeCl_3), образующие бурую корку. Подней возникли натечки нашатыря. За бурой корочкой осаждался порошковатый нашатырь, сменяющийся дальше от устья фумаролы прозрачным кристаллическим, а еще дальше окрашенным в карминово-красный цвет. На самой краевой части внешней каймы оседала сера в виде желтого тонкого налета.

В фумаролах на шлаковых буграх вблизи конуса в 1934 г. температура была 120—180°. Среди возгонов преобладали нашатырь и сера, были также встречены корочки галита. В марте 1935 г. на этих фумаролах нашатыря было уже мало, преобладала сера в виде агрегатов натечной формы. Температура упала до 95°.

На вершине конуса Туйла по его внешнему гребню температура фумарол в конце 1934 г. была 180°; вокруг осаждались галит и хлориды железа, алюминия, кальция, магния. На западном отроге конуса температура фумарол в 1934 г. была 224°, в 1935 г.— 208°. Шлак около фумарол был цементирован корочкой галита зеленовато-желтого цвета. Под ней слой песка толщиной в один сантиметр был цементирован коричневатокрасными окислами и гидроокислами железа. На северном отроге конуса в конце 1934 г. температура фумарол была 384°, в мае 1935 г.— 207°. Рыхлый шлак был цементирован серым нашатырем. Поверхность его покрыта налетом порошковатого бурого галита. Вблизи остатков конуса, унесенного лавой, на пирамидальном бугре фумаролы имели температуру 315—357°; среди возгонов преобладал нашатырь.

В конце последнего по времени потока на валу располагались высокотемпературные фумаролы (температура до 500°). Среди газов присутствовал свободный хлор. В центральной части фумарольного поля на глыбах лавы обнаружен тонкий мелкокристаллический белый налет, который состоял из галита, тенардита и гипса. Так же, как и в местах выделения других фумарол, присутствовал нашатырь.

На поверхности бомб были обнаружены мелкие каплеобразования углекисломедной соли, которые могли возникнуть за счет разложения других медных солей.

Обломки и бомбы, покрывающие склоны Туйлы, были покрыты тонким налетом, солей, имеющих следующий ионный состав: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{1+} , K^{1+} , NH_4^{1+} , F^{1-} , Cl^{1-} , SO_4^{2-} . Преобладающими минералами в них были гипс и тенардит.

С января по сентябрь 1935 г. за фумарольной деятельностью Туйлы наблюдал химик А. Н. Троцкий (1937₂). Температура фумарол в этот период колебалась в пределах 100—500°. Фумарольные газы содержали пары воды, HCl , CO_2 , а в фумаролах на гребне с температурой 375—465° в небольших количествах определен хлор. Сернистый ангидрит в пробах отсутствовал. Троцкий отмечает любопытное явление: из одной фумаролы с температурой в 390° все время выделялась только CuCl_2 , причем столь обильно, что достаточно было ввести холодный предмет в фумаролу, как он моментально покрывался зеленым налетом. Все другие фумаролы с температурой 300—500° выделяли смесь хлоридов железа, кальция, магния, алюминия, щелочей. В фумаролах, выделявших свободный хлор, был найден и марганец. Около фумарол с температурами от 100 до 200°

осаждался исключительно нашатырь; выделение его было столь обильным, что в отдельных местах он скапливался килограммовыми массами. В fumarолах, расположенных вдали, от кратерного отверстия, нашатырь был окрашен органическими примесями в черный цвет; здесь же была найдена и сажа. Органические вещества возникли в результате сухой перегонки древесной растительности, покрытой лавой, и придавали темную окраску нашатырю. Сосульки солей, собранных на нижней поверхности камней в холодных местах, состояли из хлористых и фтористых соединений Са, Mg, Fe, Al, со следами SO_4 и PO_4 . Сера в то время на Туйле была редкостью.

Начиная с 1935 г., наблюдения за fumarольной деятельностью Туйлы стали более систематическими. В продолжение пяти лет (с 1935 до 1940 г.) наблюдения велись за одними и теми же fumarолами на конусе и шлаковых буграх вблизи конуса. В местах выхода газов были вбиты на глубину десятков сантиметров металлические трубки, диаметром в 5 см, в которые на определенную глубину опускался термометр и из которых брались пробы газа. Были созданы приблизительно одинаковые условия для наблюдений в местах выхода семи fumarол за составом и температурой газа.

Fumarола № 5 была расположена на юго-западном склоне кратера, у подножия конуса. Fumarола № 6 — на южном склоне у подножия конуса, недалеко от fumarолы № 5. Fumarола № 11 находилась на северо-востоке от кратера на шлаковом бугре. Fumarола № 17 — на вершине конуса, на шлаковом гребне. Fumarола № 18 — у подножия конуса на северо-восток от кратера на шлаковом бугре. Fumarола № 19 была наиболее удаленной и находилась в северном направлении от кратера, на лавовом нагромождении. Температура этой fumarолы в 1936 г. была выше, чем других (500°).

Все fumarолы располагались на шлаковом конусе, на полукольцевом гребне кратера и на шлаковых буграх на внешних склонах конуса. Лавовый поток к этому времени уже остыл.

В 1937 и 1938 гг. на общем фоне затухающей fumarольной деятельности на Туйле наблюдалось усиление активности некоторых fumarол в связи с извержением Ключевского вулкана в 1937 г. и образованием в 1938 г. нового побочного кратера Билюкая. В мае, июне и июле 1937 г. в fumarолах повысилась температура и возросло содержание HCl , CO и H_2 . В марте 1938 г. температура fumarолы № 5 тоже скачкообразно повысилась. Открылась трещина, близкая по простиранию к широтному, из которой начал интенсивно выделяться газ, имеющий температуру 400—500°. На стенках трещины появились возгоны нашатыря и галита. На продолжении новой трещины находилась fumarола № 6; в ней точно так же повысилась температура газов.

В других fumarолах Туйлы наблюдалось непрерывное понижение температуры: в fumarоле № 19 за два с половиной года — на 200° (с 500 до 300°), № 17 — за год на 95°, № 18 — на 35°.

Газ всех fumarол имел близкий состав. В 1936 г. в образцах газа присутствовали: H_2O — 11—25 мг/л, HCl — 0,03—0,074%, CO_2 присутствовал в одной пробе из 21 анализированных и количество его составляло 0,29%, CO —0,15—0,25%, в одном случае 2,28%, H_2 — 0,1—0,93%; остальное составлял воздух.

Н. Н. Шавровой (1937) в 1936 г. в газах fumarол была измерена радиоактивность. В fumarолах с температурой 205—360° содержание радона было от 0,066 до 0,177 эман. В fumarоле с температурой 70°, выделяющей повышенное количество даров воды, определено максимальное количество радона, равное 0,40 эман.

В возгонах Туйлы сбора 1936 г. В. И. Влодавцем (1940) определены нашатырь, гипс, хлорокальцит, криптогалит, замбонинит (сомнительно)

и хлорное соединение меди. Спектроскопически в возгонах определены Ti, Zr, V, Cr, Ga, Ni, Co, Pb, Sn.

Кислая часть газа фумарол, по определениям И. З. Иванова, состояла только из HCl. Однако в 1938 г. нами (Набоко, 1939) наряду с HCl определены HF, SO₂, CO₂.

Вероятно, в многочисленных анализах фумарольных газов Туйлы И. З. Иванов показал неправильно содержание хлористого водорода. Фтор и сера присутствовали в газах с самого начала фумарольной деятельности Туйлы, так как в возгонах в 1934 г. уже определялись фтористые минералы и сульфаты. Хлористый водород в сумме всех кислых газов, возможно, был преобладающим.

В декабре 1938 г. И. З. Иванов (1940) в фумаролах № 5, 6, 17, 18 и 19 района Туйлы, имеющих температуру 325—480°, не определил совсем кислых газов, в то время как тремя месяцами раньше мы их определяли.

Спустя десять лет после анализов И. З. Иванова, в 1947 г. Л. А. Башарина (1953₁) в газах фумарол Туйлы снова определила, хотя и в значительно меньшем количестве, кислые газы, а в возгонах растворимые галогениды и сульфаты. Поэтому следует думать, что кислые газы в фумаролах Туйлы не пропадали, но количество их со временем уменьшалось.

В возгонах в ноябре 1936 г. И. З. Ивановым (1937) определены: Na₂SiF₆, CuCl₂, NaCl, CaCl₂, в 1937 г. в фумароле № 5 — NaCl, FeCl₃; в фумароле № 6 — NH₄Cl, FeCl₃, в фумароле № 11 — NH₄Cl, FeCl₃, NaCl, CuCl₂; в фумароле № 17 — FeCl₃, MgCl₂, MgCO₃, в фумароле № 18 — FeCl₃; в высокотемпературной фумароле № 19 — NaCl, NH₄Cl. В конце 1938 г. И. З. Иванов в фумаролах возгонов совсем не нашел.

С конца 1938 г. до 1946 г. наблюдений за фумаролами Туйлы почти не велось.

В 1946—1947 гг. мы снова несколько раз посетили Туйлу. К этому времени лавовый поток остыл и зимой покрывался снегом. На шлаковом конусе оставался горячим только кратерный полукольцевой вал.

Фумаролы были приурочены к внутренней части конуса, к трещине юго-восточного направления. Трещина на поверхности проявлялась красной и бурой окраской шлака, и над трещиной в сухую погоду видно было движение горячего воздуха, а в пасмурную — интенсивное парение. Температура на глубине 10 см в 1946 г. была 460°, к 1948 г. снизилась до 300° (25.IX 1946 г. - 460°, 18.IX 1947 - 404°, 10.XI 1947 — 360°, 27.IV 1948 — 310°, 5.VII 1948 — 300°). Северо-западное продолжение трещины парило сильнее, особенно в пасмурную погоду, хотя температура там была всего лишь 40—60° и поверхность песка в этом месте уже была покрыта теплолюбивым мхом.

Поверхность мелких обломков лавы трещинной фумаролы была покрыта тонким налетом возгонов, частично растворимых в воде. Состав водной вытяжки возгона: Cl⁻ и F⁻ — много, SO₄²⁻ — нет, NH₄⁺, Na⁺, K⁺ — много, Al³⁺ и Fe²⁺ — мало, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ — нет. В соляно-кислой вытяжке много SO₄²⁻ и Ca²⁺, т. е. возгоны состояли из хлоридов, фторидов натрия, калия, алюминия и сульфатов кальция.

Л.А. Башарина (1953_{1,2}) в газе определила только H₂O — 140 мг/л, CO — 0,02%, HCl — 0,006—0,025%, H₂ — 0,2%, остальное был воздух. В некоторых фумаролах за год (с 1946 по 1947) температура понизилась весьма значительно, а именно с 440 до 187°. В фумароле увеличилось количество паров воды. В 1948 г. (Былинкина, Горшков, 1954) температура этой фумаролы была 302°. В газе были обнаружены 0,03% HCl, 0,025% CO₂, 0,012% CO и качественно определен свободный Cl или F.

В 1950—1951 гг. фумаролы все еще продолжали действовать (Пийп, 1954). Газы были слабо сернистые, сравнительно бедные парами воды,

с температурой 200° в 1950 г. и 130° в 1951 г. Видимых образований возгонов не происходило. На других участках гребня были парящие площадки с температурой 50—60°, окаймленные тонким покровом мха. В 1952 г. едва ощутимые выходы газа были только вдоль трещины. Газ состоял из паров воды, чувствовался запах SO₂. Наибольшая температура фумарол была 161°, а в мае уже только 59°. Присутствие сернистого газа доказывалось тем, что мха в окрестностях этой трещины не было, тогда как в других местах кратерной насыпи его выросло уже довольно много.

Таким образом, фумарольная деятельность на лавовом потоке Туйлы продолжалась не более трех лет, а на шлаковом конусе более двадцати лет. На общем фоне неуклонного ослабления интенсивности фумарол в связи с извержением вершинного кратера Ключевского вулкана и прорывом побочных кратеров усиливалась, что проявлялось в открытии новых трещин, повышении температуры в фумаролах и увеличении концентрации кислых газов, водорода и окиси углерода. В начальный момент извержения и формирования шлакового конуса и лавового потока интенсивность выделения газов была большой, а образование возгонов меньшим, чем спустя некоторое время. Среди газов преобладали HCl, NH₄Cl, а среди возгонов — нашатырь, галит и сильвин. Спустя год, фумаролы локализовались как на лавовом потоке, так и на шлаковом конусе и были весьма активны. Среди газов продолжали преобладать NH₄Cl и HCl, но был и сернистый газ. В это время началось обильное образование возгонов и среди преобладающего нашатыря появились характерные зеленые хлористые, сернокислые и углекислые соли меди. Впоследствии среди преобладающих галогенидов NH₄, Na, K, Fe, Al появилась сера и сульфаты Na, K и Ca. Со временем в фумаролах количество кислых компонентов уменьшалось, а количество паров воды увеличивалось. Среди кислых компонентов вначале преобладали галоидные, потом сернистые и углекислые, а в самые последние годы углекислый газ. Среди фумарольных минералов в первый год образовывались нашатырь, галит, сильвин, во второй год, на фоне преобладающего нашатыря — халькантит, атакамит, углекислая медь, а также галит, сильвин, хлориды железа, а впоследствии появились сульфаты — тенардит, гипс, алунит и самородная сера. Начиная с 1935 г. определялись фтористые минералы — замбонинит, криптогалит, ральстонит, флюорит и другие. По мере ослабления фумарольной деятельности новые возгоны переставали образовываться, а старые растворялись атмосферными осадками и на лавовом потоке и шлаковом конусе сохранились только светло-желтые скопления фторидов, зеленые — медных минералов и корочки гипса и серы. В последнее время около фумарол образовывались тончайшие пленки растворимых хлоридов и сульфатов, говорящие о наличии в газах галоидных и сернистых летучих.

По-видимому, в ближайшее время фумарольная деятельность на Туйле прекратится.

Б и о к о с ь возник 13 ноября 1932 г. Появился он позже двух других кратеров и извергался в продолжение пяти месяцев. Длина лавового потока около 3,5 км. По данным В. С. Кулакова, фумарольные проявления по лавовому потоку не были многочисленными. Наиболее интересной являлась фумарола, названная «Печка». Она находилась в 300 м к востоку от конуса. Из-под глыбы с шумом поднимались нагретый воздух и совершенно бесцветные газы. Температура газа была выше 500°. Под глыбами сидела пушистый белый игольчатый возгон, представляющий собой кубики поваренной соли, сидящие на иголочках тенардита. Выше, по окраине выхода, на глыбах, где температура достигала 400°, встречались белые возгоны, которые с удалением от выхода газа переходили сперва в жел-

тые, потом в оранжевые и, наконец, зеленоватые гигроскопические возгоны.

Напротив остатков конуса Биокося, в недыхающих фумаролах, при углублении найдены корочки поваренной соли. В ноябре 1934 г. температура этих фумарол была 170—200°, в марте 1935 г. — 300°.

В течение 1935 г. температура большинства фумарол была в среднем 350°. Выделялись H_2O , HCl и CO_2 . Недалеко от кратера одна из фумарол имела температуру 700—800°. Возгоны ее состояли из белого пушистого галита (Троцкий, 1937_{1,2}).

В 1935—1936 гг. температура фумарол была 400—135°. Газ состоял из H_2O — до 16 мг/л, HCl — 0,7%, CO — 0,12—0,66%, H_2 — 0,75—1,23%. В возгонах определены NH_4Cl , $NaCl$, $FeCl_2$, NaF , Na_2SiF_6 , $CuCl \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $AlCl_3$, $MgCl_2$ (Иванов, 1940). Возгоны Биокося сбора 1936 г. состояли из галита и двух минералов—изотропного с $Ng=1,475$ и дву-преломляющего с $Ng = 1,4893$ и $Np = 1,4742$. Сера в этом возгоне не была определена. Спектроскопически в возгоне обнаружены: $Ni, Cu, Pb, Mg, Ca, Na, Si, Ti, Zr, V, As, Cr, Ga, Fe, Mn$ (Влодавец, 1940).

При прорыве 1932 г. из всех кратеров изливалась лава и характер эксгаляций из нее был одинаковым. Во всех случаях из лавы, спустя некоторое время, начинали обильно возгоняться хлориды аммония, натрия, калия и других металлов, с примесью фторидов и сульфатов. Фумарольная деятельность на лавовых потоках продолжалась около двух-трех лет, а на околожерловых нагромождениях — шлаковых конусах — более продолжительное время. Наиболее интенсивная и продолжительная фумарольная деятельность была на расположенном ниже всех кратере Туйпа — более двадцати лет. На фоне ослабления ее, в связи с усилением активности Ключевского вулкана и прорыва новых побочных кратеров, образовывались новые фумаролы, в некоторых старых фумаролах повышалась температура и увеличивалось количество активных газов.

Эксгаляции прорыва 1938 г. Извержение вершинного кратера Ключевского вулкана, начавшееся в 1937 г., закончилось в 1938 г. прорывом в восточном секторе вулкана ряда кратеров. Из нижних — Билукая, Тирана и Третьего излились лавовые потоки; в верхней части прорыва образовался ряд взрывчатых кратеров. В кратерах и на лавовых потоках, вскоре после их образования, обособилось много фумарол, а вокруг них осаждались возгоны.

Резко выделялись две группы фумарол: 1) на дне взрывчатых кратеров — сернистые и 2) на шлаковых конусах, надкратерных лавовых нагромождениях и на лавовых потоках — галоидные, в которых наряду с хлором большую роль играл фтор.

Билукай прорвался 7 февраля 1938 г. на высоте 900 м и извергался в продолжение года. За несколько дней образовался шлаковый конус, который в дальнейшем постепенно и непрерывно рос. Из кратера в несколько приемов изливалась базальтовая лава, перемещавшаяся по склону, в результате чего лавовый поток достиг 16 км длины. Во время извержения из кратера собрать пробы газа не удавалось, и судить о составе эксгаляции можно было только после окончания извержения. В бокку «Сосед» удалось спуститься в один из моментов покоя между взрывами, но тогда даже следов выделения газов и образования возгонов обнаружено не было.

На лавовом потоке фумаролы были обнаружены нами на десятый день прорыва Билукая. Тогда в наиболее высокотемпературных фумаро-

лах поверхность лавы, где отлагались возгоны, имела 500° , в трещинах же видна была раскаленная лава с температурой до 800° . Газ имел нейтральную реакцию. Возгоны состояли из галита с примесью сильвина и реже тенардита.

С дальнейшим остыванием лавового потока было связано образование тонких оранжевых налетов, в которых наряду с хлоридами щелочных металлов присутствовали и хлориды железа и в меньших количествах алюминия, кальция и магния; температура фумарол была 300° , реакция газа кислая.

Спустя четыре месяца наиболее распространенными и рассеянными по всему лавовому полю были нашатырные фумаролы, температура их достигала $150\text{--}300^{\circ}$. Чаще всего возгоны состояли из чистого нашатыря без примеси других солей. Скопления его в отдельных фумаролах были значительными (килограммы). Дожди растворяли возгоны, но при установлении сухой погоды они снова появлялись. Реакция нашатырных фумарол была то кислая, то щелочная.

Наравне с нашатырными, но несравненно реже, проявлялись фтористые фумаролы, температура их была $100\text{--}250^{\circ}$. Возгоны состояли из фторидов Ca, Mg, Al, Na, K, Si. В атмосферных водах фториды не растворялись, поэтому они сохранялись и после прекращения их образования. Фумаролы на потоке были недолговечными, и в процессе излияния новых порций лавы, завала старых и передвижений еще неостывших частей потока места их непрерывно менялись, однако характер их оставался постоянным.

Более или менее длительными были фумаролы на шлаковых боковых валах, отходящих от шлакового конуса и обрамляющих лавовый поток с обеих сторон. Здесь под шлаком находилась горячая лава, проявляющаяся на поверхности газовыми выходами. Около них образовывались возгоны, которые в виде белых, желтых и оранжевых корочек покрывали песчаные площадки и цементировали шлак. Первые проявления фумарольной деятельности на валах были зафиксированы спустя десять дней после прорыва Билюкая. Здесь впервые была взята проба газа ($\text{HCl} = 5,51$, $\text{CO} = 1,00\%$, остальное — пары воды и воздух).

Температура фумаролы была 550° . У места выхода голубоватого газа на поверхности шлака образовывался налет галита. Спустя месяц мелкий шлак был сцементирован в плотную бугристую корочку оранжевого и красного цветов. Температура на глубине 5 см была 475° . Реакция газа кислая. Цементирующие шлак возгоны состояли из хлоридов аммония, железа, натрия, калия. Спустя еще пять месяцев температура фумарол снизилась до 240° . Под плотной корочкой с внутренней стороны ее были обнаружены скопления белого нашатыря.

В 10 м от первого выхода находился другой. Десять дней спустя после излияния потока здесь из трещин выходили газы, но возгонов не образовывалось. Через месяц вся поверхность около выхода газа была покрыта корочкой 2—3 см белого нашатыря. Температура в устье фумаролы на глубине 10 см достигала 350° . Реакция выделяющегося газа была щелочная. Газ был очень концентрированным и состоял из паров NH_4Cl , так как на поверхности введенного в струю газа металлического прибора сразу же осаждался налет нашатыря. Спустя пять месяцев температура в фумароле упала до 240° , временами понижаясь до 100° .

В июле появился еще ряд фумарол. Сквозь шлак пробивались густые белые газы, шлак участками был сцементирован белым нашатырем; под корочкой нашатыря скапливался оранжевый хлорид аммония и железа, а также желтая сера. Температура поверхности корочки была 90° , на глубине 10—15 см — 250° .

На лавовом потоке в июле-августе 1938 г. насчитывались сотни фумарол, распределявшиеся по всему лавовому потоку, в участках, уже начинающих остывать. Все они были преимущественно нашатырные. Часть из них имели ярко выраженное устье, выложенное плотным нашатырем.

В других случаях газ выделялся из трещин. На поверхности трещин и в окружности фумарол оседал пушистый нашатырь. В некоторых участках газ просачивался через рыхлую шлаковую массу, и тогда нашатырь цементировал шлак, а также покрывал плотной корочкой его поверхность. Количество нашатырных фумарол не уменьшалось в местах, удаленных от кратера, и их было не меньше в конце потока, на расстоянии 10—12 км, чем у подножия шлакового конуса.

Спустя полгода после излияния потока фумарольные проявления не уменьшились. На расстоянии 500 м от жерла, на северном краю лавового потока находилась активная фумарольная площадка, размером в несколько квадратных метров. Из трещин в лаве энергично выделялся газ, а поверхность их была покрыта порошковатым налетом фтористых минералов. Температура газа на выходе была около 200°. Здесь же из-под больших глыб лавы выделялся молочно-белый густой газ, из которого осаждался снежно-белый нашатырь. На площадке развала мелких глыб выделялся бесцветный газ, а поверхность лавы была покрыта эмалеподобной желтой корочкой, состоящей из фторидов Ca, Mg, Al, Na, K, Si. С поверхности корочка была белой, с внутренней стороны — бурой. Температура на глубине 10—12 см равнялась 150—200°. Выделяющийся газ сильно раздражал слизистую оболочку носа.

В центре потока была «фантастическая» фумарола. Под большой глыбой диаметром 4—5 м находилась пещера, из которой энергично выделялся газ, пахнувший хлористым аммонием. Стенки пещеры у основания были покрыты толстым налетом белого и желтого нашатыря. С потолка пещеры свисали сталактиты различно окрашенного нашатыря. С внешней стороны на глыбе был тонкий налет оранжевого хлорида железа. На площадке размером в 5—10 м было еще несколько мелких выходов газа; газ выходил через трубы нашатыря.

Внутренние стенки труб были сложены плотным нашатырем белого цвета, к периферии нашатырь становился пористым и сотообразным оранжевого цвета. Температура фумаролы была около 150°. Горячий нашатырь, взятый из газового выхода, был пластичным и мягким, на воздухе затвердевал.

На расстоянии 800 м от подножия конуса газ выходил из-под лавовой стены, напоминавшей грот. Стенка грота была покрыта плотной коркой белого и лимонно-желтого нашатыря. Участками нашатырь был окрашен хлористым железом в ярко-желтый цвет. Температура газа — 320°. Вокруг грот-фумаролы находились мелкие выходы газа и вокруг них тоже откладывался нашатырь. Поверхность корочек нашатыря была покрыта лохматыми сосочками зеленого медного хлорида.

На агломератовом боковом валу около фарватера потока было несколько выходов газа, отлагающего белый нашатырь, который цементировал склон. Количество нашатыря было таково, что можно было легко собрать килограммы его. Температура газа в месте его выхода не превышала 200°.

В северной части потока в этом же районе на площади размером 20 X 20 м находились участки с скоплениями белых и желтых фтористых возгонов, покрывавших кусочки лавы и шлака плотной корочкой.

На расстоянии 4 км от кратера бугор из агломерата коричневой лавы и шлака парил молочно-белым газом. Поверхность бугра была покрыта хлопьями нашатыря. У подножия бугра были трещины, в которых в июле была видна раскаленная лава; из трещины выделялся бесцветный, но с сильным едким запахом газ, вызывающий слезоточение (Cl и F); на стен-

ках трещины находились тонкие налеты порошковатого фтористого минерала светло-розового цвета и почти белого галита с примесью сильвина. Температура выделяющегося газа была 500°.

В 500 м от этой площадки на лавовом потоке, излившемся в феврале, в июле был обнаружен лавовый пузырь. Поверхность лавовых сталактитов была покрыта тонким налетом нашатыря. Стенки пещеры парили белым газом.

Даже в конце лавового потока, который в августе превышал 10 км, было много фумарол. В 500 м от конца потока, в центральной части его находилась яма, подобно чаше, диаметром в 2 м, из которой с гулом и шумом выделялся белый газ, имеющий температуру 250°. На поверхности чаши были скопления рыхлого нашатыря. Вокруг чаши было много трещин, из которых энергично выделялся белый газ. Фумарола была очень сильная и видна издалека.

На самом конце потока было тоже довольно активное фумарольное поле. Молочно-белый газ, имеющий температуру 300°, выделялся из трещин в лаве, и выходы его были окружены нашатырем.

Фумарольный газ, выделявшийся из лавы спустя шесть месяцев после ее излияния, состоял из HCl — 0,22, SO_2 — 0,26—0,50, CO_2 — до 1,10, CO — 0,52%, остальное были пары воды и воздух.

Среди возгонов химическим путем определены: NH_4Cl , Na_2SiF_6 , FeCl_3 , NaCl , RCI , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaF_2 . Среди возгонов определены минералы: нашатырь, галит, сильвин, минерал, близкий к кремерзиту (существенно натровый), молизит, эритросидерит, минерал, близкий к ральстониту, флюорит, сера, тенардит и гипс.

С конца 1938 г. наблюдения за фумарольной деятельностью Билюкая проводил И. З. Иванов (1940). Большинство фумарол на лавовом потоке имели температуру 150—465°. В них продолжал усиленно образовываться нашатырь, и среди возгонов химическим путем были определены Na_2SiF_6 , FeCl_3 , NaCl .

В ноябре 1938 г. из фумарол на лавовом потоке были взяты пробы газов и собраны возгоны. Газ в месте взятия пробы из раскаленной лавы имел температуру 800°. В пробе газа определено: H_2O — 1000 мг/л, HCl — 0,5%, остальное был воздух. В других пробах количество воды колебалось от 33 до 1000 мг/л, HCl от 0,2 до 1%. В возгонах были определены Na_2SiF_6 , NaCl , FeCl_3 .

В феврале 1939 г., по данным В. Ф. Попкова (1946), на Билюкае произошел сильный взрыв. Над ним поднялся столб дыма, освещенный заревом. В результате взрыва исчезла верхняя часть конуса. На стенках провала образовались интенсивно парящие фумаролы, богатые хлористым водородом, в фумаролах по периферии провала его было меньше. В марте выделение паров и газов из кратерного провала уменьшилось. Фумаролы сосредоточились на стенках провала и на склонах конуса. Через год после прекращения излияния лавы на потоке, протянувшемся на 16 км, оставалось еще много фумарол, но большая часть потока уже остыла и была покрыта снегом. Наибольшее количество фумарол было сосредоточено в средней части потока, и это поле В. Ф. Попковым было названо «Дымящей деревней». В газах преобладали пары воды, хлористый водород и хлористый аммоний. Около фумарол отлагались значительные количества нашатыря, часто покрытого пленкой углистого вещества, вероятно, за счет сгорания погребенной растительности. В пещерах и гротах свисали сталактиты желтого, оранжевого и белого нашатыря. На многих участках потока выделялись только пары воды или горячий воздух. Температура фумарол колебалась в пределах 130—200° в краевой части потока и 190—425° в средней части.

В мае — сентябре 1939 г. поток почти не перемещался. Количество фумарол в «Дымящей деревне» увеличилось. В фумаролах с температурой 190° были обнаружены скопления углеродистого вещества. В кратерном провале фумарол стало меньше, в обрывах стенок они совсем перестали действовать. Только в юго-восточной стенке кратера образовывалось много нашатыря с хлористым железом.

В 1941 г. некоторые участки Билюкая были осмотрены Б. И. Пийпом. Фумаролы располагались группой в средней части лавового потока («Дымящая деревня»), в кратере и по склонам конуса, где были горячие трещины, из которых поднимался горячий воздух, возгоны не образовывались. Это указывало на то, что лава могла раньше отдать газы, чем остынуть.

С 1941 по 1956 г. наблюдений за фумарольной деятельностью почти не было. В 1946 г., когда мы попали на Билюкай, лавовый поток был совершенно мертвым и зимой полностью покрывался снегом. В кратере Билюкая еще сохранились фумаролы. В 1946 г. там было четыре фумарольных поля и несколько выходов газа из трещин и из-под глыб. Максимальная температура газа была 164°. В водной вытяжке из тонкого налета, осаждающегося на поверхности шлаковых кусочков в устье фумарол, были определены: Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^{1+} , Na^{1+} , Fe^{3+} . Состав газа, по Д. А. Башариной (1949): HCl - 0,025-0,25, H_2 - 0,02-0,025, CO до 0,05%, H_2O — 28—24 мг/л, остальное был воздух. Среди минералов преобладали желтые фтористые нерастворимые соли, состоящие из ральтонита и флюорита.

В продолжение 1947 г. температура фумарол непрерывно падала, в газе уменьшалось количество HCl и увеличивалось количество SO_2 и паров воды, что будет показано в дальнейшем.

В 1949 г. фумарольная деятельность Билюкая еще больше ослабела (Башарина, 1953₂). Фумаролы сохранились только на внутренних стенках кратера. В мае температура их была 80—83°. Газ состоял из водяного пара с малой примесью SO_2 и CO_2 (SO_2 — 0,05—0,08, CO_2 — 0,15—1,25%, остальное воздух. H_2O — 1200—1600 мг/л). Возгоны не образовывались.

В 1950—1951 гг., как отмечает Б. И. Пийп (1954), слабая фумарольная деятельность сохранилась в краевой части южной вершины конуса и в центральной части, а также в трех местах на лавовом потоке вблизи конуса. Краевые фумаролы были существенно паровые, слабо сернистый, с температурой в 65°; возгоны около них не образовывались. В центральной фумароле газ выходил из широкой расщелины в навале глыб и имел температуру в 200°. На поверхности глыб осаждалось незначительное количество желтых и розоватых возгонов. С некоторых участков лавового потока выделялся пар, вокруг выходов его уже образовался мох. В мае 1951 г. фумаролы в центре вершины исчезли, сернистые выходы «тали еще слабее, а вокруг парящих площадок увеличился покров мха. Билюкай прекращал фумарольную деятельность. По сравнению с Туйлой она была менее длительной.

Тиранус образовался одновременно с Билюкаем, немного выше его по склону Ключевского вулкана. Извергался он менее десяти дней. Насыпного шлакового конуса около жерла не образовалось, но над ним оформилось лавовое нагромождение, возвышающееся над лавовым, потоком. Лава была разбита трещинами и из них выделялся газ. В глубине трещин на десятый день после прорыва Тирануса была видна раскаленная лава. На стенках трещин осаждались возгоны галита с примесью сильвина. Обильного осадения нашатыря, какое мы имели на лавовом потоке Билюкая, здесь не было. Лавовый поток протянулся на километр, заполнив русло сухой реки. Мощность потока была небольшая, и он быстро остыл. На надкратерном нагромождении в продолжение более

двух лет из трещин выделялся газ. Состав его был такой же, как и на Билюкае: H_2O —около 80 мг/л, HCl —до 0,056%, SO_2 —до 0,5, CO —до 1, остальное составлял воздух. Возгоны состояли из галогенидов и сульфатов: Na , K , Ca , Mg , Al , Fe , со следами Ag , Cu , Sn , V , Ba , Sr . Среди минералов определены галит, сильвин, тенардит и глазерит. В 1938 г., по данным В. Ф. Попкова и И. З. Иванова, температура в трещинах в лаве была 525° . Химически среди возгонов определены NH_4Cl , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NaCl , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, CaF_2 , Na_2SiF_6 . Состав газа: H_2O —10—75 мг/л, HCl —до 0,56%, остальное составлял воздух.

С 1940 по 1946 г. в наблюдениях был перерыв, а в 1946—1948 гг., когда мы снова попали на Тиранус, в трещинах надкратерного лавового нагромождения температура была около 100° и из них выделялись только пары воды. Новые возгоны не образовывались, из старых сохранился гипс. Фумарольная деятельность на Тиранусе была более кратковременной, чем на Билюкае.

Эксплозивный кратер Козей образовался в верхней части линии прорыва.

На десятый день из кратера поднимались густые клубы пара. Через полгода нам удалось спуститься в кратер. Со дна кратера, особенно из-под скалы, возвышающейся в центральной его части, выделялись густые белые пары, сильно пахнущие сероводородом. Из газа, поднимающегося со дна кратера, осаждались возгоны. На поверхности скалы, особенно в нижней ее части, виднелась кристаллическая сера, здесь были обнаружены полые сталактиты натриевых и калиевых квасцов. На дне кратера были обнаружены скопления гигроскопических сульфатов, среди которых определены эпсомит, пиккерингит, алуноген и ряд других минералов, Температура фумарол на дне кратера была около 250° .

На обломках шлаковой лавы обнаружен тонкий землистый налет сульфата меди интенсивно синего цвета.

Фумаролы на дне кратера Козей оказались долговечными — спустя одиннадцать лет после прорыва (в 1949 г.), по данным Г. С. Горшкова (1953₁), они имели температуру около 100° . Газообразные выделения состояли из углекислого газа и паров воды. В 1951 г., по Б. И. Пийпу (1954), струи горячего воздуха и пара продолжали подниматься под большим напором. Появились темно-зеленые термофильные водоросли.

Прорыв 1938 г. характерен одновременным образованием эффузивных и eksploзивных кратеров. Экспаляции обоих видов кратеров резко отличались одна от другой; с эффузивными кратерами, особенно с лавовыми потоками из них, были связаны галоидные выделения: eksploзивные кратеры выделяли сернистые соединения. Наиболее длительная фумарольная деятельность была в верхнем eksploзивном кратере — Козее и в самом нижнем — эффузивном — Билюкае. На лавовом потоке Билюкая фумарольная деятельность была кратковременной, а на наджерловом шлаковом нагромождении (шлаковый конус) продолжалась более десяти лет. На лавовом потоке из раскаленных участков поднимался голубоватый газ с большим количеством паров воды (до 1000 мг/л). Из трещин, обнажающих на глубине раскаленную лаву (температура до 800°), выделялись хлориды щелочных металлов и образовывались галит и сильвин. С фумаролами на отвердевших участках лавы связаны образования хлоридов аммония, железа, щелочных металлов, алюминия, кальция. Спустя некоторое время после излияния лавы, при температурах порядка 300 — 350° , возгонка нашатыря была наиболее интенсивной.

Отдельные участки лавы были обогащены фтором, что проявлялось в обильном образовании фтористых возгонов и сильном перерождении лавы.

Эксталяции прорыва 1945 г. 19 июня 1945 г., через четыре месяца после прекращения извержения вершинного кратера Ключевского вулкана, на юго-восточной стороне его, на высотных отметках 1000—1500 м, произошел прорыв новых кратеров, названный Ю б и л е й н ы м . В верхней части прорыва линейно образовалось четыре продолговатых эксплозивных кратера, которым присвоены имена академиков Обручева, Левинсона-Лессинга, Комарова и Крашенинникова. В каждом кратере находилось по несколько воронок взрыва. Самый нижний пятый кратер, названный именем академика Заварицкого, имеющий большой насыпной шлаковый конус, был источником лавы.

Кратер Заварицкого. Кратер образовался на высоте 1000 м. Во время извержения (Пийп, 1956) на высоту 100—300 м выбрасывался лавовый фонтан и одновременно происходило излияние лавы. В результате девятнадцатидневного извержения образовались шлаковый конус и лавовый поток длиной 6 км.

На лавовом потоке фумаролы начали возникать спустя трое-четыре суток после остановки движения. Первые фумаролы обособлялись в краевой части потока. На фарватере их не выло до тех пор, пока он окончательно не остановился. Сразу же стал возгоняться нашатырь и лимонно-желтый фторид. Фумаролы часто были связаны с трещинами, в которых устойчиво и долго светилась раскаленная лава. Фумаролы были рассеяны по всему лавовому потоку. Преобладающим и очень характерным возгоном, так же как и для лавовых потоков Билюкая и Туйлы, был нашатырь в виде шестоватых и сотовидных агрегатов белого, желтого, оранжевого цвета, а в нижних частях лавового потока, где он вступил в зону ольховника, грязно-серого от битумов. Кроме нашатыря был характерен еще киноварно-красный возгон в виде корок с шестоватой структурой, находящийся под отложением нашатыря или в ассоциации с ним (кремерзит), и лимонно-желтый возгон в виде тонкого мучнистого налета на глыбах лавы (фтористые соли). Фумарольный газ отличался своим чуть голубоватым оттенком, ясным запахом хлористого аммония и присутствием заметных количеств паров воды. Температура газа в местах выхода была от 80 до 240°. Фумаролы были приурочены к раскаленным трещинам (температура равнялась 750 — 820°).

На внешнем склоне шлакового конуса образовалась вытянутая вдоль линии прорыва фумарольная полоса, идущая от гребня до подножия конуса. Внизу на этой же полосе находилась газовая бокка с многочисленными трещинами. Фумаролы на склоне конуса отличались резким и удушливым газом (фтористые) и были богаты парами воды. Температура их была не выше 264°. Образовывалось много возгонов ярко-оранжевых, белых, желтых и бурых цветов в виде корочек, наростов, налетов. Они состояли из солей сульфатов, фторидов и хлоридов. Бокка выделяла невидимый, но с резким запахом, газ. Газ выходил как из раскаленных трещин, так и из отверстий в плотной сцементированной возгонами пеплово-песчаной корке. Температура в раскаленных трещинах была 780°, в выходах газа на поверхности 350—400°. На стенках раскаленной трещины, по Пийпу, образовался медово-желтый афтиталит. В соседних фумаролах образовывались в виде мучнистых налетов и тонких корочек белые, бурые и желтые возгоны, состоящие из калинатровых квасцов, гипса и ряда сульфатов и фторидов. Таким образом, в газовой бокке фумаролы имели более ярко выраженный сульфатный состав и были сходны с фумаролами на дне эксплозивных кратеров. Они выделялись

из лавы, не дошедшей до поверхности, но в отличие от взрывчатых кратеров проходили через раскаленные свежие шлаки.

Небольшое выделение газов, сопровождаемое отложениями тонких пленок возгонов, наблюдалось в течение первого месяца после извержения из отдельных больших бомб и глыб свежей лавы.

Год спустя, при нашем посещении Юбилейного прорыва, на шлаковом конусе кратера Заварицкого фумаролы были расположены по двум трещинам, проходящим на внешнем северо-западном склоне. Продольная трещина, совпадающая с осью прорыва, протягивалась в виде полосы шириной около 5 м от вершины до подножия и обнаруживалась благодаря интенсивному выделению газов и еще более интенсивному изменению лавы (шлака). Базальт здесь перерожден в белую порошковатую массу, состоящую из фтористых минералов. Температура по всей полосе на глубине 10 см равнялась 322° и была почти постоянной в продолжение двух лет. На поверхности и на глубине нескольких сантиметров обильно образовывались сульфаты и хлориды Na, K, Al, Ca.

У нижнего окончания продольной трещины проходила поперечная открытая трещина шириной в 15—20 см. Вся трещина интенсивно парила и на стенках ее осаждались тонкие налеты возгонов. Температура газа в трещине на уровне поверхности конуса была 160°. Температуры фумарол на шлаковом конусе в продолжение 1946—1948 гг. почти не менялись.

Поверхность лавового потока к 1948 г. остыла, и только несколько выходов газа мы обнаружили у подножия конуса: в нескольких местах из-под глыб выделялся густой белый газ, а на поверхности глыб, в пустотах и трещинах в лаве отлагался желтый и бесцветный, прозрачный кристаллический нашатырь. Температура газа в мае 1947 г. была 110°, в мае 1948 г. - 100°.

Начиная с мая 1949 г. (Башарина, 1953) наблюдалось усиление активности фумарол на продольной трещине конуса. Температура с 232° повысилась до 358°, а в августе стала выше 500°. Одновременно в фумарольных газах увеличилась концентрация HCl и SO₂, достигнув максимума за все время наблюдений.

Возгоны продолжали образовываться и состояли из хлоридов, фторидов и сульфатов.

Усиление активности фумарол на конусе кратера Заварицкого совпало с усилением сейсмичности, а также активности вершинного кратера Ключевского вулкана. На лавовом потоке состояние фумарол оставалось без изменения. Их температура все время была 145—170°.

В 1950—1952 гг. температура фумарол колебалась (Пийп, 1954): на внешнем склоне конуса в 1950 г. она была 280°, в 1951 г. повысилась до 418°, в 1952 г. понизилась до 346°. В районе фумарол продолжали отлагаться сульфаты. На лавовом потоке вдоль линии прорыва в двух местах наблюдалось сплошное выделение пара. Из него осаждались пудроподобные налеты сухих сульфатов; температура при этом была 210°.

Кратер Левинсон-Лессинга находится среди взрывчатых кратеров и расположен вторым сверху после кратера Обручева. В нем больше, чем в других кратерах, сохранялась фумарольная деятельность.

Газовые по происхождению кратеры действовали первые два дня после прорыва (Пийп, 1954). Из них выходили мощные тучи дыма. Кратер Левинсон-Лессинга в части, обращенной к вершине, имеет глубину около 80 м и внизу по склону кончается мелкими воронками глубиной 5—7 м. В кратере семь воронок взрыва. Газ, выделяющийся со дна кратера, имел резкий запах сероводорода и сернистого газа и был богат да-

рами воды. Температура фумарол была 97—290°. Среди возгонов преобладали сера и сульфаты — алуноген, гипс, калинатровые квасцы и аморфный афтиталит. Выделения имели форму пленок, оборочек, бахром, корочек, налетов, сосуллек и мучнистых налетов, преимущественно белых и желтых цветов. Выцветы в виде оборочек стелились узором по поверхности нагретой почвы и вместе с серой окаймляли устья фумарол. На внутренней стенке склона кратера внизу из-под глыбы лавы выходил сухой хлористо-водородный газ. Вокруг выхода газа образовывались возгоны галита и сильвина. Фумарола была обнаружена спустя месяц после прорыва кратера и имела температуру 460°. В сентябре эта фумарола прекратила свое существование.

Спустя год после прорыва, по нашим данным, фумаролы располагались на дне кратера в двух воронках, на перемычке между ними и на южной внутренней стенке кратера. Со дна кратера газ выделялся из открытых трещин с рокотом и свистом. Температура газа на выходе была более 500°. На поверхности глыб, обращенных к струе, осаждался белый рыхлый налет из ангидрита и тридимита. Температура газа и состав его в 1948—1949 гг. менялись. Температура в мае 1948 г. упала до 386°, а в 1949 г. снова повысилась до 490°. Состав сухого газа: HCl около 0,05, SO_2 до 0,30, CO до 0,15, H_2 до 0,25%, остальное — воздух (среднее из анализов Башариной, 1953₂).

В местах, где газ спокойно просачивался, рыхлый лавовый материал был разложен и превращен в цветные глины, среди которых находились еще не вполне разложенные участки лавы. Температура глины была около 100°. На поверхности термальных площадок образовывались выцветы сульфатов, а на глубине нескольких сантиметров были обнаружены гипс и нерастворимые сернокислые соли алюминия, железа, натрия и калия (алунит и др.). К ним примешивалась в тех или иных количествах сера. Сера в виде глянцевых корочек (переплавленная) и игольчатых образований покрывала и поверхность этих площадок.

Поверхность холодных крутых внутренних стенок кратера была покрыта налетом белых сульфатов и хлоридов щелочных металлов и магния, образовавшихся, вероятно, из растворов, циркулирующих здесь и испаряющихся около поверхности.

Состав выделяющегося газа с термальных площадок был несколько иным, чем из открытых трещин на дне; в последних меньше или совсем не было хлористого водорода.

В 1950 г. из всех эксплозивных кратеров наиболее активным оставался кратер Левинсон-Лессинга (Пийп, 1954). В мае 1950 г. большие клубы пара с температурой 120° поднимались со дна кратера.

В средней бокке образовывались квасцы и гипс. На стенках кратера было много парящих участков.

В пропариваемых участках образовывались алунит и гипс.

Год спустя, в мае 1951 г. фумаролы средней бокки заметно ослабли и стали чисто паровыми, с температурой до 70°, а парящие места на стенках кратера исчезли.

Все фумаролы на Юбилейном прорыве в первый год извержения Б. И. Пийп (1956) делит на восемь групп.

1. Фумаролы лавового потока. Эти выделения на всей площади характеризовались весьма постоянным составом. Преобладающими характерными возгонами были нашатырь и кремерзит. Под ними часто обнаруживались тонкие скопления желтых фторидов. В газе — пары воды, воздух и небольшие непостоянные количества HCl , CO_2 , CO . Температура 160—320°.

II. Фумаролы дна взплозивных кратеров. Отличительной особенностью их является резко выраженный сульфатный характер. Газ богат парами воды и содержит SO_2 и H_2S . Температура $97\text{--}270^\circ$. Возгоны — сера и растворимые сульфаты. В качестве минералов первой стадии деятельности наблюдаются фтористые соли.

III. Фумаролы начала линии прорыва. Они располагаются на юго-западном внешнем склоне насыпи кратера Обручева. Газы богаты парами воды и фтористым водородом. Температура $180\text{--}260^\circ$. Возгоны состоят из смеси фтористых минералов.

IV. Фумаролы внутренних склонов взплозивных кратеров. Газ сухой, хлористо-водородный, возгоны — галит и сильвин. Температура 460° . Эти фумаролы недолговечны.

V. Фумаролы гребней взплозивных кратеров на линии прорыва. Выделяющиеся газы характерны своей сухостью и удушливым запахом. Связаны они с раскаленными трещинами. На стенках возгоны из тенардита, тридимита, глазерита и эвхлорина.

VI. Фумаролы гребней взплозивных кратеров вне линии прорыва. Связаны с раскаленными трещинами. Они имеют незначительный дебит газов и почти полное отсутствие возгонов. Температура 840° .

VII. Фумаролы конца лавового потока. Они располагаются на внешнем склоне и у подножия кратера Заварицкого. Газ имеет резкий и удушливый запах фтористого водорода и богат парами воды. Температура $150\text{--}264^\circ$. Возгоны-смеси сульфатов, фторидов и хлоридов.

VIII. Фумаролы отдельных бомб и глыб свежей лавы. В течение месяца на глыбах свежей лавы, выброшенной из кратера, выделялись газы, судя по запаху, сернистые. На поверхности глыб образовывались выпоты сульфатов.

Фумаролы на дне взплозивных кратеров были недолговечны. Исключение представляет кратер Левинсон-Лессинга, в котором фумарольная деятельность продолжается более десяти лет. На лавовом потоке большая часть фумарол действовала только год. Состав возгонов не менялся — нашатырь, кремерзит и фтористые минералы. Фумаролы на шлаковом конусе Заварицкого — продольная и поперечная трещины — были длительное время активными. В 1949 г. наблюдалось усиление активности фумарол в связи с начавшимся роением землетрясений, выразившееся в повышении температуры и усилении концентрации кислых газов. Со временем в кислой части газов за счет уменьшения галоидных составляющих увеличилось содержание сернистых компонентов.

Экзгаляции прорыва 1946 г. Год спустя после образования Юбилейной группы кратеров в этом же районе, на высоте самого верхнего — кратера Обручева, 26 октября 1946 г. прорвался еще кратер, названный нами Апахончич. Вокруг места прорыва образовался шлаковый конус и излился лавовый поток длиной около 10 км. Извержение Апахончича было кратковременным — около месяца. Лавовый поток, ввиду большого уклона, в верхней части был менее мощный и быстро остыл. После окончания излияния движение потока некоторое время продолжалось, происходили обвалы. Лавовый поток быстро остывал и год спустя был уже покрыт снегом. Особенностью извержения, формирования и застывания шлаков и лавы было слабое выделение газов. Десять дней спустя после излияния потока на его прекратившей движение кромке слабо выделялся газ и в некоторых местах были образованы тончайшие пленки оранжевых возгонов, состоящих из хлоридов NH_4 , Na, K, Al, Fe. На поверхности многих больших блоков лавы был еще более тонкий налет хлоридов и сульфатов щелочных металлов — галита и тенардита с примесью

сильвина и глазерита. Через месяц после излияния, лавовый поток на отдельных участках в трещинах еще светился, а отваливавшиеся в результате движения потока глыбы обнажали раскаленную лаву. Газ из раскаленных трещин выделялся не интенсивно, имел едкий запах и раз-едал стекло (HF).

На высоте 1220 м на лавовом потоке Л. А. Башарина исследовала три фумаролы. Две фумаролы имели температуру выше 500°. Возгонов здесь не образовывалось. На краю потока в фумароле с температурой в 147° наряду с HCl, HF, NH₄Cl был определен SO₂.

К концу 1947 г. фумаролы, имевшие первоначально температуру 500°, почти остыли. Возгоны в течение всего года не образовывались. На шлаковом конусе возникли трещины и из них стал слабо выделяться резко пахнувший, удушливый газ. Температура фумарол была 280—460°. Лава около трещины сильно изменена фтористыми газами, на поверхности шлаков образовывался интенсивно желтый налет фтористых минералов.

Фумарольная деятельность на Апахончиче, спустя два года после его прорыва, была очень слабой, слабее, чем на Туйле, образовавшейся раньше Апахончича на 14 лет. В 1950, 1951 и 1952 гг. она стала еще слабее (Пийп, 1954₂, 1956). Струи пара выбивались из одного пункта на гребне шлакового конуса. Температура в 1950 г. была 69°, в 1951 — 58°, в 1952 — 65°. Возгоны не образовывались. Апахончич прекращал свою фумарольную деятельность.

Особенностью прорыва 1946 г. было образование только одного кратера, излившего длинный лавовый поток. Прорыв не сопровождался образованием эксплозивных кратеров, как это было в 1938 и 1945 гг. Не менее характерным были слабая фумарольная деятельность и почти полное отсутствие возгонов. Магма была не богата газами, что могло быть объяснено тем, что это была последняя порция извержения 1945 г. Фумарольная деятельность на Апахончиче была кратковременной, и даже на шлаковом конусе, который был аналогичен конусам кратеров Туйлы, Билюкая и Заварицкого, температура фумарол через год настолько упала, что стала более низкой, чем в кратерах, прорвавшихся значительно раньше.

Экспаляции прорыва 1951 г. 20 ноября 1951 г. в 5 час. утра на восточном склоне Ключевского вулкана прорвался новый кратер, названный в честь А. А. Былинкиной, погибшей в этом году при спуске с кратера (Пийп, 1954₁). Прорыв произошел на высоте 950 м. Извержение продолжалось всего 10 суток. В результате образовался шлаковый конус и лавовый поток длиной в 4 км.

Два месяца спустя фумаролы на поверхности лавового потока были еще очень слабыми. Возгонялся буроватый нашатырь с незначительной примесью кремерзита и желтых фторидов. Более сильно действовали фумаролы кратерного нагромождения. На гребне навала шлаков были обнаружены зияющие трещины сползания оболочки конуса, внутри которых ярко светились раскаленные шлаки, имевшие температуру 780°. Вблизи этих трещин, так же как и в других участках гребня конуса, образовывались лимонно-желтые, желтовато-белые и бледно-оранжевые сухие корочки фтористых солей. Газ обладал резким, удушливым запахом. Температура в местах отложения фторидов была 210—245°.

Бокки, откуда в ноябре происходили сильные взрывы, в январе были холодные. Только на краю одной из них обнаружена раскаленная трещина, из которой выделялся невидимый, но резко ошутимый газ, и осаждались

соли в виде бесцветных прозрачных шестиугольных табличек и травяно-зеленый чешуйчатый эвхлорин. Температура газа в местах отложения возгонов достигала 430°.

Спустя еще четыре месяца, в мае 1952 г., фумарольная деятельность усилилась. На потоке лавы появились мощные фумаролы, особенно вдоль западного борта. Здесь успели отложиться толстые корки снежно-белого нашатыря.

В малых количествах к нему примешивался кремерзит, придавая нашатырю в местах прикрепления корочек к лаве оранжевый цвет. К ним присоединялись незначительное количество желтых фтористых солей и тонкоигольчатая сера. Увеличивалось количество фумарол и на гребне кратера. Температура светящихся обломков была 835°. Из трещин возгонялись желтые фториды.

Общие черты и различия эксгаляций побочных кратеров Ключевского вулкана. Фумаролы делятся на фумаролы Вершинного кратера и фумаролы боковых прорывов. Вторая группа в связи с большей доступностью изучена сравнительно лучше. Здесь резко выделяются: 1) фумаролы на шлаковых конусах эффузивных кратеров; 2) фумаролы на лавовых потоках; 3) фумаролы в эксплозивных кратерах; 4) фумаролы на валах эксплозивных кратеров; 5) газовыделения из отдельных блоков и бомб.

Ф у м а р о л ы н а ш л а к о в ы х к о н у с а х э ф ф у з и в н ы х к р а т е р о в .

За время с 1932 по 1953 г. на склонах Ключевской сопки образовались восемь типичных шлаковых конуса: 1932 г.— Туйла, Биокось и Киргурич; Билюкай в 1938 г., им. Заварицкого в 1945 г., Апахончич в 1946 г., им. Былинкиной в 1951 г. и им. Беянкина в 1953 г., Тиранус и Третий, прорвавшиеся в 1938 г., хотя и эффузивные, но над каналом образовывались нагромождения массивной лавы.

В момент извержений кратеров наблюдений произведено не было, но поскольку на поверхность конуса непрерывно накладывался все новый и новый рыхлый материал — шлак, бомбы, лапилли, песок и пепел, постольку собственно фумарол еще не было. Собрать же пробу газа из извергающегося кратера было невозможно. Из наблюдений можно привести только такие: во время извержения Билюкай в момент затишья нам удалось подняться по склону конуса и спуститься в эксплозивную бокву «Сосед». Никаких следов газовых выделений тогда не было обнаружено. Только поверхность отдельных глыб была покрыта тончайшей белой пленкой хлоридов и сульфатов натрия и калия. Из изливающейся лавы поднимался голубоватый дымок и иногда происходили вспышки (сгорание газов). Обнаженный канал основного жерла Билюкай в периоды после очередных разрушений взрывами имел оранжево-желтый цвет. Эти места удалось осмотреть после прекращения извержения, и тогда было обнаружено, что этот цвет присущ лаве, измененной под действием фтора.

Фумаролы возникали на шлаковых конусах после прекращения извержения. Как правило, они были приурочены к трещинам на внешних и внутренних склонах конуса и реже вокруг дна кратера. Трещины были продольные по оси прорыва, поперечные перпендикулярно оси прорыва и концентрические—открытые и закрытые. Из открытых трещин газ поднимался из более глубоких раскаленных частей лавовых масс, на стенках трещин осаждались продукты прямого возгона. Закрытые трещины обнаруживались по эмиссии газа, изменению породы, скоплениям возгонов и, наконец, более высокой температуре, чем в окружающих местах.

Трещины в основном возникали в результате уменьшения объема лавы при ее остывании, сползании шлаковой мантии и оседании в связи с обра-

зованием пустот по мере излияния и выбрасывания лавы на поверхность. Как правило, фумаролы располагались линейно, однако были и площадные фумаролы, а также отдельные выходы газа, приуроченные к границам глыб и агломерата. При отвороте глыб обнаруживались значительные скопления возгонов.

Особенностью фумарол на шлаковых конусах было их длительное существование: на Туйле оно продолжалось свыше двадцати лет; продольная фумарольная полоса, совпадающая с осью прорыва на шлаковом конусе Заварицкого, вела себя более активно в течении десяти лет. Температура в фумаролах колебалась. В одной и той же фумароле при длительном и непрерывном понижении температуры происходило временное повышение ее в связи с усилением сейсмичности, а также активности Ключевского вулкана. Такое повышение температуры мы наблюдали на Туйле в 1937 и 1946 гг., на конусе им. Заварицкого в 1948 г.

Наивысшая температура фумарол близка к температуре раскаленной лавы (около 800°), поскольку она часто видна в глубине трещины. На поверхности таких трещин осаждались галит, сильвин с примесью тенардита, глазерита, тенорит, гематит и тридимит.

При дальнейшем остывании шлаковых конусов фумаролы локализовались около трещин и, как правило, преобладающими возгонами становились фтористые минералы и сульфаты. Больших скоплений нашатыря, какие образовывались на лавовых потоках, на шлаковых конусах мы не видели.

Длительная эксгаляция на шлаковых конусах, по нашему мнению, происходила за счет остывания мощных шлаковых масс конуса и лавы, заполнившей канал. В эксгаляциях в первую стадию преобладали галоидные газы, сменившиеся со временем сернистыми, а затем углекислыми.

Фумаролы на лавовых потоках. За последнее двадцатилетие проводились наблюдения за излиянием и формированием десяти лавовых потоков.

Фумаролы на лавовых потоках начинали проявляться вскоре же после излияния их и обнаруживались в первые дни.

На всех лавовых потоках резко выделялось два типа фумарол: фумаролы на шлаковых валах, буграх, вообще на скоплениях агломерата и фумаролы на массивной лаве.

Почти на каждом потоке, особенно вблизи кратера, образовывались шлаковые валы и бугры. Часто такой рыхлый материал прикрывал ранее излившуюся лаву. Газы проходили сквозь агломерат с образованием площадных рассеянных фумарол. Иногда газ выделялся через отдельные трещины.

В случае площадной эксгаляции поверхность агломерата покрывалась коркой возгонов, а приповерхностная часть цементировалась ими. Чаще всего это были нашатырь с примесью хлористых соединений железа и щелочных металлов. На определенной стадии фумарольной деятельности и в зависимости от атмосферных условий (сухая погода) возгоны так цементировали агломерат, что газ уже не мог свободно проходить сквозь него по всей площади и тогда он проникал через образующиеся при этом трещины. Они могли появляться вследствие сокращения объема остывающего агломерата, а также в связи с процессом эксгаляции, при котором газы прорывали наружную корку, или же в результате кристаллизации возгонов под шлаковой коркой: она вздувалась и разламывалась с образованием радиальных трещинок.

Температура фумарол была непостоянной. Образующаяся корочка не пропускала газ на поверхность, и при отсутствии активного теплообмена корка охлаждалась на глубину нескольких сантиметров. После того как

шлаковая корка разбивалась, температура на поверхности лавового потока скачкообразно поднималась с 20 до 300—400°.

Состав возгонов был более или менее постоянен: преобладал нашатырь, к которому примешивались хлориды железа и щелочных металлов.

Фумаролы на массивной лаве были приурочены к трещинам, к развалу глыб и, наконец, к контакту глыб с агломератом. Во всех случаях газы выходили на поверхность по готовым трещинам, возникавшим при движении и остывании лавового потока. Трещины были глубокие, порядка нескольких метров. При остывшей поверхности, в глубине трещины лава еще светилась и температура ее достигала 800°. У верхнего обреза трещин осаждались налеты возгонов, состоящих из хлоридов натрия, калия, железа с примесью сульфатов натрия и калия.

При выходе газа на поверхность по контакту глыб и рыхлого материала нижняя сторона глыбы покрывалась налетом возгонов. Они цементировали агломерат, газ прокладывал себе в нем путь в виде канала — «прокола».

Площадные фумаролы на развалах глыб наиболее распространены. Образующиеся возгоны постепенно заполняли пространство между глыбами и для выхода его оставались каналчики. Цементирующим возгоном был нашатырь, реже галит с сильвином. Под развалом глыб, вероятно, находилась еще достаточно горячая лава. К этому типу относились фторидные фумаролы.

Особенностью фумарол на лавовых потоках была их относительная недолговечность. Они часто переставали существовать из-за наваливания новых порций лавы. Но даже в уже неподвижных участках потока фумаролы существовали не более трех лет. К этому времени лава уже настолько остывала, что эксгаляция из нее совершенно прекращалась.

Особенностью возгонов на лавовых потоках было преобладание нашатыря над другими солями. Он обильно образовывался на потоках из кратеров Гуйлы, Киргурича, Биокося, Билюкая, Заварицкого, Былинкиной, тех потоках, которые залили древесную и травяную растительность и почти отсутствовали на лавовых потоках из кратеров Тирануса, Третьего, Апахончича и Белянкина, заливших более высокие участки склона Ключевской сопки, лишенные растительности. Распределение нашатырных фумарол было более или менее равномерное по всему потоку, и они были обнаружены как у подножия конуса, так и в десятке километров от него.

Из более высокотемпературных фумарол, у верхнего обреза трещин, в глубине которых была видна раскаленная лава, на всех потоках происходило осаждение галита и сильвина.

Не менее характерными являлись фумаролы, осаждающие фториды и медные хлориды. Чаще всего эти фумаролы были приурочены к участкам вблизи кратера.

Таким образом, для всех лавовых потоков была характерной резко галоидная эксгаляция, непродолжительная, с образованием на фоне преобладающего нашатыря и галита, сильвина, кремерзита, хлоридов железа, медных солей и сложных фторидов.

Фумаролы в взрывных кратерах. Начиная с 1932 г. на склонах Ключевской сопки образовалось восемь взрывных кратеров с воронками взрыва в них: четыре при прорыве 1938 г., четыре при прорыве 1945 г. Образования эти были одноактовые, свежего материала было выброшено чрезвычайно мало. Вал вокруг взрывных кратеров сложен старым лавовым материалом, по составу близким лавам нового извержения. Фумарольная деятельность в кратерах, расположенных на больших высотах, была более длительной, чем в кратерах, прорвавшихся ниже. Так, на дне кратера Козей, спустя одиннадцать лет

после его образования, температура фумарол была около 100°, а в нижних кратерах фумарольная деятельность прекратилась в первый год. В взрывном кратере Левинсон-Лессинга на третий год после прорыва температура была выше 300° и образовывались сульфаты; в взрывных кратерах, расположенных гипсометрически ниже, фумарольная деятельность прекратилась спустя несколько месяцев после их прорыва.

Во всех случаях фумаролы располагались на дне кратеров, на перемычках, на внутренних склонах кратеров и на внешних склонах надкратерных валов, чаще по оси прорыва.

На дне кратера газы выходили из открытых трещин, вероятно глубоких, из них с шумом вырывался горячий газ, сильно загрязненный воздухом. Температура газа была выше 400°; на поверхности глыб, находящихся на пути струй, осаждались ангидрит и тримит.

На перемычках и на внутренних стенках кратеров, в их придонной части фумаролы чаще всего имели площадное расположение. Порода под действием газов разлагалась и способствовала проникновению газов. На поверхности кратера в виде корок и наростов образовывались выцветы солей или же они скапливались под отдельными выступающими и еще неразложившимися глыбами лавы. По мере разложения лавы и образования глин выход газов по всей площади прекращался. В дальнейшем газы проделывали себе путь в виде проколов или использовали зоны контакта с неразложившимися глыбами лавы. Температура фумарол была 90–120°.

На поверхности холодных отвесных внутренних стенок взрывного кратера Левинсон-Лессинга кристаллизовались сульфаты и хлориды натрия, калия и магния. Они выделяются из концентрированных циркулирующих растворов, обогащенных сульфатами и хлоридами, образованных за счет растворения ранних возгонов.

В начале линии прорыва 1945 г. на юго-западном внешнем склоне насыпи кратера Обручева были активные фумаролы, обогащенные парами воды и фтористым водородом; температура газа в них—180—260°. Из газов осаждались возгоны фтористых минералов. Для всех взрывных кратеров весьма характерна была длительная эксгаляция сернистых газов, сменявшаяся со временем углекислыми.

Для возгонов свойственны определенные формы отложений: 1) тонкий налет на поверхности глыб из сильвина, галита, тенардита и глазерита; 2) корочки из кристаллического нашатыря и серы; 3) кристаллические скопления гипса, нашатыря, серы; 4) сталактиты сульфатов, серы и нашатыря; 5) щетки из ангидрита, гипса и серы; 6) миниатюрные потоки переплавленной серы; 7) миниатюрные конусы сульфатов, фторидов; 8) пленки гидратов окиси железа; 9) наросты, цветы, розетки сульфатов (выцветы); 10) скорлуповатые образования фторидов и нашатыря.

В эксгаляциях, связанных с разными прорывами Ключевского вулкана, мы видим как сходные, так и различные черты.

1. Наблюдается сходство в резком различии между составом эксгаляций, связанных с взрывными кратерами и с эффузивными. Эксгаляции на дне взрывных кратеров с самого момента прорыва являются резко сернистыми. Эксгаляции на шлаковых конусах и особенно лавовых потоках — резко галоидные.

2. Длительность эксгаляции и постоянство фумарол на дне взрывных кратеров и на шлаковых конусах и относительная недолговечность и непостоянство фумарол на лавовых потоках. Это объясняется тем, что первые располагаются над выводным каналом, вторые на лавовых массах, оторвавшихся от выводного канала и имеющих обычно незначительную мощность (8—10 м).

3. Среди эксплозивных кратеров одного и того же прорыва наиболее длительно активными оказывались верхние кратеры в 1938 г. — Козей, в 1945 г. — кратер Левинсон-Лессинга. Наоборот, из эффузивных кратеров наиболее активными были нижерасположенные.

4. Фумаролы на лавовых потоках всех прорывов характеризуются постоянным составом. На лавовых потоках, заливших растительность, очень обильны образования нашатыря, на лавовых потоках выше зоны растительности нашатыря меньше. К высокотемпературным фумаролам приурочены хлориды щелочных металлов. С нашатырными фумаролами связаны образования хлоридов железа (кремерзита, молизита и эритросидерита). Характерна площадная эксгаляция фторидов, влекущая за собой перерождение лав, хлоридов и сульфатов меди. На поверхности бомб и блоков часты образования выпотов галогенидов и сульфатов натрия и калия.

5. В эксплозивных и эффузивных кратерах наблюдается изменение состава эксгаляций: в первых сернистые сменяются углекислыми, во вторых галоидные сменяются сернистыми, потом углекислыми.

6. На фоне общего ослабления фумарольной деятельности в связи с усилением сейсмичности и активности Ключевского вулкана происходило усиление фумарол, приуроченных к шлаковым конусам, что выразилось в повышении температуры и увеличении концентрации кислых газов и водорода.

7. Различие проявлялось в неодинаковой интенсивности эксгаляций разных прорывов. Наиболее кратковременной и наименее обильной была эксгаляция из лавы Апахончича (1946 г.). Возможно, это объясняется тем, что Апахончич прорвался в заключительную стадию извержения 1945 г.

8. Неодинаковая продолжительность и интенсивность кратерной эксгаляций (табл. 1).

Таблица 1
Температура фумарол на побочных кратерах
Ключевского вулкана в 1946—1948 гг.

Кратер	Время прорыва		Высота места прорыва над уровнем моря, м	Максимальная температура фумарол, °С	
	год	возраст в годах		1946 г.	1948 г.
Туйла	1932	16—18	500	460	300
Биллоный	1938	8—10	900	161	78
Заварицкого	1945	1—3	1000	240	232
Апахончич	1946	0—2	1600	1150	186

Наиболее длительна ж интенсивна фумарольная деятельность была в кратерах, прорвавшихся на наиболее низких гипсометрических уровнях.

ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ШЕВЕЛУЧ

Эксгаляций извержения 1946—1948 гг. Эксгаляций Швелуча во время его извержения в 1946—1948 гг. несколько отличались от эксгаляций Ключевской сопки, что зависело от состояния и состава магмы, проявляющихся в определенном типе извержения.

Заключительная фаза деятельности вулкана Швелуч характеризовалась редкими экстремивными извержениями, приводящими к образова-

нию на старом теле вулкана андезитовых куполов. Терминальные купола в кальдере вулкана находятся в настоящее время в сольфатарном состоянии.

В 1945 г. вулкан Шевелуч вступил в эруптивную фазу. Извержение вулкана в 1945—1948 гг. заключалось в формировании на месте одного из старых куполов Кратерной вершины, нового андезитового купола, названного Суеличем. Формирование купола сопровождалось частыми каменными лавинами и более редкими катящимися раскаленными тучами. По мере выдавливания из глубины вязких андезитовых масс, роста обелисков и их падения на поверхность попадали все новые и новые массы лавы. В результате каменных лавин и извержений раскаленных туч у подножия купола Суелич образовался агломератовый поток. Из формирующегося купола непрерывно выделялся голубоватый дымок. На поверхности трещин и глыб осаждались продукты прямого возгона. Собрать пробу газов во время извержения Суелича не удалось и о его составе можно было судить по продуктам прямого возгона.

Экспаляции из формирующегося андезитового купола Суелич. Купол Суелич начал образовываться в 1946 г. в кальдере Шевелуча на высоте 2200 м над уровнем моря. Подойти к куполу и наблюдать его формирование удалось группе научных сотрудников, включавшей и автора, осенью 1946 г. К этому времени купол уже возвышался на 400 м, на его вершине резко выступали обелиски; склоны купола были сглажены рыхлым материалом.

Подъем к куполу повторялся несколько раз, летом же 1947 г. в построенном вблизи Суелича домике велись непрерывные наблюдения и в непосредственной близости наблюдался рост и обваливание обелисков, скатывание каменных лавин и извержения раскаленных туч. При ночных наблюдениях, особенно в момент обваливания обелисков, на куполе была видна раскаленная лава, температура которой, судя по оптическому эффекту, достигала 800—9,00°. Каменные лавины ночью светились. Над куполом непрерывно поднимался голубоватый дымок. На вершине купола на глыбах были видны желтые и белые пятна возгонов. По мере выдавливания лавы части вершины в виде глыб обваливались и скатывались вниз. Два раза на больших глыбах, скатившихся с вершины и остановившихся у самого подножия, удалось обнаружить возгоны.

На глыбе андезита, упавшей в декабре 1946 г. с купола Суелича и еще такой горячей, что стоять около нее было трудно, наблюдался рыхлый гигроскопический налет буро-желтого цвета. В возгоне преобладал Cl^- над SO_4^{2-} . Среди катионов в большом количестве наблюдалось закисное железо. Оптические свойства минерала из-за его гигроскопичности определить не удалось. Судя по химическому составу это был хлорид закисного железа, известный в литературе под названием лавренстит.

Второй раз возгон был снят с глыбы в январе 1947 г. Глыба была горячей. На глыбе сохранился тонкий кристаллический возгон янтарно-желтого цвета.

Возгон растворялся в воде. В нем определены Cl^- и SO_4^{2-} в почти равных количествах, натрий и калий. Под микроскопом в возгонах были обнаружены галит, сильвин и тенардит.

На купол подняться удалось 4 августа 1947 г. А. А. Меняйлову (1953). Купол гудел и дрожал, глыбы лавы обжигали, воздух был накален и удушлив. На многих глыбах, особенно на вершине, были видны желтые и белые налеты солей. Со стенки трещины, в глубине которой светилась лава, были сняты белые сухие соли. Температура поверхности глыбы, где непосредственно осаждался возгон, была около 500°. Возгоны порошковатые, сухие, сыпучие, горьковато-соленого вкуса, хорошо растворялись в воде.

Возгон содержал много SO_4^{2-} , мало Cl^- . В только что взятом образце была определена уголекислота, много натрия и калия, мало магния, следы алюминия, железа и кальция. Спектроскопически в возгоне были обнаружены Be, Pb, Cu, Mo, Cr, V, Ga, Sr, Mn.

Из андезитовой экструзии в период формирования купола, исходя из состава возгонов, выделялись сернистые (и уголекислые) газы и в меньших количествах хлористый водород. Пары воды присутствовали. Летели сернистые соединения натрия, калия, магния, кальция и железа с примесью хлоридов. В виде следов присутствовали Be, Pb, Cu, Ni, Mo, Ga, Cr, V. При охлаждении газов из них осаждались тенардит, метатенардит, глазерит, сульфогалит, астраханит, галит, сильвин и лавренсит.

В 1949 г. на купол было совершено несколько восхождений Г. С. Горшковым и А. А. Былинкиной (1954).

В апреле 1949 г. фумаролы располагались в южной части купола. Наиболее мощные из них были, сосредоточены около остроконечной иглы (обелиска), торчащей на северо-западном краю купола. А. А. Былинкина подошла к обелиску с северо-западной части. Поверхность в западной и южной частях купола была холодной. У подножия обелиска фумаролы имели невысокую температуру. У края лавинного оврага фумаролы были с более высокой температурой и вокруг них были заметны, в виде капель, возгоны серы.

При других восхождениях в 1949 г. было установлено, что отдельные участки лавы были накалины до красного свечения. В газах высокотемпературных фумарол (температура выше 500°) были определены значительные количества хлористого водорода и сернистого газа. В возгонах присутствовали сера, нашатырь, хлориды и сульфаты калия, натрия, кальция, закиси железа и в меньшем количестве магния и алюминия.

При восхождении 25 апреля 1950 г. (Горшков, Былинкина, 1954) установлено, что в северо-западной части ядра купола возвышается холм, из которого выпирала игла с вертикальными бороздами. На вершине холма находилась мощная группа фумарол, названная Главной фумаролой Суелича. Газы выходили без напора и без шума, температура их была выше 500° . Камни были покрыты цветными возгонами. Газ содержал до 4% HCl и до 2,5 % SO_2 . Возгоны представляли собой смесь хлоридов и сульфатов аммония, калия, кальция, закиси и окиси железа и в меньшем количестве магния и алюминия.

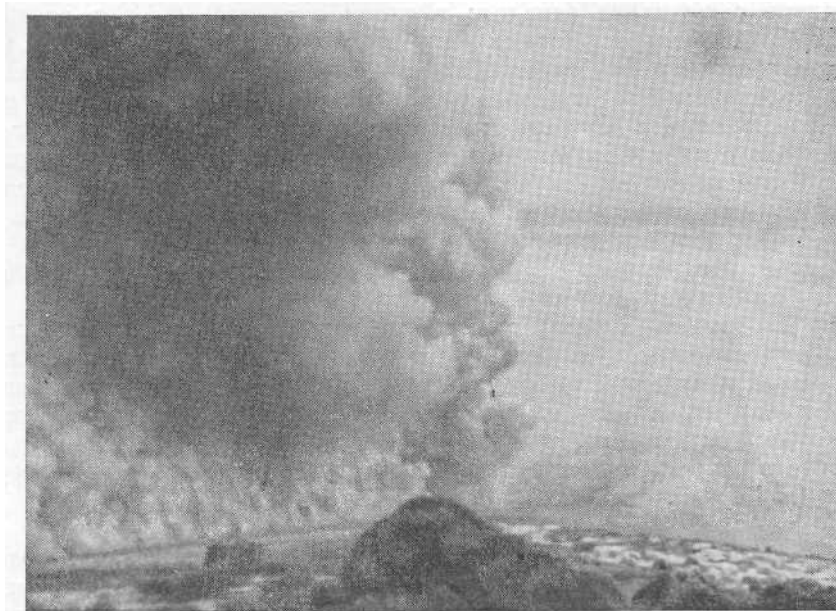
Судя по возгонам, в активную стадию формирования купола сернистые газы преобладали над галоидными. В последующую стадию остывания андезитовых масс роль галоидных газов увеличилась. Впоследствии, по нашему мнению, галоидные газы сменяются снова существенно сернистыми.

Экспалляции со свежих отложений, образованных катящимися раскаленными тучами. При одном из подъемов к куполу Суелича 5 августа 1947 г. нами было обнаружено очень интересное явление.

В долине, по которой обычно совершался подъем и которая во время извержения 1946—1948 гг. служила руслом скатывающихся с Суелича каменных лавин и раскаленных туч, не доходя трех километров до купола, мы встретили глыбы, покрытые тонким рыхлым белым, желтоватым и зеленым налетом; глыбы были теплые, иногда холодные. Соли тонким слоем покрывали внешнюю, обращенную вверх, поверхность глыб. Сорудники, поднимавшиеся к Суеличу по этой же долине несколькими днями ранее, налетов солей не заметили.

Накануне, 4 августа, произошло извержение раскаленной тучи. Из трещины на склоне купола начали вырываться густые темные клубы

«дыма», которые катились с огромной скоростью вниз по склону, все расширяясь и расширяясь (фиг. 1). За две-три минуты туча докатилась до подножия, пройдя за это время больше трех километров. Туча была горячей, поскольку заключенные в ней глыбы были раскалены (красное каление). Она имела большую разрушительную силу и сносила на своем пути старые глыбы, объемом в десятки кубических метров. По-видимому, эта туча и явилась источником эксгаляций.



Фиг. 1. Извержение вулкана Шевелуч. Катящаяся раскаленная туча; 1947 г. Фото Н.Д. Табакова.

Поскольку осаждение минеральных образований непосредственно из катящейся раскаленной тучи нам наблюдать не удалось, и в вулканологической литературе нет описаний подобных явлений, постольку считаем необходимым привести доказательства в пользу высказанного нами предположения.

Раскаленная туча прокатилась по долине, служившей нам для подъема, спустя двадцать часов. Отложения ее в это время были достаточно горячими (песок имел температуру около 300°). До прохождения тучи были дожди, и если бы возгоны осадились раньше, то вследствие хорошей растворимости они, конечно, не сохранились бы. Обнаруженные возгоны не могут представлять собой отложения около фумарол, также они не могут быть выпотами из раскаленных глыб, поскольку налеты были обнаружены на теплых и холодных глыбах. Наоборот, на горячих глыбах их не было. Глыбы не могли скатиться с Суелича уже с возгонами, поскольку, пройдя такое расстояние, налеты, разлетающиеся даже от удара молотком, конечно, не сохранились бы. Остается признать, что найденные соли осаждались из катящейся раскаленной тучи. Вначале они находились в туче, в газовом растворе, но по мере охлаждения ее переходили в кристаллическое состояние, образовывали аэродли. В отдалении от центра извержения туча их сбрасывала.

По химическому и минералогическому составу они близки к возгонам с купола Суелича и представляют собой безводные сульфаты натрия (до 60%), калия (до 6%), магния (до 4%) и кальция (до 14%). Они существенно отличаются от возгонов вторичных фумарол на застывающем агломератовом потоке этого же извержения.

Весьма интересными были тонкие налеты изумрудно-зеленого цвета. Они растворялись в воде. В возгоне обнаружено много SO_4^{2-} , следы Cl^- ; CO_3^{2-} отсутствует; K^{1+} — много; MgK^{1+} — мало. В двух образцах было определено содержание ванадия: в одном оказалось 6,44, в другом — 13,60% V_2O_5 . Спектроскопически в возгоне определены Cu, Zr, Sr. Судя по анализам, мы имеем здесь сульфаты ванадия и щелочных металлов. Под микроскопом в возгоне обнаружены: зерна светло-фиолетового минерала, изотропного, с $N = 1,486$; перепутанного тонкоигольчатого агрегата минерала с малым двупреломлением и $N = 1,510$; зерна минерала бутылочно-зеленого цвета с большим преломлением и двупреломлением, возможно, ванадиевого состава; крупные зерна изотропного минерала с $N = 1,473$; зерна минерала интенсивно-желтого цвета с черепитчатой структурой, изотропного с $N = 1,510$; тонковолокнистого, лучистого минерала с малым двупреломлением и $N = 1,480$.

Таким образом, в газах катящейся раскаленной тучи содержались сульфаты (возможно сульфиты) натрия, калия, магния, кальция, алюминия, железа и ванадия. При охлаждении газа из него выкристаллизовывались тенардит, глазерит, сульфогалит, глауберит, полигалит, астраханит и сульфаты ванадия.

По мере движения тучи сульфаты могли перемещаться в виде твердых частиц (аэрозоли).

Экспалляции из остывающего агломератового потока. В результате извержения каменных лавин у подножия купола образовывались мантия и вытянутый агломератовый поток, состоящий из глыб лавы (андезита) и вулканической пыли.

По мере развития извержения новые каменные массы накладывались на более ранние, еще не остывшие образования, увеличивая мощность отложений.

В 1948 г. агломератовый поток вытянулся языком, протяженностью в 3 км, при ширине у подножия купола 400 м и в конце до 10 м. Поток представлял собой хаотическое нагромождение глыб, погруженных в тонкий мучнистый розовый пепел. Только что упавшие с купола глыбы имели температуру до 600°. Мелкие глыбы остывали быстро, более крупные медленно.

Температура песка колебалась в результате остывания потока и наложения новых горячих масс при следующих извержениях. Максимальная температура песка, замеченная нами, равнялась 350°. Поверхность больших глыб была иногда покрыта тончайшим налетом белого возгона, состоящего из тенардита и галита (выпоты).

На агломератовом потоке, особенно в части около подножия купола, были сосредоточены вторичные фумаролы. Газ выделялся из-под больших глыб и просачивался через песок. По Л. А. Башариной, газ состоял из следующих элементов (в объемных %): HCl — от 0,006 до 0,025, H_2S — 0,02 до 0,05, SO_2 — 0,01 до 0,29, CO_2 — 0,25 до 2,5, CO — 0,02 до 0,05, H_2 — 0,05-0,15, O_2 — 19,20 — 21,0, N_2 — 77,23 — 79,60, H_2O — 4,5 до 26 мг/л.

Около выходов газа отлагались тонкие порошковатые налеты, которые покрывали обращенную книзу поверхность глыб, а также поверхность песчаных участков. Носителями газа были глыбы лавы, скатывавшиеся в раскаленном (светящемся) состоянии, и в меньшей степени пепел.

Из глыб, заваленных пеплом, в связи с их более медленным остыванием летучие выделялись более длительное время.

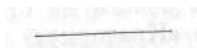
Возгоны были белые и желтые, не гигроскопичные, соленые и горькие. Часть из них растворялась в воде, часть в кислотах. Атмосферные осадки смывали возгоны, но при установлении сухой погоды они образовывались вновь.

Возгоны представляли собой сульфаты щелочных металлов, с примесью сульфатов магния и кальция и в меньшей степени алюминия. Спектроскопически в возгонах дополнительно определены Cu, Ni, Sr.

Наибольшее количество фумарол с наибольшей концентрацией газов было в апреле — июле — августе 1947 г., когда Суелич находился в наиболее активном состоянии. В 1948 и 1949 гг. фумарол на агломератовом потоке почти уже не было.

При остывании потока выделялся сернистый газ; хлора было мало; в возгонах он был обнаружен только в виде следов. При остывании больших глыб на их поверхности образовывался сплошной тончайший белый налет тенардита с примесью галита. При остывании глыб, засыпанных пеплом, выделяющиеся из них газы проникали через тончайшую вулканическую пыль, разлагали ее и частично заимствовали из нее щелочные металлы, алюминий, кальций и магний. На поверхности песчаных площадок образовывались налеты из тенардита, мирабилита, астраханита, глауберита, гипса, ангидрита, алуминита, эпсомита и натрово-калиевых квасцов.

Эксгаляции вулкана Шевелуч отличались от эксгаляций Ключевского вулкана. С активным состоянием связано отделение газов преимущественно сернистого и углекислого состава с небольшой примесью галоидных. После прекращения извержения в процессе кристаллизации и остывания андезитовых масс купола среди эксгаляций увеличивалось количество галоидных газов и соответственно галогенидов в возгонах. Можно ожидать, что со временем галоидные газы снова сменятся сернистыми и купол вступит в сольфатарное состояние.



Глава II

СОЛЬФАТАРЫ И МОФЕТЫ

В длительную стадию затухания вулканов в их кратерах и на склонах проявляются сольфатары.

Сольфатары характеризуются определенным температурным режимом и составом. Среди преобладающих паров воды присутствуют CO_2 , H_2S , SO_2 , CO , CH_4 , H_2 , O_2 , N_2 . Газы не отражают истинного состава магматических эксгаляций. Они являются остаточными от адсорбции и растворения, поскольку проходят через породы, часто насыщенные водами. Сернистый газ и сероводород вблизи поверхности частично окисляются с образованием серной кислоты, которая в условиях влажности пропитывает породы и способствует их разложению. Когда район насыщен грунтовыми водами, поднимающиеся газы растворяются в них. На дневной поверхности появляются грязевые котлы, грязевые вулканчики, термальные источники с кислыми сульфатными водами.

СОЛЬФАТАРЫ НА СТАРЫХ ЭКСТРУЗИВНЫХ КУПОЛАХ «КРАТЕРНОЙ ВЕРШИНЫ» ВУЛКАНА ШЕВЕЛУЧ

Газовый и температурный режим на старых экструзивных куполах, образующих так называемую «Кратерную вершину», устойчив. Поднявшись на «Кратерную вершину», попадаем, особенно это приятно зимой, в царство тепла. Сотни струй газа поднимаются из-под глыб лавы, большие площадки парят и на поверхности их осаждаются разноцветные возгоны и выцветы.

В 1937 г. к сольфатарам «Кратерной вершины» было совершено восхождение А. А. Меняйловым (1938) и И. З. Ивановым (1938), которые обследовали четыре сольфатары, расположенные на высоте 2300—2500 м. Температура газа была 90—100°, состав его: H_2O — 75—85 вес.%; H_2S — 2,92—14,28; CO_2 — 9,95—80,42; воздух — 15,17 — 16,66 объемн.%. В возгонах И. З. Ивановым была обнаружена сера, в конденсированной воде — серная кислота.

О выцветах упоминаний нет, но они, судя по сильному изменению пород, конечно, образовывались.

В 1946 г., когда мы поднялись на «Кратерную вершину», сольфатары имели тот же вид. Состав выделявшегося газа изменился мало. Температура у большинства выходов газа не превышала 100°. Правда, на отроге, близко проходящем к извергающемуся куполу Суелич, образовались новые трещины, из которых энергично выделялся газ с температурой, значительно превышающей 100°, и имеющий иной состав.

На старых сольфатарных полях газ выделялся как из открытых трещин (температура там бывает несколько выше 100°), так и просачивался через агломерат и песок (температура 92—98°).

В первом случае на стенках трещин и на поверхности соседних глыб из энергично выделяющегося газа осаждалась сера в форме красивых янтарных игольчатых кристаллов. Вместе с такой серой других минералов почти не образовывалось.

При просачивании газа через агломерат на термальных площадках образовывалось много сульфатов. Дожди смывали их, но при установлении сухой погоды они снова появлялись.

Для выцветов сольфатар «Кратерной вершины» существовали характерные структурные формы, очень близкие к описанным А. Н. Заварицким для Авачинского вулкана. Наиболее распространенными были образования в виде розеток, напоминающих грибы лисички, как их удачно сравнивал Заварицкий. Размер розеток не превышал одного-двух сантиметров, однако часто они так близко одна к другой прикасались, что образовывали сплошную корку. Розетки нарастали вокруг глыб породы, где она выступала на поверхность песка, и тогда ближе к породе они были окрашены в оранжевые цвета, а дальше от породы имели белую окраску; выцветы окружали выступающие глыбы, но не садились на их поверхность. Часто образовавшиеся сплошные корки выцветов затрудняли выход газа.

Нами было исследовано три поля: «Осенней сольфатары», Центральное вершинное, поле отрога, близко расположенного к куполу Суелич. Осенней сольфатарой была названа первая сольфатара, встреченная при подъеме на «Кратерную вершину» по южному склону. Лавовая гряда вытянута в широтном направлении, и из трещин в лаве непрерывно выделялись струи пара. На термальных площадках в хорошую погоду образовывались обильные выцветы.

В продолжение ряда лет на термальных площадках отбирались и анализировались пробы газа и минеральные отложения около них. Газ «Осенней фумаролы», поданным Л. А. Башариной (1953_{1,2}), состоял в основном из H_2O — 83,91 вес. %. Остальные 16% составляли: H_2S — 0,15 до 0,90; SO_2 — 0,51 до 1,40; CO_2 — 19 до 61; CO — 0,02 до 0,09; H_2 — 0,10 до 0,60; O_2 — 9,00 до 16,50; N_2 — 32 до 63%.

Всегда преобладали пары воды и углекислый газ, обязательно присутствовали сернистый газ и сероводород.

Выцветов особенно много образовывалось в августе 1947 г. Бросалось в глаза преобладание желтых и оранжевых образований на открытых термальных площадках, белых и светло-зеленых — под глыбами.

На «Центральной кратерной вершине» сольфатары располагались как в кратерном провале, так и на окружающих гребнях и склонах. На юго-восточном гребне, обращенном к Суеличу, пары с шумом выделялись в нескольких местах из межпластовых и секущих трещин в лаве. На поверхности трещин в большом количестве осаждалась самородная светло-желтая игольчатая сера. Термальные площадки были покрыты коркой разноцветных выцветов. Температура газа, выделяющегося из трещин, достигала 142°, температура на глубине 10 см под песчаными площадками не превышала 98°.

Выцветы, отлагающиеся около трещин на мало измененной лаве, отличались от тех, которые оседали на преобразованных в каолинит породах: они были обогащены натрием, калием и магнием.

Лава, через которую просачивался газ, в большей части перерождена в светлую сыпучую массу, пропитанную серной кислотой, состоящую из опала и глинистых минералов.

Под корочкой растворимых выцветов в глине и опаловом песке мы находили скопления гипса и серы.

Сольфатары «Кратерной вершины» имели температуру 90—140°. Среди выделяющихся газов преобладали пары воды и углекислый газ. Сероводород и сернистый газ присутствовали в переменных количествах. Хлористый водород отсутствовал. На поверхности трещин и в окружающей осаждалась самородная сера. На термальных площадках выкристаллизовывались сульфаты алюминия, железа, кальция, магния, натрия и калия — галотрихит, пиккерингит, алуноген, кокимбит, мелантрерит, эпсомит, мендоцит, каинит, натровые и калиевые квасцы, гипс, бассанит, ангидрит, фиброферрит и другие минералы.

Спектроскопически в выцветах определены Cu, Co, Ni, Mo, Ga, Cr, V, Sr.

МОФЕТЫ НА СТАРОМ ПОБОЧНОМ КУПОЛЕ КАРАН ВУЛКАНА ШЕВЕЛУЧ

Старый побочный купол Каран находится на юго-западном склоне Шевелуча. Купол в большей своей части остыл, и только на восточном его склоне остались две термальные площадки с газовыми выделениями. Размер их всего несколько сот квадратных метров. На фоне грубоглыбовой поверхности склона они выделяются сглаженностью и сложены разноцветными глинами. Часто поверхность поля покрыта цветной тонкой плотной корочкой, на которой образован замысловатый кружевной рисунок из окислов железа.

Газы, по Л. А. Башариной (1953_{1,2}), состоят на 95% из паров воды; углекислый газ в сухом газе составляет 80 объемн. %; сероводорода всего 0,2%; остальное — воздух. В сухую погоду на поверхности термального поля выкристаллизовывались белые и желтые выцветы растворимых сульфатов. Глины имеют красную, коричневую, оранжевую, фиолетовую, голубую, зеленую, белую окраску. Некоторые выступающие глыбы глины красного цвета с ярко выделяющимися белыми вкрапленниками были очень сходны с неизменными андезитами. На некоторых глыбах были видны все стадии сернокислотного разложения. С поверхности глыбы имели белый цвет, во внутренней части — красный, с сохранившейся порфировой структурой. Красные тона характерны для менее измененных андезитов.

В глине встречались участки, обогащенные самородной серой и гипсом, а на некоторой глубине были обнаружены обособления белого ноздреватого опала.

На термальной площадке до 1 м глубины была замерена температура. Она оказалась постоянной и равнялась 92°. С поверхности были сняты выцветы алуногена. На глубине 5—10 см глина была обогащена серой, гипсом, ангидритом и опалом. Глубже пошли влажные горячие глины светлых тонов, с гнездами белого ноздреватого опала.

На втором термальном поле, расположенном выше первого, газ выходил из трещинок и проколов в глине. На некоторых участках термального поля газ имел более низкую температуру (60—70°) и состоял из паров воды и углекислого газа. Выцветов и серы здесь не образовывалось; поверхность поля вблизи выхода газа была покрыта зеленым мхом.

Сольфатары и мофеты располагаются в кратерах, в кальдерах, на склонах и у подножия вулканов, находящихся в длительном спокойном межпароксизмальном состоянии или затухании вне зоны обильных грунтовых и поверхностных вод, в частности выше зоны таяния снегов, или на крутых склонах, не благоприятствующих скоплению атмосферных вод.

Они характеризуются установившимся на длительное время постоянным режимом.

Температура сольфатар несколько выше точки кипения воды на этих высотах или приближается к ней.

В газах преобладают пары воды (большая часть их атмосферного происхождения) и углекислый газ. В малых количествах присутствуют сероводород, сернистый газ, сероокись углерода (COS), бор и мышьяк. Галоидные газы отсутствуют.

Когда сернистые газы начинают играть очень незначительную роль, сольфатары переходят в мофеты.

В условиях благоприятной высоты и рельефа, обеспечивающих скопления атмосферных и грунтовых вод, образуются гидросольфатары.



Глава III

ГИДРОСОЛЬФАТАРЫ

При благоприятном рельефе, обеспечивающем скопление грунтовых и атмосферных вод, проходящие сквозь них сольфатарные газы нагревали их, а в результате растворения газов и взаимодействия с породами создавался своеобразный химический состав этих вод. Сольфатары образовывали гидросольфатары. Характерно для вод: кислая реакция (рН опускалось до 1), аммонийно-кальциево-магниевое-алюминиево-железисто-сульфатный состав, обогащение бором. В водоемчиках без стока воды они были наиболее кислыми и минерализованными. В зависимости от количества воды, что часто стояло в связи с атмосферными осадками, гидросольфатары имели различный вид: при малой насыщенности водой проявлялись грязевые вулканчики, грязевые котлы, грязевые лужи. Через густую горячую грязь непрерывно или пульсационно выделялся газ. Когда район был богат грунтовыми водами, образовывались кислые термальные источники, озера, лужи. Часто непосредственно было видно формирование термальных источников за счет талых вод ледников.

ГИДРОСОЛЬФАТАРЫ НА ВУЛКАНЕ КОШЕЛЕВА

Гидросольфатары в полукальдере вулкана Кошелева. Сольфатары и гидросольфатары находятся в центральной полукальдере вулкана, на высоте 1200 м. В крутых обрывах обнажаются лавы, чередующиеся с туфами, и белые алунизированные породы. Последними сложена поднимающаяся здесь белая конусообразная гора, у подножия которой и находятся гидросольфатары. Еще издали видны мощные струи пара. При приближении к ним слышен грохот, за что эти ключи местными жителями были названы Гремучими (фиг.2). На ровной площадке, сложенной белыми и кремевыми каолиновыми и алуниновыми глинами, выходят десятки паровых струй, кипящих ключей и озерце. На поверхности парящих участков образуются обильные отложения белых и оранжевых гидроскопических сульфатов. В озерцах со дна происходит бурное выделение газов, в некоторых вода кипит и периодически подбрасывается на полуметровую высоту. Грохот от бурного вскипания, подбрасывания воды и даже камней, в наше посещение в 1953 г. заглушал голоса. Здесь, как нигде, видно участие поверхностных вод в формировании термальных источников. Ручьи от таяния ледников спадают в горячие трещины, вызывают бурное парообразование. В местах скопления больших масс воды образуются горячие озера. Сформированная этим путем минерализованная вода содержит до 1,2 г/л солей; она кислая (рН = 2,6), содержит

ионы (мг/л): водорода 2,4; аммония 93; натрия 58; магния 13; калия 44; алюминия 20. Вода сульфатная ($592 \text{ мг/л SO}_4^{2-}$), содержит незначительные количества галоидов — хлора 8 мг/л, фтора 0,6 мг/л и метаборную кислоту — 73 мг/л. Спонтанный газ, выделяющийся в закрытом водоемчике, состоял из CO_2 (90,62), CH_4 (1,07), O_2 (0,04), N_2 (8,27%), H_2S — сильный запах (аналитик С. С. Крапивина).



Фиг. 2. Гидросольфатары на центральной полукальдере вулкана Кошелева

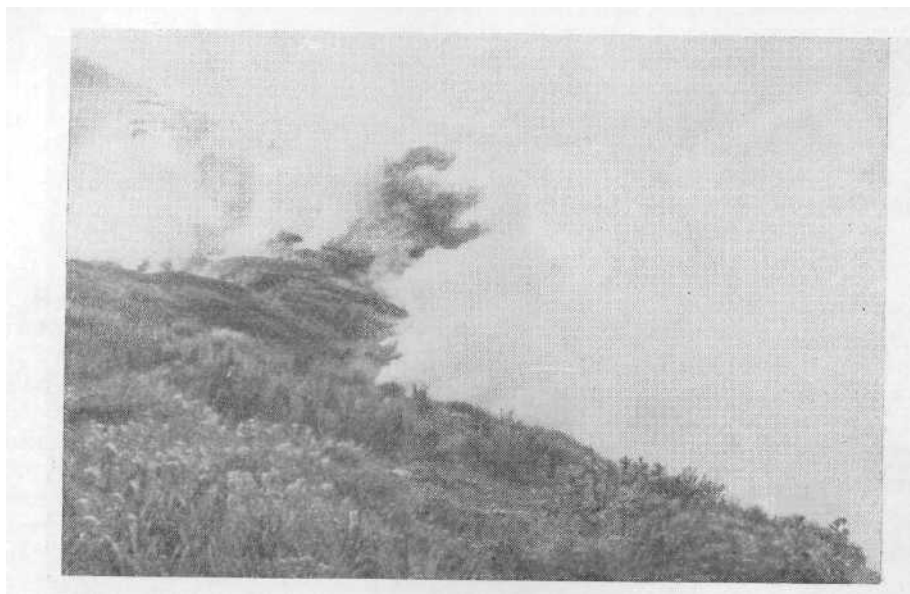
На сухой термальной площадке была взята проба газа. В ампуле сконденсировалась вода. В сухом газе после вычета воздуха оказалось CO_2 - 42,34%, CH_4 - 12,30%, H_2 - 3,20%, N_2 - 42,16%, т. е. так же, как и в спонтанном газе, преобладал углекислый газ, присутствовал метан и дополнительно водород. Отношение CO_2 к CH_4 в сухой сольфатаре 3 к 1, а в гидросольфатаре 90 к 1.

Кислая вода и норовые растворы преобразовывали лаву в каолинитовые и алунитовые глины, на поверхности которых в хорошую погоду выкристаллизовывались обильные выцветы, состоявшие из сульфатов алюминия и магния. Судя по составу лав, перерожденных пород, выцветов, минеральный состав воды формировался за счет эксгаляций и окружающих пород.

Гидросольфатары у подножия вулкана Кошелева. У подножия вулкана Кошелева на высотной отметке 770 м с его юго-западной стороны сосредоточены выходы термальных источников. Они начинаются на косогоре голый термальной площадкой с мелкими выходами кипящей воды. Здесь же находится несколько луж с кипящей грязью (температура 97°). В черной жидкой массе грязи рассеяны сульфиды. В более повышенных частях косогора встречаются выходы многочисленных теплых железистых ключей, отлагающих оранжевые гидраты железа. Ниже по косогору вытекает горячий ручей. В его русле обильны оранжевые и зеленые термо-

фильные растения. Дно покрыто ячеистым травертином, состоящим из кальцита. Ручей впадает в овальное теплое озеро; со дна озера, в прибрежной его части выходят газы, на берегу несколько выходов горячих ключей.

Основная термальная деятельность приурочена к глубокому оврагу, протягивающемуся в широтном направлении. Борты оврага крутые, покрыты цветными глинами, местами интенсивно парят. Из глиняных



Фиг. 3. Гидросольфатары у подножия вулкана Кошелева. Грязевые котлы на Восточно-Паужетских гидросольфатарах

бугров выходят паровые струи и на поверхности их образуются выцветы сульфатов. На дне оврага много выходов газа и термальных ключей (фиг.3). В верховьях оврага преобладают грязевые озера, со дна которых из маленьких проколов бурно выделяется газ, и ямы с кипящей на дне мутной кислой водой. Несколько ниже появляются более глубокие ямы, из которых с грохотом и свистом вырываются густые белые клубы пара, на их дне бурлит вода. Бурное паровыделение происходит в связи с попаданием воды протекающего здесь холодного ручья в горячие трещины и пропадающего на некоторое время под землей. В нижней части термального поля этот ручей появляется уже горячим.

Вода в грязевых кипящих озерах кислая ($\text{pH} = 5,5$) и имеет состав ($\text{мг/экв}\%$): $\text{Na} + \text{K} - 50,02$; $\text{Cl} - 1,98$; $\text{CO}_3 - 0,2504$; $\text{Mg} - 16,24$; $\text{SO}_4 - 98,07$; $\text{HBO}_3 - 0,2945$; $\text{Ca} - 33,73$; $\text{H}_2\text{SiO}_3 - 0,1470$ (аналитик Г. А. Гонсовская). Общая минерализация воды $3,1735 \text{ г/л}$.

На термальной площадке была взята проба газа. По охлаждению в ампуле сконденсировалась вода; в сухом газе определено (объемн. %) $\text{CO}_2 - 19,15$; $\text{CH}_4 - 1,56$; остальное воздух; отношение $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 14 : 1$.

Восточно-Паужетские гидросольфатары. В 4 км на восток от Паужетских термальных источников находится активное термальное поле. По дну оврага в крутых берегах течет горный ручей; на левом его берегу выходят несколько теплых ключей с температурой воды $60-70^\circ$. На правом берегу, на фоне обильной травяной растительности выделяются голые термальные площадки, покрытые разноцветными глинами. В возвышенных

частях берега термальные поля Сухие и во многих местах их выходят струи пара. Пар выделяется с поверхности всей площадки, а также из устьев проколов, увенченных небольшими глиняными бугорками. Серы около выходов газа очень мало, следовательно концентрация сернистых газов мала. Выцветов в наше посещение не образовывалось. Температура газа 98°.

Несколько ниже, ближе к тальвегу ручья находится почти горизонтальная площадка размером 10 X 10 м. На площадке имеются десятки небольших отверстий, из которых вытекает кипящая вода и сквозь ее тонкий слой с бульканьем проходят газы. Струйки образуют прихотливую сеть ручейков, сливающихся вместе при впадении в холодный горный ручей. Температура воды 87°, вода слабо кислая (рН = 6).

Еще ниже у самого зеркала ручья находится поле грязевых котлов; в некоторых на дне находится горячая грязь с температурой, равной 80°, другие совсем остыли. Вокруг этих котлов расположены трубы с кипящей водой.

В некоторых котлах на дне оказалось немного мутной горячей воды. Вода кислая (рН = 3,4), слабо минерализованная (сумма солей — 1,46 г/л), сульфатная (SO_4^{2-} — 906 мг/л); хлора всего 6 мг/л. Характерным является обилие аммоний-иона (195 мг/л); при малом содержании натрия и калия (7 мг/л); кальция много (32 мг/л), железа (Fe^{2+} — 46, Fe^{3+} — 17 мг/л) и алюминия (27 мг/л). Кремневой кислоты — 171 мг/л.

Глины, образовавшиеся в результате разложения пород, имеют белую, голубую и красную окраску. Белая глина, судя по химическим и оптическим свойствам, каолинит с примесью алунита. В пробе газа, взятой на сухой термальной площадке, кроме воздуха определено 0,30% водорода.

ГИДРОСОЛЬФАТАРЫ В РАЙОНЕ ПАУЖЕТСКИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Гидросольфатары находятся на террасе в 800 м к востоку от Паужетских термальных источников, характеризующихся натрово-хлоридным составом воды и гейзерным проявлением.

Термальное поле сложено цветными глинами. На поверхности глины красные, на некоторой глубине голубые и белые. В голубых глинах рассеяны сульфиды. Термальная площадка парит; температура пара 99°. Здесь же находятся миниатюрные кратеры и трубы, в которых кипит вода или грязь; из кратеров выливаются миниатюрные потоки голубой глины, часто покрытые тонкой пленкой черных сульфидов с температурой воды 98°. В мелких грязевых котлах на дне находится красная и голубая жидкая глина, часто булькающая от выделяющегося сквозь нее газа. Температура глины 92°. В средней части термального поля сосредоточены водоемчики без стока. Температура воды в них колеблется от 24 до 86°. Вода кислая (рН меньше 3), минерализованная (сухой остаток 2,72 г/л), сульфатная (SO_4^{2-} — 1,8г/л), при малом количестве хлора (11 мг/л); обнаружен фтор. В воде много иона аммония (225 мг/л), натрия и калия (315 мг/л), присутствуют кальций, магний, алюминий и железо.

ГИДРОСОЛЬФАТАРЫ В РАЙОНЕ ВУЛКАНА КИХПИНЫЧ

В верхнем течении р. Гейзерной, в 2—3 км от подножия Кихпиньча на левом берегу сосредоточены выходы газов, грязевые котлы, кипящие озера, кипящие колодцы и термальные источники. Берег сложен цветными глинами. В более высоких и крутых частях долины парят многочисленные площадки. Температура поверхности их при 14° воздуха достигала

42—44°, на глубине 10—15 см 97—127°. На поверхности термальных площадок вокруг выступающих глыб лавы выкристаллизовывались белые растворимые сульфаты, образуя корочки, розетки и ажурные оторочки. Под корочкой выплетов обнаружены скопления янтарно-желтой самородной серы и белого опала.

В некоторых местах газы вырываются с шумом из канальчиков, окруженных коркой кристаллической серы.

Ниже по склону берега находятся грязевые лужи, озерки, колодцы с кипящей водой и термальные источники. Вода в некоторых водоемах ритмично вскипает и подбрасывается на полуметровую высоту, стенки некоторых из них покрыты травертином. Температура воды 97,5°. Температура воды в термальных источниках колеблется от 38 до 80°. В руслах ручьев обильны скопления термофильных водорослей.

Состав и кислотность воды не одинакова. Источники с большим дебитом имели $\text{pH}=5,7-6,2$ и слабо минерализованную воду (сумма солей — 242 мг/л); содержание иона аммония 21 мг/л; вода кальциево-сульфатная (SO_4^{2-} — 121 мг/л). Вода обогащена кремнекислотой (H_2SiO_3 — 196 мг/л).

В пасмурную погоду сильный запах сероводорода вызывал тошноту. У выходов сольфатар отлагалась сера. При охлаждении пробы газа сконденсировалась вода и на ее поверхности плавала сера. В пробе газа Л. А. Башариной определены (объемн. %): CO_2 — 1,15; N_2 — 4,02; остальное — пары воды и воздух.

Лавы и туфы в районе сольфатар, паровых струй и термальных источников полностью разложены и превращены в глинистые массы из алунита, каолина и опала.

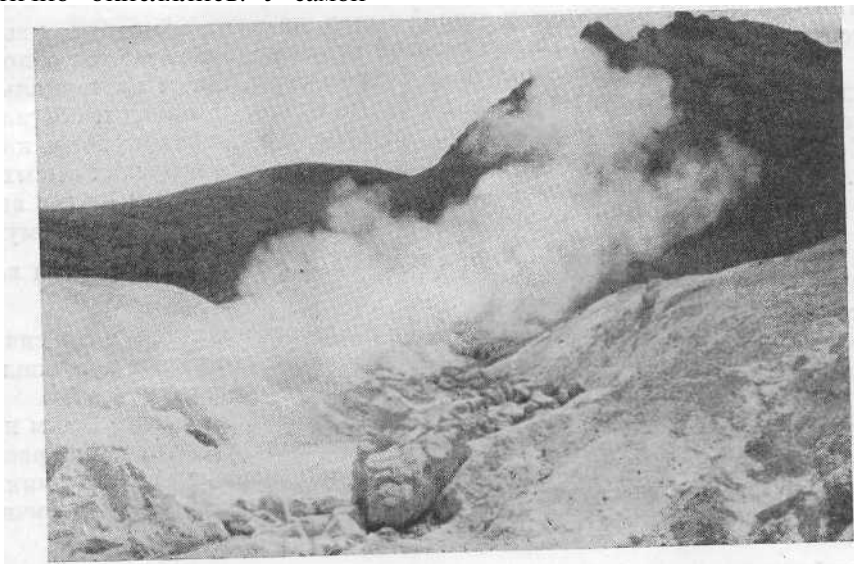
СОЛЬФАТАРЫ И ГИДРОСОЛЬФАТАРЫ НА ОСТРОВЕ КУНАШИР

В 1956 г. нам удалось детально исследовать сольфатары на вулкане Менделеева и в кальдере Головнина на острове Кунашир.

Сольфатары и гидросольфатары на вулкане Менделеева. Вокруг молодого дацитового купола на склонах старой постройки вулкана Менделеева находятся несколько активных термальных полей, сольфатар и гидросольфатар. Северо-восточное сольфатарное поле приурочено к верховью Кислой речки. На крутых склонах на высоте 400 м выходят сотни газовых струй. Андезиты в местах пропаривания разложены и превращены в белые опаловые породы, обогащенные серой. Устья выходов газа инкрустированы янтарно-желтой серой. Серой же сложена поверхностная корка, покрывающая термальное поле. Эрозией и горными выработками (японцы в прошлом здесь добывали серу) вскрыты более глубокие горизонты. Обеленные, лишенные железа опаловые и глинистые породы на глубине 5—6 м сменяются черными плотными и землистыми породами, обогащенными дисульфидом железа — мельниковитом. Непостоянство химического и минералогического составов и необычный парагенезис минералов — пирит, маркозит, сера, алунит, опал—вероятно, обязаны условиям их образования, приуроченности к границе нисходящих поверхностных кислых растворов с сульфатным железом, выщелоченным из пород восходящими сольфатарными газами, богатыми сероводородом.

Восходящий газ на выходе имел температуру 98°. Преобладающими в нем были пары воды. В меньшем количестве отмечалась углекислота, еще меньше — сернистые газы. В малых количествах присутствовал хлор (на 100 частей: HCl — 8; S — 92). Сернистые газы в большей части состояли из SO_2 ; H_2S содержалось мало (на 100 частей: H_2S — 5,4, SO_2 — 59,8,

SO₃— 34,8). Несмотря на обильное серообразование у самой поверхности, газы не были концентрированными, в частности запаха сероводорода совершенно не ощущалось. В искусственных конденсатах была незначительная минерализация за счет сульфатов породообразующих компонентов, серы и кремния. Сернистые газы частично окислялись. У самой



Фиг. 4. Гидросольфатары на вулкане Менделеева (остров Кунашир).
Фото А. Т. Куракина

поверхности происходило образование серной кислоты, которой и были пропитаны породы, и выпадение серы. На поверхности термальных площадок в хорошую погоду образовывались корочки выцветов сульфатов алюминогена и галотрихита. На поверхности сульфидной породы в результате окисления сульфидов выкристаллизовывались мелантерит и рёмерит.

В русле Кислой речки находится несколько термальных площадок с грязевыми котлами, грязевыми вулканчиками и водоемчиками с кислой сульфатной водой. Нагрев воды и минерализация ее происходят в результате проникновения сольфатарных газов: анионный состав воды и состав спонтанных газов в совокупности аналогичны составу газов вышерасположенных сольфатар. Вода кислая (рН = 2,10) сульфатная, с малым содержанием хлор-иона. Спонтанный газ состоит преимущественно из углекислоты (CO₂ — 87,07, H₂ — 0,7, CH₄ — 2,4, N₂ — 9,83 объемн. %).

К юго-восточному сектору вулкана приурочено второе сольфатарное поле. На крутых склонах его выходят десятки струй газа. Места выходов инкрустированы серой. Лава и туфы на значительной площади разложены и превращены в опаловые, алунитовые и каолинитовые породы, обогащенные серой. Из-под сольфатарного поля вытекают кислые сульфатные воды, содержащие углекислый газ. Судя по анализам газов и конденсатов, галогидные газы отсутствуют.

Иной вид имеет сольфатарное поле у подножия дацитового купола с северо-западной стороны (фиг. 4).

Почти на горизонтальной площадке имеется два выхода газа. Верхний представляет собой яму, из которой с шумом вырываются клубы пара. Столб пара иногда достигает высоты 100 м. На дне ямы находится

жидкая сера, которая разбрызгивается струей газа. Над ямой нависает стенка, с которой спускаются сизо-фиолетовые сталактиты серы. Сталактиты при охлаждении становятся желтыми. Вероятно, происходит переход моноклинной серы в ромбическую. Из газового столба выпадает тонкодисперсная сера — сульфурит, которая покрывает мощным слоем окрестности.

Ниже по склону расположен второй выход, из которого с шумом вырываются белые клубы пара. Силой газовой струи подбрасываются обломки серы и породы. Выход газа окружен бугром серы. Лавы на термальной площадке разложены и превращены в белые опаловые породы, обогащенные серой. В результате разрушения кварцевого дацита купола кварц освобождается и образует скопления кварцевого песка в руслах высыхающих летом ручьев. Из-под второй сольфатарной струи в 8 м от нее вытекает кислая (рН = 1,65) сульфатная вода, характеризующаяся формулой

Курлова $M_{2,3} \cdot \frac{(SO_4 + HSO_4)_{98}}{H_{45}Al_{37}}$. Хлора всего 0,0167 г/л, Температура воды 90–92°.

Особенностью сольфатар вулкана Менделеева является интенсивное серообразование, в результате чего скопления ее часто имеют промышленное значение и в прошлом эксплуатировались японцами.

В пониженной части с западной стороны вулкана на высоте 200 м проявляются типичные гидросольфатары. На термальной площадке располагаются грязевые котлы с кипящей и подбрасывающейся грязью, миниатюрные грязевые вулканчики, изливающие горячую грязь, водоемчики с горячей кислой сульфатной водой.

Сольфатары и гидросольфатары в кальдере вулкана Головнина. Сольфатары и гидросольфатары приурочены к молодым дацитовым куполам в кальдере Головнина (фиг. 5).

На крутом, как бы вырванном склоне центрального западного купола выходят газы, а у подножия его, заполняя как бы воронку взрыва, находится кипящее озерко. Газы выходят со многих участков дна озера, нагревают и минерализуют воду. Состав газов сольфатар надводной и подводной части купола, вероятно, одинаковый. В сольфатарах преобладают пары воды и углекислота; присутствуют сернистые газы и в меньших количествах хлористый водород (на 100 частей: HCl — 15; S — 85); сернистые газы (на 100 частей: H₂S — 5, SO₂ — 44, SO₃ — 51). Минеральный состав вод в маленьких водоемчиках у подножия куполов формируется за счет конденсации и растворения сольфатарных газов и отражает их состав. Воды

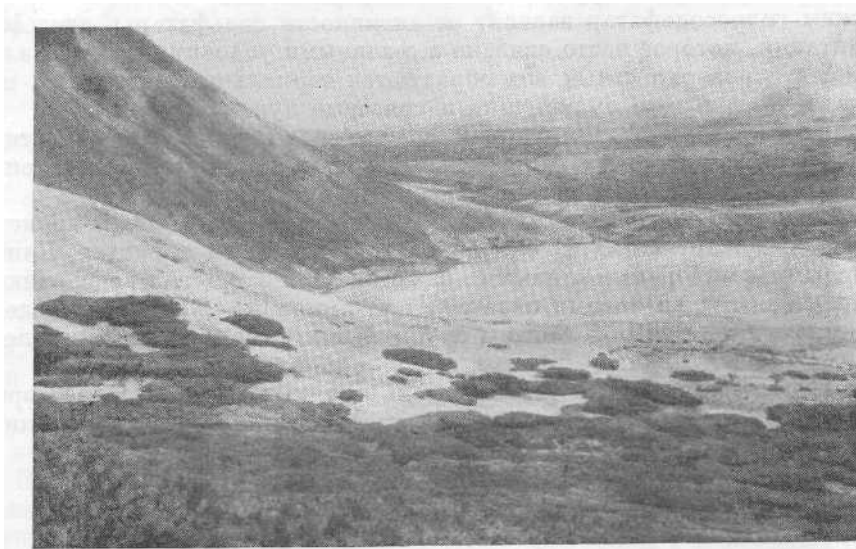
эти кислые (рН = 1,64), сульфатно-хлоридные, газ в основном состоит из углекислого газа: N₂ — 2,29; O₂ — 0,19 объемн.%).

$M_{1,4} \cdot \frac{Cl_{37} \cdot SO_4^{58}}{H_{26}Ca_{38}}$ Спонтанный
(CO₂ — 95,67; CH₄ — 1,32;

Близкий состав имеют вода и спонтанный газ кипящего озерка, заполнившего, вероятно, воронку взрыва у подножия сольфатарного поля.

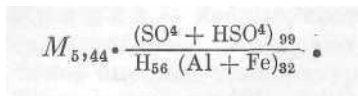
Вода кислая, рН = 2,50, $M_{0,92} \cdot \frac{Cl_{59} \cdot (SO_4 + HSO_4)_{99}}{Ca_{34} \cdot H_{23}}$. Спонтанный газ состоит из CO₂ — 93,42, H₂ — 0,70, CH₄ — 0,95, N₂ — 4,93%. Он отличается от сольфатарного отсутствием сернистых газов и хлористого водорода: они растворились в воде. При частичном окислении сернистых газов в озерке образуется коллоидная сера, которая, коагулируясь, осаждается на его дне и частично с газовыми пузырьками выносятся на поверхность, образуя серную пену. В прошлом серные озерные илы эксплуатировались японцами. Дациты на термальной сольфатарной площадке перерождены в опал, к которому примешивается сера и алунит.

На втором центральном куполе сольфатары приурочены к склону, обращенному к кальдерному головнинскому озеру. Лавы разложены и перерождены в белые опаловые, обогащенные серой, породы. Десятки струй газа выходят на крутом склоне. Места выходов газа инкрустированы



Фиг. 5. Гидросольфатары в кальдере вулкана Головкина.
Фото А. Т. Куракина

серой. Из-под сольфатар вытекает термальная, кислая ($\text{pH} = 1,81$), сульфатная вода, содержащая $\text{H}_2\text{SiO}_3 = 0,4150\text{г/л}$. Ее состав определяется формулой



На берегу большого кальдерного озера находятся еще три термальные площадки. Сольфатары приурочены к пониженным местам, обеспечивающим скопление поверхностных вод. Поэтому здесь много грязевых котлов, луж и термальных источников. Наиболее интересным является так называемое черепаховое сольфатарное поле. Горизонтально залегающие озерные отложения в этом месте куполообразно приподняты поднимавшейся лавой, не вышедшей на поверхность, и разбиты беспорядочной системой трещин. Лава еще не остыла, и через трещины в озерных отложениях выходят газы, имеющие температуру 98° . Судя по искусственным конденсатам выделяющихся пара и газов, хлористый водород присутствует, хотя и в малых по сравнению с сернистыми газами количествах ($\text{Cl}^- = 0,0193 \text{ мг/л}$; $\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- = 0,0767 \text{ мг/л}$). Озерные отложения, представляющие собой обломки дацита, андезита и глинистых частиц, разложены и превращены в опаловую массу. В некоторых участках из-под плотной корочки при ее нарушении вытекает студенистая масса геля кремневой кислоты. На поверхности термальных площадок в хорошую погоду образуются выцветы алуногена и галотрихита. У подножия купола вытекает термальная кислая вода ($\text{pH} = 2,55$) состава, близкого искусственному

конденсату, определяемого формулой — $M_{0,88} \cdot \frac{(\text{SO}_4 + \text{HSO}_4)_{95} \cdot \text{Cl}_{15}}{\text{Al}_{129}\text{H}_{24}}$. Два осталь-

ных термальных поля приурочены к берегу озера и характеризуются обилием грязевых котлов и водоемчиков с кислой сульфатной водой.

Гидросольфатары приурочены к кальдерам и подножиям вулканов, находящихся в сольфатарном состоянии, и обусловлены рельефом, обеспечивающим скапливание грунтовых и атмосферных вод.

Режим гидросольфатар зависит от активности сольфатар и атмосферного питания, которое часто связано с сезонными условиями. При обилии грунтовых и поверхностных вод образуются термальные источники, при недостатке — грязевые вулканчики и грязевые лужи.

Гидросольфатары формируются за счет насыщения поверхностных вод сольфатарными газами. Минеральный состав вод обязан растворению сольфатарных газов и процессам выщелачивания пород.

Особенностью химического состава воды гидросольфатар является повышенная кислотность ($\text{pH} = 1,5$ до 4) и сульфатный характер. Наиболее кислыми и минерализованными являются воды закрытых водоемчиков.

Характерными катионами оказываются: аммоний, алюминий, железо, кальций, магний. Воды обогащены бором. Спектроскопически определены сурьма, свинец и цинк.

Спонтанный газ отражает состав сольфатарных газов, не растворившихся в воде, и состоит из углекислого газа, к которому в тех или иных количествах примешивается сероводород и метан.



Глава IV

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОСТВУЛКАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Несмотря на разнообразное проявление эксгаляции на разных вулканах, имеются общие черты их, что позволяет систематизировать эти явления и выработать для них классификацию.

КЛАССИФИКАЦИИ РАЗНЫХ АВТОРОВ

Первая попытка систематизировать фумаролы была сделана Сен-Клер-Девилем. В основу классификации им были положены составы газов. Он различал шесть групп фумарол: 1) сухие фумаролы с хлоридами Na, K, Fe, Ca, Mg; 2) эксгаляции солей аммония; 3) фумаролы из HCl, SO₂ с парами воды; 4) фумаролы из водяного пара с SO₂ и S; 5) чистые водяные пары; 6) мофеты.

Фуке объединил шесть групп Сен-Клер-Девилья (Niggli, 1937) в четыре категории и выделил: фумаролы первого порядка — обычно сухие, нейтральные, состоящие из хлористых соединений натрия и калия. Они приурочены к участкам расплавленной лавы. Фумаролы второго порядка — кислые, состоящие из паров воды, хлористого водорода и сернистых газов, в которых присутствуют хлориды тяжелых металлов. При более высоких температурах господствует HCl, при более низких — SO₂. Температура их 400—500°. Фумаролы третьего порядка — щелочные; в них преобладают нашатырь и карбонаты аммония. Частичное разложение карбоната аммония придает газам щелочную реакцию. Присутствуют в них сероводород, серная кислота. Водяные пары составляют главную часть. Температура этих фумарол 100—200°. Фумаролы четвертого порядка — холодные фумаролы и мофеты. Они состоят из водяного пара с углекислым газом. Присутствует в них сероводород, свободный водород и углеводороды. В случае преобладания углекислого газа эти фумаролы называются мофетами. Температура их 100° и ниже. Ниггли считает, что нет никаких оснований предпочитать эту классификацию другим (Niggli, 1937).

Близка к вышеприведенным классификации Саппера (Wolff, 1914). Он различает: 1) сухие нейтральные фумаролы, выделяющиеся из раскаленной лавы — хлориды Na, K, Fe, Mg; 2) кислые фумаролы — соляно- и сернокислые газы, реже сероводородные и углекислые, хлориды железа и нашатырь. Температура их 360—500°; 3) щелочные фумаролы — водяные пары, аммиак, карбонаты аммония, сероводород и углекислый газ. Температура газов выше 100°; 4) холодные фумаролы и мофеты с температурой ниже 100° — углекислый газ, водяные пары, сероводород, углеводороды.

Сильвестри (Wolff, 1914) делит эксгаляции по температурному признаку на четыре категории: 1) кипящие солевые фумаролы. Температура около 1000°. Они кислые благодаря присутствию свободных кислот; возгоны состоят главным образом из хлористого натрия, также— Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , CuCl_2 . В газообразном состоянии вода, HCl , CO_2 , SO_2 . 2) Нашатырные фумаролы. Здесь две подгруппы: а) кислые нашатырные фумаролы, имеющие температуру 350°. Состоят они из водяных паров, HCl , SO_2CO_2 . Осаждаются нашатырь, молизит (FeCl_3), Fe_2O_3 и сера; б) щелочные нашатырные с температурой 216°, состоящие из H_2S , CO_2 . Осаждаемые из них соли NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Встречаются в большом количестве на лавовых потоках, а также в кратерах. 3) Мокрые нейтральные фумаролы. Температура их 80°. Состоят из водяных паров с CO_2 . Образуются как в кратере, так и на лаве. 4) Углекислые фумаролы с температурой 80°. Состоят из H_2O , CO_2 со следами HCl , $\text{SO}_2\text{H}_2\text{S}$. Являются кратерными фумаролами.

Лакруа, классифицируя фумаролы после извержения Везувия в 1907 г., дает более точные температурные интервалы устойчивости фумарол разного состава. Его классификация предусматривает следующие типы: 1) фумаролы с солями калия и натрия. Связаны они только с расплавленной лавой и содержат HCl и SO_2 . Водяной пар—главная их составная часть. Температура 655°. (По Лакруа, точка плавления эвтектики NaCl , KCl есть нижняя граница существования этих фумарол). Осаждающиеся из них возгоны — щелочные хлориды и сульфаты — глазерит, железный блеск, меланоталит, котуннит, свинцовый блеск, магнетит, пальмиерит, англезит, хлорманганокалит, ангидрит, трона и термонатрит. 2) Кислые фумаролы. Температура их ниже 418°. Вначале выделяется HCl , позже— SO_2 . Возгоны — щелочные хлориды, эритросидерит, хлоралюминит, реальгар, сера и другие. 3) Нашатырные фумаролы. Температура 100—200°. Возгоны—нашатырь и фтористые минералы. 4) Сероводородные фумаролы. Температура ниже 100°. Возгоны — сера, гипс, опал.

Классификация Вольфа (Wolff, 1914), приведенная ниже, мало чем отличается от вышеприведенных: 1) солевые фумаролы состоят из хлоридов Na и K . Присутствуют пары воды. Это эксгаляции пароксимального периода и выделяются из раскаленных выбросов и расплавленной лавы. 2) Кислые фумаролы. HCl при падении температуры сменяется SO_2 . Вода присутствует в переменном количестве. Летят нашатырь, молизит. Существуют в широком температурном интервале. Наиболее часты при температуре 500—400°. Образуются на лавовом потоке и в кратере. 3) Щелочные нашатырные фумаролы. Температура их 200—100°. Состав: нашатырь, углекислый аммоний, CO_2 и HCl . 4) Сероводородные фумаролы — водяной пар, сероводород и углекислый газ. Температура их 100° и ниже. 5) Чистые паровые фумаролы. Водяной пар с тем или иным небольшим количеством CO_2 . Температура этих фумарол 100° и ниже.

Исходным моментом для всех существующих классификаций фумарол являются химический состав и температура.

Первая группа фумарол, более или менее определенная и близкая у всех,— это сухие, по Сан-Клер-Девиллю и Фуке, кипящие солевые, по Сильвестри, с кали-натровыми солями, по Лакруа, солевые, по Вольфу.

Они характеризуются кали-натровыми солями, приурочены к расплавленной лаве. Температура около 1000° (Лакруа дает для Везувия нижнюю границу 655°). В оценке паров воды нет согласия. Сан-Клер-Девиль, Фуке, Саппер считают фумаролы сухими, нейтральными, другие авторы пишут о присутствии в них воды. На Камчатке такие фумаролы тоже резко выражены. Можно считать, что это определенный тип эксгаляции связанных с раскаленной лавой, и характеризующийся продуктами прямого возгона — хлоридами и сульфатами щелочных металлов.

Почти у всех авторов повторяется группа кислых фумарол: сперва господствует HCl , потом SO_2 , температура $400\text{--}500^\circ$ и группа щелочных фумарол, температура $100\text{--}200^\circ$.

Последние группы фумарол у всех различны. У Сан-Клер-Девилья, Фуке и Саппера после щелочных идут холодные фумаролы и мофеты из водяного пара, углекислого газа, сероводорода, свободного водорода и углеводородов, у Сильвестри — мокрые нейтральные и углекислые, у Лакруа — сероводородные, у Вольфа — сероводородные и паровые. Температура разных по химическому составу фумарол у всех около 100° . Такое разногласие связано с тем, что не делалось резкого разграничения между эксгаляциями периодов извержения и периодов покоя.

СОВРЕМЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Среди эксгаляций, проявляющихся на поверхности Земли, мы считаем необходимым разграничивать две группы:

I. Поверхностные эксгаляций. Выделяются непосредственно из магмы, попавшей в результате извержения на поверхность.

II. Глубинные эксгаляций. Выделяются из магмы, находящейся на некоторой глубине, и проходят через толщу пород.

Первые ближе отражают состав магматических выделений и загрязнены в основном атмосферными газами.

Вторые загрязнены термометаморфическими и атмосферными газами и, кроме того, являются остаточными после адсорбции породами и растворения в водах.

Поверхностные эксгаляций мы делили на:

1. Эксгаляций из кратера в момент извержения. О них мы знаем очень мало.
2. Эксгаляций из лавовых масс над выводным каналом.
3. Эксгаляций из лавовых масс, оторвавшихся от канала (фумаролы без корней).

Дальнейшее разделение эксгаляций основано на их составе, обусловленном как физическими данными компонентов, их температурой кипения и упругостью паров (летучестью), так и первоначальным количественным содержанием их в магме.

Эксгаляций над каналом, в связи с тем, что они связаны с остыванием лавовых масс большой мощности, долговечны и со временем изменяют свой состав. Среди них различаем:

а) фумаролы галоидной стадии — первые высокотемпературные эксгаляций. Наравне с парами воды, водородом, сернистым и углекислым газами присутствуют галоидные газы — хлористый (и фтористый) водород, хлор (и фтор), хлориды натрия, калия, железа, меди и других металлов.

Верхняя температурная граница соответствует температуре расплавленной лавы;

б) фумаролы сернистой стадии. Со временем при понижении температуры количество галоидных газов уменьшается. С парами воды продолжают выделяться сернистые и углекислые газы, образуются сульфаты;

в) фумаролы углекислой стадии. При дальнейшем понижении температуры галоидные и сернистые газы перестают выделяться. Преобладают пары воды и углекислый газ. Возгоны не образуются; около фумарол нарастает мох. Температура около 100° ;

Характер эксгазий	Место выделения	Температура	Химический состав
I. Эксгазии из магмы на поверхности	1. Из кратера в момент извержения		Мало данных. Предположительно H ₂ O, H ₂ , CO, H ₂ S, SO ₂ , HCl, HF и др.
	2. Из лавовых масс, над выводящим каналом	Колеблется	а) Фумаролы галоидной стадии; H ₂ O, H ₂ , CO, HCl, HF, SO ₂ , NH ₄ Cl, галогениды и сульфаты Na, K, Fe, Cu и др. б) Фумаролы сернистой стадии; H ₂ O, CO, H ₂ , SO ₂ , H ₂ S, сульфаты Na, K, Ca и др. в) Фумаролы углекислой стадии; H ₂ O, CO ₂ , следы H ₂ S г) Фумаролы пароводяной стадии; пары H ₂ O
	3. Из лавовых масс, оторвавшихся от выводного канала	1200°—700° 500—300° 300—200°	а) Фумаролы из расплавленной лавы; H ₂ O, H ₂ , CO, HCl, HF, S, SO ₂ , H ₂ S, галогениды и сульфаты Na, K, Fe, окислы Si, Cu, Fe б) Фумаролы из остывающей лавы в) Фумаролы из остывающей лавы » Пароводяные фумаролы
I. Эксгазии из магмы на глубине	Кальдеры, кратеры, склоны вулканов	Выше критической температуры воды	а) Фумаролы галоидной стадии б) Фумаролы сернистой стадии в) Фумаролы углекислой стадии
		Близка к критической температуре воды	а) Сульфатары; пары воды, CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, H ₂ SO ₄ б) Мофеты; водяной пар, CO ₂ , H ₂ S в) Пароводяные струи; водяной пар
		Ниже критической температуры воды	Гидросульфатары; водяной пар CO ₂ , CH ₄ , H ₂ S

г) фумаролы пароводяной стадии. Галоидные, сернистые и углекислые газы отсутствуют, продолжают выделяться только пары воды.

Фумаролы на лавовых массах, оторвавшихся от канала (на потоках), в связи с их малой мощностью не долговечны и на них часто не проявляются все вышеперечисленные стадии.

Среди них мы различаем:

а) фумаролы участков раскаленной лавы. Нижняя температурная граница 700° . Наряду с хлористым водородом и сернистым газом летят хлориды, сульфаты металлов и образуются возгоны галита, сильвина, тенардита, глазерита, тенорита, тридимита, гематита;

б) фумаролы остывающей лавы. Наряду с хлористым водородом (и сернистым газом) летят хлориды и сульфаты аммония, меди, железа и образуются нашатырь, кремерзит, молизит, медные соли, фториды и другие минералы.

Температура их $500-300^{\circ}$, реакция кислая;

в) нашатырные фумаролы. Обильно летит хлористый аммоний, осаждаясь в виде масс нашатыря. Температура их $350-200^{\circ}$. Реакция то кислая, то щелочная;

г) паровые фумаролы. Преобладают пары воды с малой примесью кислых газов.

Возгонов почти не образуется.

Состав глубинных эксгаляций, проявляющихся на поверхности, зависит от ряда причин — от состояния магмы, от глубины ее залегания, т. е. величины внешнего давления, влияющего на степень летучести компонентов, от температуры, обуславливающей наличие или отсутствие жидкой воды, от состава окружающих пород как источника термометаморфических газов, и от других причин.

Наиболее поддается учету влияние температуры.

1. Температура выше критической для воды. В зависимости от состояния магмы будет проявляться галоидная, сернистая и углекислая стадии.

Компоненты могут быть в иных соотношениях, чем в поверхностных фумаролах. Эти фумаролы связаны с активной магмой, проявляющейся в извержении. Пример—фумаролы в взрывающихся кратерах и воронках.

2. Температура близка к критической для воды. Происходит и конденсация, и парообразование. Преобладает фаза пара, галоидные газы могут отсутствовать, растворившись в конденсатах.

а) Сульфатары — основные компоненты — пары воды, углекислый газ, сернистый газ, сероводород. Обильно образуется сера, серная кислота и сульфаты.

б) Мофеты. Основные компоненты — пары воды и углекислый газ. Сернистые газы или отсутствуют, или присутствуют в малых количествах.

в) Паровые струи. Основной компонент — пары воды.

Различие в составе обусловлено отчасти состоянием магмы, первоначальной концентрацией в ней компонентов и растворимостью их в воде.

3. Температура ниже критической для воды,

а) Гидросульфатары. Формируются при растворении эксгаляций в поверхностных водах на месте выхода газов.

Приведенная классификация (табл. 2) не охватывает всего разнообразия поствулканических процессов. Во время и после извержения вул-

канов фумарольная деятельность проявляется в каждом отдельном случае своеобразно, отражая физико-химические особенности магмы и вулканических форм.

Этим объясняется существование частных классификаций фумарольной деятельности, отражающих особенности вулкана и даже отдельного его извержения.

Приведенный в следующих главах аналитический материал по газам и термальным источникам является иллюстрацией нашей классификации.



Часть вторая

**СОСТАВ И ГЕНЕЗИС
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСПАЛЯЦИЙ
И ПРОДУКТОВ
ИХ РЕАКЦИЙ**



Глава V

ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ГАЗЫ, ИХ СОСТАВ, РЕЖИМ И ГЕНЕЗИС

Под вулканическими газами мы будем понимать летучие, выделяющиеся при активном вулканизме. Они представляют собой смесь газов — магматических, освобождающихся из пород и вод при прогреве их магмой и атмосферных. Определение генезиса того или иного элемента вулканического газа — одна из труднейших задач. В вулканических газах присутствуют молекулы как первичные — магматические, и атмосферные, так и вторичные, возникшие в результате реакций.

Реакции в газах происходят во время подъема магмы к поверхности, при выходе на поверхность и в отборочном сосуде. Причиной реакций являются смешивание активных газов, изменение температуры и давления и, наконец, перемены в режиме кислорода. Определение генезиса той или иной молекулы в газовой смеси — вторая, не менее трудная задача.

При существующей ныне методике отбора проб вулканического газа и его анализа вопрос о составе летучих компонентов в магме и о количественных отношениях их с труднолетучими является одним из ведущих в вулканологии и вместе с тем наиболее спорным и еще не решенным.

В нашей работе мы не можем обойтись без характеристики вулканических газов, поскольку в дальнейшем переходим к освещению состава продуктов их реакций с газами атмосферы, водами и породами; базируемся мы на анализах Л. А. Башариной 1946—1949 гг., так как не располагаем новыми аналитическими данными.

Здесь мы пытаемся дать краткую характеристику состава газов по возможности всех стадий деятельности изучаемых нами вулканов, пересчитывая анализы Л. А. Башариной на 100% без всего азота, кислорода и воды.

Азот и кислород, являясь в большей своей части атмосферными, в силу реакций окисления находятся между собой в соотношениях, отличающихся от воздушных, поэтому если даже в какой-то степени к ним и примешиваются магматические азот и кислород или кислород, возникающий в результате реакций вулканических газов между собой, решить этот вопрос пока не представляется возможным. Точно так же вода, являясь в вулканических газах одним из преобладающих компонентов, в большей своей части метеорная, и определение количества воды магматической, термометаморфической или возникшей в результате реакций пока не возможно.

Поэтому, пересчитав анализы на 100% без азота, кислорода и воды, мы получаем более ясную картину взаимоотношений кислых газов,

водорода и окиси углерода—именно тех газов, которые с большей вероятностью относятся к магматическим.

ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВ НА КАМЧАТКЕ

Впервые изучение вулканических газов на Камчатке было проведено на Авачинском вулкане А. Н. Заварицким (1935₂). Исследования и сбор газов производил Л. Н. Добрецов, химические анализы газов—А.А. Черепенников, а анализы растворов и выцветов—В. Е. Кутейников. Около самих fumarol был произведен качественный анализ газа.

Систематическое изучение вулканических газов было начато в 1935 г. после организации Камчатской вулканологической станции. С 1935 по 1937 г. химик И. З. Иванов провел отбор и анализ более ста проб газа с fumarol на побочных кратерах прорыва 1932 и 1938 гг. Ключевской сопки. Недостатком его анализов являлось то, что он кислую часть газов принимал за HCl; хотя хлористый водород в составе газов и преобладал, но безусловно присутствовали также SO₂, H₂S и CO₂.

С 1940 по 1946 г. в систематическом изучении газов был перерыв, а начиная с 1946 г. Л. А. Башарина возобновила систематическое изучение их уже на более высоком уровне. Кислая часть газов разделялась, определялись количества HCl, SO₂, H₂S, CO₂, в некоторых пробах NH₃, HF, а в 1954 г. был применен метод конденсации с определением в конденсате растворенных газов. Таким путем Л. А. Башариной удалось определить в fumarolax Шевелуча HF, HBr, HI, H₂BO₃. При применении этого метода удается определить летучие компоненты, находящиеся в газах в очень малых количествах.

Нужно рекомендовать одновременное определение в конденсатах и металлов, что дает дополнительный материал для суждения о переносе их в газовой фазе, включая водяной пар, что особенно интересно в случае конденсатов высокотемпературных газов.

Н. Д. Табаковым (1954) был применен скоростной метод количественного определения окиси углерода с помощью термоиндикатора непосредственно на выходе газа, с точностью до 0,002%. Разработку таких методик для определения других компонентов, несомненно, необходимо поощрять.

Несмотря на то, что за двадцатилетний период изучения газов накопились сотни анализов, сопоставить их между собой и сделать определенные выводы оказалось затруднительно. Как мы говорили, до 1946 г. кислая составная часть газов выражалась в виде HCl, HF, NH₃ не определялись.

При отборе проб газа особенно из агломератов и с потоков глыбовой лавы происходило загрязнение воздухом, количество которого иногда составляло 99%.

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВ

Вулканические газы, выделяющиеся из кратера во время извержения, охарактеризованы хуже всех. О них мы знаем очень мало. Здесь можно только указать, что в раскаленной туче, образовавшейся в результате взрыва направленного действия при формировании андезитового купола Суелич в 1946—1948 гг., судя по составу возгонов, осаждавшихся из тучи (тенардит глазерит с малой примесью галогенидов натрия и калия), среди летучих были сернистые, углекислые (в возгонах определен CO₂) и галоидные газы. Во время извержения одного из побочных кратеров Ключевского вулкана — Билюкая из эруптивной тучи, образовав-

шейся над кратером, выпадали капли воды, в которых качественно определены NH_4^{1-} , а также Cl_4^{1-} и SO_4^{2-} , приблизительно в одинаковых количествах.

Во время извержения, вероятно, выделялись галоидные, сернистые и углекислые газы, а также водород, причем пары воды, по нашим наблюдениям, присутствовали в избытке. При извержении Швелуча в кислых газах преобладали сернистые, при извержении Ключевского вулкана — галоидные газы.

Газ, выделяющийся из лавовых и шлаковых нагромождений над выводным каналом во время извержения, судя по возгонам, образовавшимся на поверхности раскаленных трещин на куполе Суелич, содержащим до 30% SO_4^{2-} и до 1% Cl^{1-} , газ состоял преимущественно из сернистых соединений. В подчиненном количестве присутствовали галоидные газы.

Из базальта Ключевского вулкана, судя по налету солей на бомбах и изменению лавы вдоль канала, можно было предполагать преобладание галоидных газов (хлор и фтор). Сернистые газообразные соединения и углекислый газ присутствовали в них так же в избытке.

Газ, выделяющийся в процессе остывания над жерловых лавовых и агломератовых нагромождений. На шлаковых конусах Ключевского вулкана фумаролы действовали десятилетиями. Это объяснялось отчасти большой мощностью остывающего материала (до 100 м), отчасти же тем, что под ним находился выводной канал, и если связь с очагом и нарушалась, то в канале оставалась лава, которая продолжала остывать и выделять газы, поднимающиеся на поверхность по трещинам сквозь шлаковые массы.

Состав газа со временем менялся. Если в первый период фумарольной деятельности преобладали галоидные газообразные соединения и образовывались галогениды, то в последующие периоды основную роль начинали играть сернистые газообразные соединения и возникали сульфаты. Позже появлялись углекислые, а образование возгонов практически прекращалось. Наконец, кислая часть в газах совсем пропадала и продолжали выделяться только пары воды и горячий воздух.

Такой характер фумарольной деятельности наблюдался на конусах почти всех прорывов. В табл. 3 в качестве примера приведены данные о составе газов фумарол на шлаковом конусе Билукай за период 1946—1949 гг.

Таким образом, со временем состав газов фумарол над выводным каналом менялся: галоидные газообразные соединения сменялись сернистыми. Сернистые в свою очередь замещались углекислыми.

Газ из взрывных кратеров. Газ обычно выделяется со дна вскоре после образования кратера, выходя из раскаленных трещин. Он состоит из паров воды, галоидных и сернистых газообразных соединений, причем с самого начала, в отличие от эффузивных кратеров, в нем преобладают сернистые соединения. Состав газа долго не меняется и остается преимущественно сернистым. Спустя продолжительное время он становится углекислым.

Так было в продолжение трех лет в кратере Левинсон-Лессинга (табл. 4) и кратере Козей.

Газ, выделяющийся из раскаленных лавовых масс, потерявших связь с выводным каналом. На Билукае в момент излияния лавы, имевшей температуру около 1100° выделялся голубоватый газ, судя по запаху, содержащий хлористый водород. Над потоком несколько раз происходили вспышки газа (вероятно

Таблица 3

Состав газа с кратера Билюкая
(пересчитанный нами на 100% без N₂, O₂ и H₂O)

Дата взятия пробы	Температура фумаролы, °	Состав газа, %						Литературная ссылка
		HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	
28.IX 1946	170	33	25	—	—	42	—	Башарина, 1953 ₁ , табл. 5, стр. 37 То же »
	148	46	—	—	—	28	26	
	70	31	—	—	—	24	45	
16.IX 1947	142	10	40	—	—	34	16	» » »
	75	22	—	—	—	40	38	
	150	20	75	—	—	5	—	
7.V 1948	154	3	8	—	83	2	4	Башарина, 1953 ₂ , табл. 3, стр. 57 То же »
	81	—	70	—	23	7	—	
	56	—	76	—	24	—	—	
8.V 1949	86	—	14	—	86	—	—	» »
	80	—	24	—	76	—	—	
7.V 1949	82	—	20	20	60	—	—	»

Таблица 4

Состав газа из кратера Левинсон-Лессинга
(пересчитанный нами на 100% без N₂, O₂ и H₂O)

Дата взятия пробы	Температура фумаролы, °	Состав газа, %						Литературная ссылка
		HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	
26.XII 1946	460	27	—	—	—	11	62	Башарина, 1953 ₁ , табл. 1, стр. 39 То же »
	264	8	47	—	—	14	31	
	102	65	35	—	—	—	—	
12.IX 1947	380	12	64	—	—	8	16	» » »
	262	27	55	—	—	18	—	
	100	6	61	—	—	33	—	
8.V 1948	240	10	40	—	—	30	20	Башарина, 1953 ₂ , табл. 3, стр. 57 То же »
	386	8	30	—	—	12	50	
	99,5	—	32	68	—	—	—	
6.V 1949	272	10	50	—	—	10	30	» » »
	460	7	43	—	—	21	29	
	100	—	26	74	—	—	—	
8.VIII 1949	290	11	53	—	—	9	27	» » »
	490	5	48	—	—	7	40	
	120	—	20	40	—	—	40	

сгорали водород и окись углерода). В пробе, взятой И.З. Ивановым (1940) в ноябре 1938 г. непосредственно из расплавленной лавы Билюкая, имевшей температуру 800°, было обнаружено до 1000 мг воды в литре газа. К сожалению, кислые газы в количестве 0,5% не были разделены, но, судя по многочисленным анализам газов из этих мест,

вероятно, они состояли в основном из HCl. Вообще газов из текущей расплавленной лавы выделялось очень мало.

Газ, выделяющийся в процессе остывания лавовых масс, потерявших связь с выводным каналом. Лавовые потоки побочных кратеров Ключевского вулкана, имеющие мощность 10—12 м, в поверхностной своей части, как правило, остывали более года. Поражает однообразие образующихся возгонов. На большинстве потоков из кратеров Туйла, Киргурич, Биокось, Билюкай, Заварицкого, Былинкиной около фумарол обильно образовывался нашатырь и в меньших количествах галит, сильвин, кремерзит, медные хлориды и разнообразные фториды. Судя по анализам газов и наблюдаемым возгонам, из остывающих масс выделялись преимущественно галоидные газы (табл. 5). Фумаролы на лаве сохранялись дольше около конуса (на кратере Заварицкого они существовали больше трех лет), чем на остальных частях потока.

Таблица 5

Состав газов из лавового потока кратера Заварицкого
(анализы пересчитаны на 100% без N₂, O₂ и H₂O)

Дата отбора пробы	Температура фумаролы, °	Состав газа, %							Литературная ссылка
		HCl	NH ₃	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	
26.XII 1946	160	35	—	—	—	—	—	65	Башарина, 1953 ₁ , табл. 7, стр. 39
12.IX 1947	160	33	—	—	—	—	—	67	То же
5.V 1948	145	50	22	—	—	—	28	—	Башарина, 1953 ₂ , табл. 3, стр. 57
5.V 1949	162	48	52	—	—	—	—	—	То же
4.VIII 1949	170	12	—	—	—	—	—	88	»

Фтор в приведенных анализах не показан, но он присутствовал в выделяющихся газах в ранних пробах. Так, на десятый день после излияния потока Билюкай на его кромке в фумаролах мы определяли фтор по помутнению капли воды и разъеданию стекла, внесенного в газовую струю. Тогда уже начинал выделяться и хлористый аммоний, осаждающийся тонким налетом на поверхности предметов, внесенных в фумарольную струю. С галоидными газами, судя по возгонам, летели Na, K и Fe, меньше Al, Ca, Mg, Cu, Ag и другие металлы. Пары воды, как правило, присутствовали в избытке и были определены во всех фумаролах. В связи с быстрым охлаждением лавы потока, стадии сернистых соединений и углекислых газов не всегда проявлялись.

На Шевелуче из андезитового агломератового потока при остывании его выделялось небольшое количество газов. Они состояли (табл. 6), в отличие от газов из базальтовых потоков Ключевского вулкана, в большей своей части из сернистых соединений и в меньшей — из галоидных.

Хотя базальты Ключевского вулкана и андезиты Шевелуча выделяли одни и те же газы, количественные отношения в них галоидных и сернистых соединений были различными. В газах из базальта Ключевского вулкана преобладали галоидные, в газах из андезита Шевелуча — сернистые.

**Состав газа из агломератового потока Швелуча,
по Башариной (1953, табл. 2, стр. 34)**

(анализы пересчитаны нами на 100% без N₂, O₂ и H₂O)

Дата отбора пробы	Температура фумаролы, °	Состав газа, %						№ фумаролы
		HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	
11.IX 1946	120—122	—	27	—	66	7	—	1
»	139—149	—	10	1	85	2	2	2
»	190—214	—	34	—	60	3	3	3
»	243—283	7	13	2	78	—	—	кипящ.
1.V 1947	280	30	70	—	—	—	—	4
VII 1947	198	—	100	—	—	—	—	5
VIII 1947	76	—	14	—	72	14	—	7
»	261	29	71	—	—	—	—	8

Газ, выделяющийся из кратера между извержениями.

Из кратеров вулканов Ключевского, Толбачика, Авачинского в промежутки между извержениями продолжали выделяться газы, которые, как правило, состояли преимущественно из паров воды с примесью сернистых газообразных соединений углекислого газа, окиси углерода и водорода. Вокруг выходов газа и на термальных площадках наблюдались обильные отложения сульфатов. В табл. 7 приводится в качестве примера состав газа из кратера вулкана Толбачик, отобранный в 1937 г., в период покоя этого вулкана.

Таблица 7

Состав газа из кратера Толбачик, по Иванову (1938)

(Анализы пересчитаны нами на 100% без N₂ и O₂)

Дата взятия пробы	Температура фумаролы, °	Состав газа, %				
		HCl	SO ₂	CO ₂	CO	H ₂
VII.1937	70	нет	74,3	12,1	10,4	3,2

Из кратера Ключевского вулкана в период покоя, судя по обильному образованию сульфатов и сильному запаху сероводорода, выделялись газообразные сернистые соединения. Пары воды и углекислый газ преобладали над всеми остальными, а галоидные соединения, как правило, отсутствовали.

Газы сольфатар.

Сольфатары в отличие от фумарол обычно имеют постоянный температурный и газовый режим. Газы сольфатар состоят из паров воды, углекислоты, сероводорода, сернистого ангидрида, окиси углерода, водорода и нейтральных газов. Качественно в них определены бор и мышьяк. В табл. 8 приведен химический состав газа сольфатар вулкана Швелуч.

Состав газа сольфатар вулкана Шивелуч, по Башариной (1953_{1,2})
(анализы пересчитаны нами на 100% без N₂, O₂ и H₂O)

Годы взятия	№ сольфатары	Температура, °	Состав газа, %						Среднее из анализов
			HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	
1946—1947	* 0—1	92—100	—	2	1	96	<1	<1	7
»	0—2	92—100	—	2	<1	96	<1	<1	7
1948—1949	0—1	84—93	—	1	2	96	<1	<1	4
»	0—2	92—93	—	1	2	96	<1	<1	4
1946—1947	0—1	85—100	—	4	1	93	1	1	5
»	0—2	100—122	—	9	—	86	<1	5	5
1948—1949	Ц—1	83—86	—	2	2	95	<1	<1	4

* 0 — Осенняя сольфатара; Ц — центральная сольфатара.

Многочисленные анализы газов из Осенней сольфатары (0—1, 0—2 вулкана Шивелуч, приведенные в статьях Л. А. Башариной (1953_{1,2}), показывают колебания состава. В зависимости от влажности воздуха, атмосферных осадков и температуры воздуха находится содержание паров воды (83—95%). Воздушное загрязнение пробы в момент ее отбора сказалось на количестве кислорода (6—19,6%) и азота (26,15—85%).

Вероятно, различная интенсивность происходящих реакций окисления сказалась на обнаруженном избытке азота над кислородом, сравнительна с их соотношением в воздухе, и на соотношении SO₂ и H₂S (1 : 0,3 — 1 : 4,2). Содержание углекислоты зависело от загрязнения пробы воздухом. Присутствие воздуха обедняло пробу особенно по содержанию CO₂, составлявшей главную ее массу.

Газы мофет. Характеризуются более или менее постоянным составом с преобладанием паров воды, составляющих от 87 до 94% веса газовой пробы (см. табл. 9). Пары воды в большей своей массе имеют атмосферное происхождение, и колебание их количества в составе пробы газа находится в зависимости от атмосферной обстановки. Какую часть составляют пары вулканического происхождения, определить трудно.

В сухой части газа преобладает углекислота. Количество ее колеблется от 61 до 79,6% в зависимости от примеси воздуха. После вычета воздуха она составляет часто 100% пробы.

Из сернистых соединений присутствует сероводород в десятых долях процента. Кислород и азот в мофетах, в отличие от фумарол и сольфатар, находятся почти в атмосферной пропорции; лишь иногда появляется то небольшой избыток кислорода (0,05—0,28%), то азота за счет, вероятно, неточностей анализа.

Газы гидросольфатар. Среди термальных источников Камчатки гидросольфатары резко выделяются составом газов. Газы эти являются остаточными, не растворившимися в воде, и отражают в некоторой степени вулканические эксгаляции. Среди газов гидросольфатар, как правило, преобладает углекислота, часто составляющая 90% (табл. 10). Вторым по распространенности оказывается метан. Сильный запах сероводорода говорит и о его присутствии. В тех или иных количествах обнаруживается азот, вероятно, воздушного происхождения.

Сероводород, заведомо присутствующий в газах сольфатар, частично растворился в воде, частично окислился, в результате чего выделилась

Таблица 9

Состав газа мофет вулкана Каран, по Башариной
(1953₁, табл. 3, стр. 35)

Дата отбора пробы	Температура мофет, °	Состав газа, %							H ₂ O мг/л
		SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	N ₂	
X.1946	58	—	—	16,7	—	0,25	17,50	65,55	95
VIII.1946	96	—	0,15	76,8	0,05	0,15	5,50	17,35	93
Пересчет на 100% без воздуха									
X.1946	58	—	—	93	—	4,4	—	2,6	95
VIII.1946	95	—	0,2	95,6	0,1	0,2	3,9	—	93

Таблица 10

Состав газа гидросольфатар

Наименование термальных источников	Температура гидросольфатар, °	Состав газа, %						Аналитик
		CO ₂	CH ₄	H ₂ S	O ₂	N ₂	pH	
Зерхне-Кошелевские	96	90,62	1,07	сильн. запах	0,04	8,27	2,62	С. С. Крапивина
Зредне-Менделеевские	98	75,78	8,71	—	0,25	15,61	2,10	К. М. Флоренский
Зулкан Головнина. Теплое озеро	98	95,57	1,32	—	0,19	2,90	2,50	» » »
Зулкан Головнина, гидросольфатары по берегу кальдерного озера	98	93,84	1,74	—	0,00	3,22	2,55	» » »

свободная сера, которая, находясь в тонкодисперсном состоянии, взмучена в воде и осаждается на стенках водоемов и дне русла. Сернистый ангидрид сольфатар окисляется до серного и образует сульфаты, поэтому он в газах отсутствует. Углекислота насыщает воду. В теплых источниках она находится в растворе, в кипящих — выделяется в виде газа.

Специфическими компонентами гидросольфатар оказываются в растворе аммоний-ион и в газе — метан. Они возникли, вероятно, в результате реакций, отражающих определенные условия формирования гидро-сольфатар. В газах термальных источников, существующих за счет инфильтрационных вод и формирующихся при их глубокой циркуляции, основным газом оказывается азот (часто его содержание достигает 100%). Он, вероятно, воздушного происхождения. Растворенный вместе с ним кислород, видимо, пошел на окислительные реакции.

В газах термальных источников зон активного вулканизма к азоту примешиваются вулканические газы CO_2 , H_2S и другие.

Отдельные компоненты вулканических газов. Вода. Вопрос о происхождении воды в вулканических эксгаляциях, а также в магме очень сложный и неоднократно обсуждался многими учеными. Крайний взгляд о безводности магмы развивал Брен (Brun, 1905). Его основными тезисами являлись: пароксизм вулкана независимо от его географического положения, состава магмы и температуры извержения безводен; эксгаляции всегда и везде одинаковы; наблюдающаяся вода в вулканических газах вторичная.

Безводность и гомогенность газов, по Брену, исчезают в результате вторичных явлений. Воды много в сольфатарах и мофетах. Количество ее колеблется и зависит от климатических условий, формы вулкана и температуры. Вода может присутствовать в зоне за 340° изотермой. Вместе с остыванием вулканической массы эманации все более отступают в глубину и, наконец, более не проявляются в фумаролах и сольфатарах и конденсируются во вмещающих породах. Одновременно с кристаллизацией магмы происходит присоединение воды извне и образование гидроксилсодержащих минералов.

В проводившихся дискуссиях вулканологи старались опровергнуть положение Брена о безводности магмы. В частности, Дей и Шепед (Day, Shepherd, 1913₂) доказывали, что вода содержится во время пароксизма в вулканическом облаке. Меньшая, чем в воздухе, гигроскопичность вулканических газов объясняется авторами содержанием S, SO_2 , SO_3 , а не безводностью эксгаляций, как было высказано Бреном. Поскольку в газах кроме H_2 присутствуют SO_2 и CO_2 , то наличие воды обязательно, хотя бы по реакции $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ и другим.

Вольф (Wolff, 1914) обращает внимание на малую степень диссоциации воды при магматических температурах (0,034% при 1288°), причем повышение давления противодействует диссоциации. Поэтому, по Вольфу, вода в магме должна находиться в недиссоциированном состоянии.

Большинство советских ученых — В. И. Вернадский, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, Д. С. Белянкин — считали, что природная магма содержит растворенную воду. В частности, В. И. Вернадский полагал, что в магме происходит синтез воды, а вулканические извержения являются местом дополнительного ее синтеза: при извержении вулканов значение приобретает вода, получающаяся при окислении сероводорода и углеводородов, выделяющихся в огромных количествах на земной поверхности. В магмах при наличии высоких давлений и температур, превышающих 1000° , вода находится в своеобразном растворе и является основным химическим

компонентом, действующим как сильная кислота и создающим химическую среду магмы и ее движение.

Не располагая существенно новым материалом, мы ограничимся тем, что приведем данные, относительно присутствия воды в вулканических эксгалляциях, соображения о частичном магматическом ее происхождении и о примеси к магматической воде метеорной.

Во время пароксизма вода, безусловно присутствовавшая в эксгалляциях частично может иметь термометаморфическое происхождение и появляется за счет прогрева магмой окружающих пород, обычно насыщенных водами, а также может быть синтезированной в результате реакций газов в поверхностных условиях.

О магматической природе воды свидетельствуют факты содержания ее в интрателлурических вкрапленниках и гомогенных включениях: в роговой обманке из андезитовой экструзии вулкана Швелуч (образцы из продуктов извержения 1946—1948 гг.) содержится до 3% воды. Роговая обманка эта зеленого цвета была устойчива на глубине. При выходе лавы на дневную поверхность, при наличии высоких температур она окислялась и покрывалась опацитовой каймой.

В базальтовых пеплах, образовавшихся во время эксплозии в 1937—1938 гг. главного кратера Ключевского вулкана, содержалось до 1% воды. Количество воды в пеплах находилось в связи с характером извержения вулкана: в песках докульминационного периода ее содержание было минимальным (0,22—0,24%) — это был период эффузий, подъема все новых и новых масс лавы, переноса тепла и свободного отделения летучих; в песках послекуюльминационного периода содержание воды возросло до 0,47% — это был период частых эксплозий; в песках периода редких эксплозий было до 1% воды (табл. 11). Вода находилась в магме, и содержание ее решающим образом отражалось на ходе извержения.

Таблица 11

Содержание воды в пеплах Ключевского вулкана извержения 1937—1938 гг., вес. %

	1937 г.						1938 г.			
	24.IV	23.VIII	2.X	22.X	30.XI	19.XII	19.I	30.I	6.III	7.IV
H ₂ O+ ¹¹⁰	0,24	0,22	0,47	0,44	0,44	0,45	0,40	0,46	1,00	0,90
	Период эффузий			Период частых эксплозий			Период редких эксплозий			

Основным компонентом газовых смесей, выделяющихся во время остывания излитых на дневную поверхность лав, оказываются пары воды. Во всех без исключения пробах газа, взятых из лавовых потоков и шлаковых конусов извержений Ключевского вулкана в 1932, 1938, 1945 и 1946 гг., пары воды составляли основную часть газовых смесей (табл. 12).

Количество воды, выделяющееся из трещин горячей лавы при ее кристаллизации, не зависело от атмосферных факторов. В пробах газа, взятых при различных атмосферных условиях, — в сухую погоду, во влажную, после дождя — соотношение количества паров воды и кислых газов оставалось более или менее постоянным (Набоко, 1947): это указывало на то, что атмосферные воды не примешивались к фумарольным газам. Падающие на горячую поверхность лавы атмосферные осадки моментально испарялись, не проникали вглубь — отгонялись от раскаленной лавы.

Содержание воды в фумарольных газах Ключевского вулкана

Наименование кратера	Дата взятия пробы	Температура фумаролы, °	Количество H_2O в мг на литр газа	Литературная ссылка
Туйла	16.XII 1938	400	265	Иванов, 1940
»	5.VIII 1948	270	150	Башарина, 1953 ₂
Билюкай	2.IX 1938	465	1000*	Иванов, 1940
»	2.IX 1938	800	1000*	» »
»	16.IX 1947	150	150	Башарина, 1953 _{1, 2}
Заварицкого . .	26.XII 1946	232	260	» »
»	6.V 1949	340	241	» »
»	12.IX 1947	186	305	» »
Апахончич . . .	13.IX 1947	260	128	» »
»	5.VIII 1949	272	262	» »

* Такие количества, вероятно, появляются за счет конденсата.

В более низкотемпературных фумаролах, сольфатарых и мофеттах, особенно в условиях благоприятного рельефа, атмосферные осадки, поверхностные и грунтовые воды, попадая в нагретые участки, испаряясь, примешивались к вулканическим эксгаляциям, часто составляя большую часть газовой смеси. Иногда было видно прямое проникновение атмосферных вод в сольфатару и переход воды в пар.

В гидросольфатарых к метеорным водам только частично примешивались конденсированные вулканические пары и газы. Пытаясь по количеству растворенных в воде сульфатов и углекислому газу определить в водах термальных источников количество вулканических паров, мы столкнулись с рядом трудностей, поскольку не знали истинного соотношения паров воды, сернистых и углекислых газов в вулканических эксгаляциях, а также обменных реакций в газах.

Было бы интересно провести определение изотопического состава водорода и кислорода, составляющих воды интрателлурических минералов, в частности роговой обманки, пеплов, конденсата высокотемпературных фумарол, сольфатар и, наконец, воды гидросольфатар и других термальных источников. К сожалению, изотопический состав был определен только в некоторых термальных источниках.

Вода из источников в кальдере вулкана Кошелева на активном сольфатарном поле обладала повышенной, по сравнению с другими водами, плотностью (+4,1) за счет повышенных количеств тяжелого кислорода и дейтерия; возможно, что это объясняется примесью к метеорным водам конденсированных вулканических паров.

Некоторые ученые придерживаются гипотезы, указывающей, что в случае подводных извержений вода может оклюдироваться расплавом до количеств, иногда даже превышающих растворимость.

СГ этой точки зрения интересно описать наш полевой опыт, в котором мы образец расплавленной лавы из текущего потока Билюкай опустили в воду. Произошло бурное паровыделение. В охлажденном образце определено: H_2O^{-110} — 0,14, H_2O^{+110} — 0,04%, т. е. такое же малое количество воды, как и в других пузыристых образцах (шлаках), застывающих на воздухе.

В условиях высоких температур из газов около их выхода осаждались обычно безводные минералы — тенардит, афтиталит, галит, сильвин. Водные сульфаты (воды до 45%) кристаллизовались в среде, насыщенной парами воды при температуре около 100°.

Признавая, что магма содержит растворенную воду и что вода является основным летучим компонентом и движущей силой извержения, мы все же считаем, что количество ее, по отношению к нелетучим компонентам, невелико и не превышает 2—3% по весу. Большое количество паров воды в эруптивном облаке при расчетах оказывается лишь кажущимся и не превышает 1% по весу от нелетучей части магмы (см. стр. 85). В твердых продуктах современной деятельности всех вулканов, в частности в плотных лавах, количество воды редко превышает 1%. Указания, что в лавах и стеклах древних образований содержится до 10% воды, не свидетельствует о ее первичном происхождении. Эта вода может быть частично вторичной, пришедшей извне при гидратации минералов и стекла лавы.

Азот и кислород. Азот и кислород, являясь преобладающими компонентами смесей вулканических газов, составляют, вероятно, воздушное загрязнение. Больше всего азота и кислорода в пробах, взятых из лавовых потоков, поскольку в условиях их охлаждения происходит энергичное засасывание воздуха. На сольфатарах и мофетах, где лава и агломерат перерождены в плотные глины и доступ воздуха ограничен, загрязнение проб газа воздухом меньше.

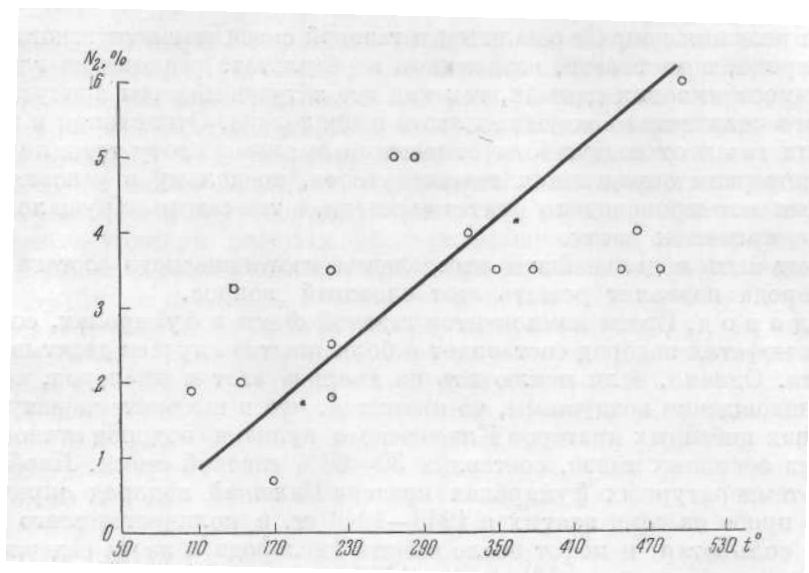
Еще менее загрязнены воздухом пробы, взятые из воды гидросольфатар. В тех случаях, когда в пробах отношение азота к кислороду и отношение аргона к азоту приближались к воздушному, вопрос о происхождении азота не вызывал сомнения. Чаще же наблюдался избыточный азот и повышенный коэффициент аргона к азоту (по Шепеду, в газах на Килауэа отношение аргона к сумме азота и аргона было выше воздушного, в отдельных случаях в двадцать, а в среднем в три раза), что частично оправдывало предположение о магматическом источнике азота.

Еще де Фиори при расчетах анализов фумарольных газов исключал воздух, исходя из отношения $O_2 : N_2 = 1 : 3,761$. При этом он обратил внимание на то, что в анализах наблюдается избыточный азот, показывающий, по его мнению, на расход части кислорода воздуха в окислительных процессах. В раскаленных фумаролах, в которых было видно пламя, наблюдался наибольший избыток азота, или же газ состоял почти исключительно из азота, что указывало, по его мнению, на сильные окислительные процессы.

Наш пересчет камчатских анализов газов, взятых из работ Л. А. Башариной (1953_{1,2}), на 100% после исключения воздуха ($O_2 : N_2 = 1 : 3,72$), во всех случаях, кроме мофет на вулкане Каран, показал избыток азота. Причем наибольший избыток азота был в наиболее высокотемпературных фумаролах побочных кратеров Ключевского вулкана. На вулкане Каран, где присутствовал только углекислый газ, наблюдался то избыток азота, то кислорода, вероятно, за счет погрешностей в анализах (табл. 13).

Часть атмосферного кислорода расходовалась на окисление H_2 , CO , H_2S и SO_2 , что приводило к изменению соотношения между N_2 и O_2 . На диаграмме (фиг. 6) видна тенденция зависимости менаду температурой газа и количеством избыточного азота.

В спонтанных газах гидросольфатар к преобладающему углекислому газу примешивается азот. При взятии пробы газа почти исключено загрязнение воздухом, и об этом можно судить по почти полному отсутствию в пробах кислорода. Вероятно, воздух в каком-то количестве был захвачен поверхностными и грунтовыми водами, спустившимися по трещинам



Фиг. 6. Зависимость содержания избыточного азота от температуры

на глубину, кислород был израсходован на окислительные реакции, протекавшие в этой зоне. В щелочных термальных источниках, формирующихся в процессе глубокой циркуляции вод, спонтанные газы часто состоят исключительно из азота.

Таблица 13

Содержание избыточного азота в фумарольных газах вулканов Ключевского и Шивелуч (средние значения)

Место отбора пробы	Число анализов	Температура газа, °	Средний избыток азота, %	Примечания
Ключевской вулкан				
Кратер Заварицкого . . .	6	240—500	5,16	Расчеты сделаны из анализов Башариной (1953 _{1, 2})
Кратер Левинсон-Лессинга	9	100—490	4,55	
Апахончич	6	240—296	4,51	
Билюкай	7	80—150	5,32	
Туйла	1	270	7,00	
Вулкан Шивелуч				
Сольфатары	25	85—100	2,90	В четырех случаях из 29 недостаток азота
Мофеты	8	60—96	0,73	В трех случаях из 11 недостаток азота

С нашей точки зрения, азот в фумарольных, сольфатарных, мофетных газах и газах источников в основном атмосферного происхождения. При этом кислород расходуется на реакции в фумарольных газах, протекающие вблизи поверхности, а в случае термальных источников — на некоторой глубине.

Для решения вопроса о наличии в газовой смеси магматического азота и кислорода, в частности, возникшего в результате реакции на глубине, мы не имеем никаких данных, так как все затушевывается присутствием большого количества воздушных азота и кислорода. Отклонения в вулканических газах от воздушного отношения аргона к азоту тоже не могут быть критерием определения генезиса азота, поскольку в условиях извержения мог происходить синтез аммиака, и тем самым нарушалось отношение аргона к азоту.

Может быть в дальнейшем определения изотопического состава азота и кислорода позволят решить этот сложный вопрос.

Водород. Среди компонентов газовой смеси в фумаролах, сольфатарах и мофетах водород составляет в большинстве случаев десятые доли процента. Однако, если исключить из анализа азот и кислород, считая их происхождение воздушным, то окажется, что в высокотемпературных фумаролах побочных кратеров Ключевского вулкана водород становится одним из основных газов, составляя 30—60% газовой смеси. Наоборот, в низкотемпературных фумаролах кратера Билукай водород определен в одной пробе из семи взятых в 1948—1949 гг. в количестве всего 4%. В газах сольфатар и мофет после вычета кислорода и азота содержание водорода не достигает и 1% (табл. 14).

Таблица 14

Содержание водорода в некоторых пробах газа на вулканах Ключевском и Шивелуч *

Место отбора пробы	Дата	Температура фумарол, °	Количество H ₂ (после вычета O ₂ и N ₂), объемн. %
Вулкан Ключевской			
Кратер Заварицкого	4.VII 1949	460	44,20
Кратер Левинсон-Лессинга	8.V 1948	386	50,00
Кратер Анахончич	5.V 1948	270	64,51
Кратер Билукай	7.V 1948	154	4,39
Вулкан Шивелуч			
Агломератовый поток	7.IX 1946	147	6,35
«Осенняя» сольфатара	28.I 1948	98	0,45
Мофета Каран	21.IV 1947	90	0,49

* Анализы для пересчета взяты в статьях Л. Н. Башариной (1953_{1,2})

На фиг. 7 видна прямая зависимость содержания водорода в газовой смеси от температуры фумарол.

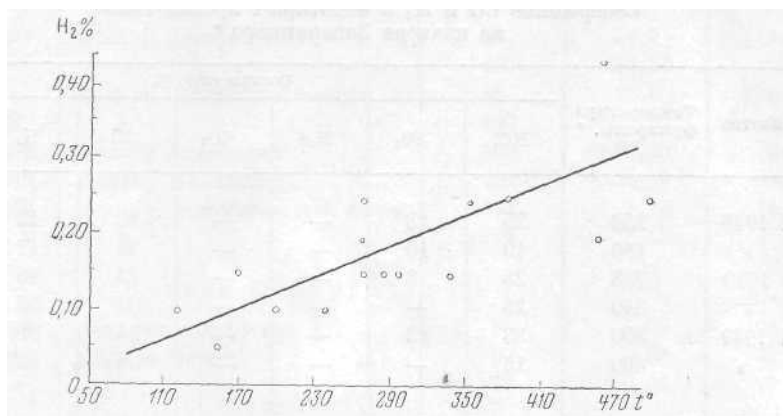
Появление водорода в вулканических газах, по Готье, обуславливается тем, что пары воды действуют на силикаты закиси железа и, окисляя их, выделяют водород.

И. А. Островский (1956), обсуждая результаты анализов газов из гвайских базальтов и исходя из экспериментальных данных, делает противоположный вывод о том, что водород не является результатом реакций между водой и закисью железа.

И. А. Островский подчеркивает, что при повышении температуры окислительное действие водяного пара уменьшается. По данным Кеннеди (1950), абсолютные отношения закиси и окиси железа в базальте Гале-

маумау дают право заключить, что расплав был в равновесии с газом, содержащим 0,163 объемн. % водорода. В магматическом расплаве, по его мнению, обязательно находятся в растворенном состоянии вода и некоторое количество водорода; с глубиной можно ожидать возрастания роли водорода и уменьшения количества собственно воды.

Судя по нашим анализам, водород является существенным компонентом вулканических газов, выделяющихся в первую высокотемпературную стадию остывания лавовых масс (в фумаролах с температурой 500—300°). Являясь самым легким из газов, он обладает наибольшей диффузион-



Фиг. 7. Зависимость содержания водорода в газах фумарол от температуры. По данным Башариной (1956)

ной способностью. Поэтому, может быть, водород и обогащает первые вулканические эксгаляции.

При более высоких температурах водород на выходе газовой струи, вероятно, реагирует с кислородом воздуха по реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Эта реакция, как известно, протекает при 600° и выше моментально со взрывом и выделением большого количества тепла. Возможно, что часть взрывных явлений на поверхности при извержениях обусловлена именно этой реакцией. Не исключена возможность, что при высоких температурах в магматических выделениях присутствуют атомы водорода, которые при понижении температуры соединяются в молекулы. При образовании молекул водорода, как известно, выделяются огромные количества энергии, что, возможно, является второй причиной взрывных явлений и повышения температуры магмы.

Составляя вместе с окисью углерода существенную часть летучих, водород должен придавать высокотемпературным эксгаляциям в некоторых случаях восстановительную способность (в магме и при подходе ее к поверхности). Мы склонны приписать водороду в вулканическом процессе ведущую роль.

Углерод. Газообразные производные углерода относятся тоже к наиболее характерным компонентам вулканических газов и выделение их охватывает самый длительный, по сравнению с другими газами, период остывания лавовых масс. Высказывается мнение, что CO_2 в вулканических газах появляется в результате термического разложения известняков в контакте с магмой. Не исключая возможности такого образования, нужно учесть, что газообразные соединения углерода преобладают над другими во всех случаях деятельности вулканов, в то время как, естественно, далеко не во всех случаях можно ожидать контакта магмы с извест-

няками и другими карбонатными породами. Вероятно, магма сама содержит углерод.

По наблюдениям над фумарольной деятельностью камчатских вулканов выяснено, что в высокотемпературных фумаролах с температурой 500—200° присутствует только окись углерода, причем количество ее при пересчетах анализа на 100% без O₂, N₂ и H₂O часто превышает 30%, а вместе с водородом часто составляет 60% (табл. 15).

Содержание CO и H₂ в некоторых пробах газов из кратера Заварицкого *

Дата взятия	Температура фумаролы, °	Состав газа, %						
		HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ + CO
26.XII 1946	232	25	13	—	—	20	42	62
» »	186	19	10	—	—	24	47	71
6.V 1949	358	28	8	—	—	24	40	64
» »	340	25	—	—	—	35	36	71
4.VIII 1949	500	33	12	—	—	24	31	55
» »	460	15	—	—	—	34	45	79

* Анализы для пересчета взяты из статьи Баариуой (1952) (без N₂, O₂ и H₂O).

На раскаленных лавовых потоках в газовых струях, с температурой на выходе выше 700°, окись углерода в присутствии водяного пара могла сгорать (мы иногда наблюдали вспышки на потоке Билюкая).

Окислительно-восстановительная способность газа фумарол обуславливается отношением CO : CO₂ и параллельно с ним H₂ : H₂O.

В фумаролах с температурой на выходе 200° и ниже преобладающим становится углекислый газ (табл. 16).

В сольфатарах, мофетах, знаменующих длительный период газовойделения остывающих лавовых масс, углекислый газ наравне с парами воды бывает не только преобладающим, но и преимущественным газом. В условиях конденсации паров и появления высокотемпературной кислой воды (около 100°), ион гидрокарбоната почти не образуется. Углекислый газ проходит сквозь воду и составляет основной компонент спонтанных газов гидросольфатар.

Сера является элементом магмы и в различных соединениях выделяется, как во время извержений, так и из лавы, излившейся на поверхность. Сера, как известно, очень активный элемент и энергично реагирует с кислородом, водородом и металлами; она обладает несколькими валентностями, и поведение ее в большой мере зависит от парциального давления кислорода.

В доступных для наблюдений вулканических процессах проявления серы весьма разнообразны и она обнаруживается во всех известных в природе формах.

1. В вулканических газах, выделяющихся непосредственно из лавы на поверхности, одновременно с HCl, HF, CO, H₂ анализами установлено присутствие почти исключительно SO₂. Так, в фумаролах с температурой 500—100° на побочных кратерах Ключевского вулкана в 1948—1949 гг. из 23 проб в 14 обнаружен SO₂ и только в одной (с температурой 82°) одновременно с сернистым газом определен и сероводород.

**Соотношение в некоторых пробах газов с вулканов
Ключевского и Шивелуча CO и CO₂ ***

Дата отбора пробы	Место отбора пробы газа	Температура фумарол, °	CO	CO ₂
			объемн. %	
Вулкан Ключевской				
4.VII 1949	Кратер Заварицкого	500	24,7	нет
» »	» »	460	34,38	нет
8.V 1948	Кратер Левинсон-Лессинга . .	386	12,0	нет
5.VIII 1949	» »	490	7,8	нет
5.V 1948	Кратер Апахончич	270	16,83	нет
7.V 1948	Кратер Билюкай	154	2,19	83,83
7.IX 1949	Суелич, агломератовый поток	147	2,12	76,69
» »	» »	194	2,15	57,89
Вулкан Шивелуч				
28.VIII 1948	Осенняя сольфатара	98	0,09	96,89
21.IV 1947	Мофета Каран	90	0,08	99,33
» »	» »	76	0,05	99,43

Анализы для пересчета взяты из работ Л. А. Башариной (1953)

* Пересчитано на 100% без O₂, N₂ и H₂O

2. В газах, выделяющихся из взрывных кратеров, в высокотемпературную стадию (на поверхности температура фумарол была 500—120°) преобладал сернистый газ, в более низкотемпературных фумаролах (120° и ниже) одновременно с сернистым газом присутствовал и сероводород (табл. 17).

Таблица 17

**Отношение SO₂ и H₂S (в частях) в газах
взрывного кратера им. Левинсон-Лессинга ***

Дата отбора пробы	Температура фумарол, °	SO ₂	H ₂ S
1.V 1948	240	100	—
»	360	100	—
»	99	32	68
6.V 1949	272	100	—
»	460	100	—
5.V 1949	100	37	63
»	290	100	—
»	490	100	—
»	120	33	67

Анализы для пересчета взяты в работе Л. А. Башариной (1953)

В одном и том же кратере в пробах, взятых в один и тот же день, но из различных fumarol был обнаружен: в высокотемпературных fumarолах только сернистый газ; в низкотемпературных одновременно и сернистый газ и сероводород.

3. В случаях одновременного присутствия SO_2 и H_2S количества их были непостоянны, вероятно, за счет того, что эти нестойкие соединения вступают в реакцию друг с другом. Колебания в их содержании особенно резко видны в газах Авачинского вулкана (табл. 18).

Таблица 18

Состав газов fumarol Авачинского вулкана *

Струя	Дата отбора пробы	Температура fumarолы, °	SO_2	H_2S	HCl	CO	N_2
I	27. VIII 1931	112	37	18	27	15	3
	28. VIII 1931	138	19	31	28	19	3
II	26. VIII 1931	167	5	34	9	47	5
	27. VIII 1931	192	39	19	18	15	9

* Заварицкий, 1935.

В одной fumarоле в первый день преобладал сернистый газ, в другой — сероводород. На следующий день, наоборот, в первой стал преобладать H_2S , а во второй — SO_2 . Зависимость состава газа от колебаний температуры не уловлена, но видна прямая зависимость в количествах CO и H_2S .

4. В сольфатах сернистый газ и сероводород, как правило, присутствовали тоже одновременно и в переменных количествах (табл. 19).

Таблица 19

Содержание SO_2 и H_2S в сольфатаре «Осенняя», вулкана Швелуч *

Дата отбора проб	Температура fumarолы, °	SO_2	H_2S	$\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S}$
		в частях		
28. I 1948	92	19	81	1 : 4
»	98	19	81	1 : 4
25. IX 1948	84	38	62	1 : 2
»	92	70	30	2 : 1
29. V 1949	96	49	51	1 : 1
»	92	51	49	1 : 1
21. VIII 1949	93	30	70	1 : 2
»	96	24	76	1 : 3

* Анализы для пересчета взяты из статьи Л. А. Башариной (1953)

5. При более низких температурах в условиях конденсации вулканических паров и атмосферной влажности происходит образование серной кислоты, в которой сера находится в высшей степени окисления.

Образование серной кислоты могло происходить, во-первых, за счет SO_2 при окислении и растворении его в воде



во-вторых, за счет H_2S при его окислении до серы. Сера до выпадения вступает в реакцию с водой с образованием серной кислоты



Таким образом, в поверхностных условиях при высоких температурах в фумарольных газах определена только S^{4+} в виде SO_2 , при более низких температурах (около 100°) одновременно S^{2-} , S^0 , S^{4+} , S^{6+} в виде SO_2 , H_2S , S , H_2SO_3 , H_2SO_4 .

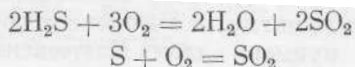
Для нахождения в вулканических газах тех или иных проявлений серы, вероятно, имеет большое значение реакция $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Известно, что при 1000° (температура извергающихся наших лав) равновесие сдвинуто в сторону серы и воды. При понижении температуры оно перемещается в сторону SO_2 и H_2S . При 450° — 75%, при 800° — 50% и при 1000° — 25% S и H_2O преобразуются в H_2S и S_2O_2 . Известно также, что H_2S при 400° начинает диссоциировать, однако, даже при 1000° диссоциировано только около 25%. Поэтому теоретически из расплавленной лавы на поверхности магмы и на глубине в выделяющихся газах должны присутствовать S , SO_2 , H_2S , H_2O , H_2 в колеблющихся соотношениях, зависящих от температуры и давления. Из данных Дейнеса (1938) (табл. 20) следует, что с уменьшением температуры в газовой смеси увеличивается количество H_2S и уменьшается H_2 , а содержание SO_2 остается постоянным. Таким образом, SO_2 может иметь глубинное происхождение и вместе с другими летучими соединениями выходить на поверхность.

Таблица 20

Парциальные давления отдельных компонентов в газовой смеси при разных температурах, атм. по О. Дейнесу (1938)

Компоненты	Температура, °	
	1000	700
H_2O	0,40	0,41
H_2S	0,08	0,17
SO_2	0,10	0,10
S_2	0,30	0,30
H_2	0,12	0,02

При анализе режима серы в вулканических процессах необходимо иметь в виду условия выделения газов. При выделении их из лавы по выходе ее на поверхность, в условиях высокого парциального давления кислорода, при высоких температурах сера и сероводород могли энергично соединяться с кислородом по реакциям



Следовательно, в высокотемпературных газах при выделении их на поверхности может находиться только SO_2 , что мы и наблюдаем.

В летучих, отделяющихся из магмы на глубине при температуре порядка 1000° в условиях отсутствия кислорода, сера могла быть в элементарной форме, в виде сероводорода и сернистого ангидрида.

Газы из более остывших магматических масс, должны содержать больше H_2S вследствие малой диссоциации сероводорода. При подходе к поверхности соотношения сернистых соединений меняются за счет окисления S и H_2S .

При температурах, обеспечивающих существование воды, поведение серы резко меняется. Реакции H_2S с SO_2 в присутствии большого количества воды проходят сложным путем с образованием кроме свободной серы также смеси промежуточных полиотионовых кислот и серной кислоты. Сернистый газ, ввиду своей хорошей растворимости в воде, в указанных условиях исчезает из газовой смеси, в то время как сероводород, обладая слабой растворимостью в высоконагретой воде при малом внешнем давлении, становится преобладающим.

Хлор. Хлор один из характерных элементов магмы. Количество его в эксгаляциях разных вулканов далеко не одинаково. Это отражает определенное состояние магмы. Например, базальтовая лава Ключевского вулкана, представляющая собой продукт ранней стадии дифференциации магмы, богата хлором. Лава затухающего вулкана Шевелуча, представляющая собой кислый дифференциат, отдала в процессе длительной эволюции большую часть галоидных газов. Выделение хлора знаменует активный период вулкана и, в связи с тем, что он наиболее летучий, — первые эксгаляции остывающих лавовых масс. Это характерно и не зависит от степени насыщения магмы хлором. Хлор определен в эксгаляциях в виде HCl и реже в элементарном состоянии. HCl выделяется из лавы, сравнительно с сернистыми газами, в течение непродолжительного периода, непрерывно уменьшаясь в содержании.

Всегда ли отсутствие HCl в эксгаляциях указывает на его отсутствие в выделениях из кристаллизующейся на глубине магмы? Вероятно, нет. Это зависит от условий выхода газов и их температуры.

При одновременном прорыве на склонах Ключевской сопки побочных кратеров, изливающих лавовые потоки и эксплозивных, состав газовой смеси в них был разный. В первом случае газы выделялись непосредственно из лавы, вынесенной во время извержения на поверхность, во втором случае магма оставалась на некоторой глубине и газы поднимались по трещинам через толщу пород, претерпевая при этом наибольшие изменения. В процессе остывания и кристаллизации лавы на поверхности даже маломощные массы продолжительное время выделяют хлористые соединения. Большая масса магмы, оставшаяся на глубине, неисчерпанная извержением, в первую стадию должна выделять газообразные продукты, в которых должны быть и соединения хлора.

Однако, как весьма активный газ, он может расходоваться на реакции с породами во время своего подъема, а при температурах, позволяющих существовать жидкой воде, растворяться в ней, тогда как менее активные и растворимые газы, в частности, сероводород и углекислый газ, достигают поверхности.

Фтор. Фтор так же, как и хлор, является элементом магмы и выделяется из нее при подъеме к дневной поверхности и в процессе остывания лавовых масс.

Обычно принято считать, что фтор принадлежит к числу элементов, характеризующих кислую магму, и определяет состав летучих компонентов в ней. В нашем примере лава Ключевского вулкана, имеющая

базальтовый состав, значительно богаче фтором, чем более кислая андезитовая лава Шевелуча.

Фтористый водород был определен нами качественно в первых эксгалициях. Выделение его из лавы происходило сразу же после излияния ее на поверхность. Часть фтора оставалась в лаве. Так, в вулканической бомбе Билюкая было определено 0,06% фтора.

Попытка определения фтора в фумарольных газах была сделана Л. А. Башариной (1953,) (табл. 21).

Таблица 21

Содержание фтора в фумарольных газах*

Место отбора пробы	Дата	Температура фумаролы, °	Количество HF в газах, объемн. %
Кратер Заварицкого	V.1949	358	1,2
»	»	340	1,4
»	VIII.1949	500	1,2
»	»	460	0,8
Кратер Левинсон-Лессинга	VIII.1949	490	0,3
Кратер Апахончич	V.1949	270	3,2
»	VIII.1949	296	6,0

Анализы для пересчета взяты из статьи Башариной (1953) пересчет на 100%за вычетом O₂ и N₂

В низкотемпературных сернистых фумаролах фтора нет. Из андезитовой экструзии Шевелуча при ее остывании наряду с хлором выделялся и фтор; он был определен Л. А. Башариной (1956) в конденсатах паров (табл. 22).

Таблица 22

Содержание фтора в конденсате фумарольных газов вулкана Шевелуч*

Место отбора пробы	Дата	Температура °С	HF, мг/л
Купол Суелич	IX.1953	295	84
То же	»	185	14
Кратерная вершина	IX.1953	280	21
То же	XII.1953	210	34

*по Башариной (1956)

Аммоний. В вулканических газах, особенно на побочных кратерах Ключевского вулкана, аммоний был постоянным спутником других газов. Эруптивные тучи над кратером имели сизый цвет, и в падающих из них каплях был определен NH₄Cl. В фумаролах на базальтовых потоках влористый аммоний часто присутствовал в больших количествах. На поверхности предмета, введенного в струю газа, моментально осаждался налет нашатыря. Около устья фумарол при охлаждении газов осаждались значительные количества нашатыря.

В газах, отделяющихся из андезитовой экструзии, аммония было значительно меньше. В сернистых и углекислых газах сольфатар аммоний не определен, но, судя по конденсатам и водам гидросольфатар, в небольших количествах все же присутствует.

Условия возникновения молекулы аммиака в вулканических газах остаются загадкой. В связи с объяснением генезиса нашатыря высказывались предположения, что раскаленная магма содержит нитрид кремния (N_4Si_3), который при сплавлении с щелочными металлами дает аммиак (Stoklasa, 1906). Зоммерфельд (Sommerfeld, 1907) объясняет появление NH_4Cl соединением азота воздуха с газами из лавы. Образование NH_4Cl в эруптивной туче и на лавовых потоках, вероятно, может произойти путем такого синтеза. На лавовых потоках, заливавших растительность, обильное образование NH_4Cl , возможно, обязано стгоранию растительности, заваленной горячей лавой. Источником иона аммония в водах гидросольфатар являются, вероятнее всего, вулканические газы, в которых NH_3 частично мог появиться при термометаморфизме пород, содержащих органические остатки. Однако, принимая во внимание почти постоянное присутствие аммония в продуктах, связанных с длительными и многообразными поствулканическими процессами, можно склониться к тому, что имеет широкое значение синтез водорода и азота.

Условиями для этого являются, по Пийпу (1956), высокие температуры и присутствие катализаторов.

Метан CH_4 . Метан в многочисленных пробах газов фумарол вулканов Ключевского и Швелуча не определен, однако он оказался весьма типичным для газов гидросольфатар. Г. А. Гансовская считает, что присутствие CH_4 в «фумарольных» термах обусловлено процессами термометаморфизма битуминозных третичных отложений, подстилающих в этом районе вулканогенную толщу. Совместное нахождение метана и тяжелых углеводородов в Саванских источниках Камчатки позволило ей выделить тип метановых натрово-хлоридных терм и говорить о нефтеносном характере протекающих процессов.

Не отрицая роли происходящих термометаморфических процессов, мы склонны считать, что метан в вулканических газах мог образоваться и в результате реакции водорода и углерода, возникающей на глубине при высоких температурах и в присутствии катализаторов. Такая реакция известна в химической практике: $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + 18 \text{ ккал}$.

Ряд компонентов непосредственно в пробах вулканических газов не определялся, но о присутствии их мы можем судить по составу конденсатов и возгонов, осаждающихся при охлаждении газа. К ним относятся, в первую очередь, бор, мышьяк, бром, иод и ряд металлов; некоторые из них дают легколетучие соединения с хлором и серой (см. главу «Поведение отдельных компонентов в поствулканическом процессе»).

КОЛИЧЕСТВО ВЫДЕЛЯЕМЫХ ГАЗОВ

Если мы имеем какое-то представление о составе летучих, основанное на анализах газов, выделяющихся из лавовых масс, то о количественном отношении летучих компонентов к нелетучему веществу данных у нас очень мало, хотя это один из основных вопросов.

В литературе имеются крайне разноречивые взгляды. В оценке количества газов рассуждения ведутся в основном о содержании паров воды, поскольку они составляют основную часть газов.

Брен считает, что магма не содержит воду, что пароксизм вулкана безводен. Боуен предполагает, что количество воды в магме не превышает среднего количества воды, которое находится в виде гидратов в минералах

и в образовавшейся из магмы кристаллической породе, например, в гранитной магме ее не более 0,5% (весовые).

Эти же количества он распространяет на эффузивный расплав. Используя пример обсидиана из Йеллоустона с содержанием воды меньше, чем 1%, он считает, что закристаллизовавшаяся плотная лава из нижних частей потока под шлаковой коркой особенно не теряла летучих, после того как попала на поверхность.

Фридендер переоценивает роль летучих. Основываясь на данных по Везувию, заимствованных из описаний Перрета, он считает, что не только объем, но и вес газов во много раз превышает массу пепла и лав, выброшенных во время извержения (Грейтон, 1946).

Грейтон критикует оба крайние положения и, опираясь на состав перлитов и обсидианов, вулканических эксплозий и вод горячих источников, приходит к выводу, с одной стороны, что минимальное содержание летучих в магме в несколько раз больше, чем то малое количество, которое удерживается в продукте ее кристаллизации, а с другой, — основываясь на опытах Горансона, считает, что количество растворенных летучих компонентов в магме все же не превышает 10%. Верхний предел Грейтон обосновывает еще тем, что при допущении нахождения большого количества летучих в магме — извержение вулкана, вследствие наступившего охлаждения при выделении такого количества газа, быстро бы прервалось (Грейтон, 1946).

При оценке количества летучих компонентов в расплаве приходится исходить из двух моментов: визуальных наблюдений над выделением газов во время извержения и кристаллизации лавы и оценки количества летучих, оставшихся в застывших продуктах.

По нашим наблюдениям, извержения и, в меньшей степени, остывание и кристаллизация лавы в канале и на поверхности сопровождаются выделением кажущегося большого количества газов. Начало извержения, когда магма еще не достигла поверхности, почти всегда знаменуется выделением особенно большого количества газов, сопровождающимся взрывами большой силы с раздроблением старых пород, и только затем появлением на поверхности свежего лавового материала. Так это было при прорывах всех побочных кратеров и извержениях главного кратера Ключевского вулкана, так это было и при извержении Швелуча. Однако надо иметь в виду, что в начальный момент извержения, знаменующий подъем магмы, большую роль играли газы и пары, высвобождавшиеся из пород при их нагреве и, в частности, из содержащих метеорные воды. При дальнейшем развитии извержения роль чуждых паров воды и газов уменьшалась и ведущими становились газы и пары, выделяющиеся непосредственно из магматического расплава при его подъеме к поверхности и из масс лавы, поднятых на поверхность.

Излияние лавы, наблюдавшееся нами неоднократно из побочных кратеров Ключевского вулкана, не отличалось особенно большим выделением паров и газов и было очень однообразным. При подъеме магмы по каналу из нее вблизи поверхности отделялись летучие; их выделение вело к охлаждению лавы, а следовательно к увеличению вязкости, вспениванию, а в связи с этим, увеличению объема и выбросу вверх шлаков в виде фонтана. Выбрасывалась все время пенившаяся, вязкая, полутвердевшая лава (шлаки), вытекала более жидкая лава. В самой верхней части потока, в связи с свободным отделением газов, происходило быстрое охлаждение лавы, увеличение вязкости, что в свою очередь вызывало вспенивание и в процессе движения разламывание. Текущий поток базальтовой лавы Ключевского вулкана всегда нес на своей поверхности слой шлаковых кругляшей, которые сбрасывались, образуя шлаковые валы.

Основная же масса лавы потока застывала плотной, с малым количеством пор.

Чтобы получилась пузыристая в 50% всей массы, по расчетам достаточно выделиться менее 1% газа (по весу). В такой пузыристой лаве воды почти не остается (H_2O до 0,06%). Весь ли газ выделяется из лавы только у поверхности? В случае побочных кратеров базальт вытекал настолько маловязким, что мог при подъеме по каналу пропускать пузырьки газа без сохранения пустот после их ухода. Пузыристая же, как мы говорили, могла образоваться в приповерхностной части в связи с охлаждением лавы вследствие бурного выделения газа, т. е. при увеличении вязкости. Поэтому большая часть лавы под шлаковой коркой на побочных кратерах застывала слегка пористой, часто плотной, а количество оставшейся в ней воды достигало 0,5%. Это, по нашему мнению, в основном приблизительно то количество, с которым она изливалась на поверхность.

Газ продолжал выделяться из совершенно остывшей лавы. Так, образцы затвердевшей пузыристой лавы при хранении в лаборатории покрывались тоненькими иголочками нашатыря. Со временем постепенно из породы терялся и фтор. По данным А. А. Меняйлова (1955), количество фтора, улетающего из уже твердого андезита, находилось в прямой зависимости от пористости лавы. Терялись газы, находящиеся в лаве как механическая примесь и размещающиеся в тончайших порах. Часть же газов в процессе кристаллизации входила в состав минералов и стекла. В роговой обманке в андезите Шевелуча определено до 3% H_2O^{+110} . В стекловатом пепле, выброшенном во время извержения Ключевского вулкана в 1937 г., количество H_2O^{+110} составляло от 0,2 до 1%. Если принять в расчет, что во время извержения 1937 г. эксплозиями было выброшено 180 млн. м³ пепла, удельный вес которого можно считать равным 2, а количество воды в нем в среднем 0,5%, то оказывается, что в них задержалось 1,8 млн. т воды.

Совершенно естественно, что у наблюдателей возникало желание подсчитать количество выделяющихся во время извержения газов. Так, Альфрони и Фридендер, основываясь на впечатлениях Перрета, считали, что во время извержения Везувия за 18 часов выделилось количество пара, эквивалентное одному кубическому километру жидкой воды. Как доказал Грейтон (1946), при подсчетах был допущен ряд неправильных предположений, и мы совершенно согласны с ним, что эта цифра невероятно преувеличена.

По наблюдениям при извержении Ключевского вулкана в некоторые дни поднимался столб пара, достигающий по диаметру размера кратера (0,5 км) и высотой более 10 км при скорости 10—15 м/сек; во время извержения Шевелуча густая туча занимала объем 480 млн. м³ при протяженности ее в 3 км, ширине 400 м, мощности 400 м и скорости движения 15—20 м/сек.

Во время извержения в 1938 г. побочного кратера Ключевского вулкана Билюкая, временами с огромной скоростью (до 30—75 м/сек) выделялась струя газа и видимый за час объем его выделений составлял 2,5 млн. м³. Однако этот видимый столб не равен по количеству выброшенного газа, поскольку происходит адиабатическое расширение, теплоотдача, конденсация и смешение с воздухом (видимости газов способствовали часто атмосферные условия, температура и влажность воздуха). Обманчивость впечатления относительно количества газов особенно заметна на сольфатарах и фумаролах в периоды между извержениями. В зависимости от атмосферных условий (давления, влажности) пар иногда был совсем невидим, в другие же дни имел вид густого белого столба, хотя заведомо выделялся в обоих случаях с одинаковой интенсивностью.

К. Вегенер пытался подсчитать, не могут ли массы пара над кратером быть объяснены чисто метеорологическими процессами. Воздух надвулканом при нагревании поднимается и может достичь значительной высоты, теряя вследствие динамического охлаждения все содержание воды. Эти количества воды, которые могут проявлять себя в виде дождя и туч, в сопровождении гроз, очень значительны и намного превосходят то количество, которое могло бы быть принято за ювенильную воду. На одном из примеров он дает отношение ювенильной и атмосферной воды как 1 : 400, однако значение ювенильной воды этим примером он не отрицает. Попытку подсчитать количество выделяющегося газа, с учетом адиабатического расширения, на примере Ключевского вулкана, сделали Б. И. Пийп и Г. С. Горшков. По подсчету Б. И. Пийпа (1956), в кульминационную фазу терминального извержения в 1945 г. в течение 10 час. было выброшено газа в переводе на объем жидкой воды около 27 млн. м³ при диаметре кратера 600 м (для подсчета взяты диаметр кратера 300 м, скорость выброса 60 м/сек, плотность газа при 1200° и 760 мм 0,18 кг/м³). 22 октября 1948 г. в один из дней усиления фумарольной деятельности вершинного кратера Ключевского вулкана в межэруптивный период над кратером поднимался мощный столб пара. Г. С. Горшков (1953₁), считая диаметр нижней части столба 200 м и скорость подъема 10 м/сек, получил дебит газа из кратера равным $3,14 \cdot 10^5$ м³/сек, или $1,13 \cdot 10^9$ м³/час. Вследствие адиабатического расширения и давления окружающей среды (среднее давление в с. Ключах в эти сутки было 750 мм и температура около 0°), на высоте кратера Ключевского вулкана давление должно было быть 415 мм и температура —15°.

Приводя объем газа к нормальным условиям, он получил дебит $1,88 \cdot 10^5$ м³/сек, или $6,58 \cdot 10^8$ м³/час. В пересчете на жидкую воду это дает 53000 т в час, за сутки 1250000 т.

Для оценки роли летучих компонентов в магме важно определить количественные отношения между газом и твердыми продуктами извержения. Такая попытка нами была сделана по данным извержения Биллюкая в 1938 г. За час из жерла Биллюкая изливалось в среднем 102000 т лавы (Набоко, 1947). Газов, пересчитанных на воду, за это время выделилось, по очень приблизительным подсчетам, 1000 т, что составляет около одного процента от твердого продукта извержения. Если считать, что в лаве задержался в среднем один процент воды, то все количество легколетучих (в них основная доля принадлежит воде) по отношению к труднолетучим составит не больше двух процентов.

Вопрос о количестве газов в магме, отделяющихся во время извержения, остается еще далеко не решенным.

К ВОПРОСУ ОБ ИСТОЧНИКЕ ТЕПЛА ФУМАРОЛ

Температура фумарол в начальный момент во время и после извержения зависит от первоначальной температуры лавы, а режим их от ее остывания. Однако длительное сохранение температуры на некоторых участках лавовых и агломератовых масс и колебания температуры фумарол во времени вызвали ряд предположений о вторичном нагреве лавы.

Наблюдения на Килауэа дали возможность Дею и Шепеду (Day и Shepherd, 1913₁) и Джаггару (Jaggar, 1940) утверждать, что при соприкосновении лавы с воздухом в ней в результате окисления возникает тепло. Температура лавы выше там, где происходит контакт ее с воздухом. С другой стороны, Аллен и Цисс (Allen, Ziess, 1923) считают несомненным, что реакция окисления не в состоянии вызвать значительного повышения температуры лавы.

Большинство вулканологов придают большое значение газам. Перрет доказывает это следующим образом. В 1909 г. на лавовом потоке вулкана Тенериф на глубине около 1 м от поверхности он плотно закрыл раскаленную трещину горизонтальной железной заслонкой и этим прекратил подъем газов. Раскаленность трещины выше заслонки после этого исчезла. После удаления заслонки газы опять нагрели лаву до красного каления. По Перрету, это явление может служить примером возможности газового плавления.

Очень интересное наблюдение приводится Раккотти (Raccoti, 1925). Описывая излияние серы из фумаролы на Вулькано, он приводит случай скачкообразного повышения температуры фумарол, что происходило, по его мнению, в связи с изменением состава газа. Фумаролы по побережью Порто-Леванта и в окрестностях Палаццо покрывались стеклянными воронками. Воронки иногда трескались, но не распадались, так как тут же склеивались желатинообразной кремнекислотой. Из фумаролы, при температуре 90°, выделялся сернистый газ; внезапно температура повышалась до 100°. Это было вызвано началом выделения фтористого водорода. При этом в присутствии водяного пара возникал кремнефтористый водород, который осаждался вдоль трещин в воронке и залеплял их.

Б. И. Пийп (1956) придает большое значение явлениям вторичного нагрева, вызванным окислением железа. В 1945 г. во время прорыва побочных кратеров на Ключевском вулкане он обнаружил на гребне насыпного вала взрывчатого кратера Обручева трещины, большей частью косо секущие его, в которых на глубине 1,5 м наблюдался докрасна раскаленный материал выбросов. Температура раскаленного материала была 790°. Спустился два месяца температура, по автору, не снизилась, а, наоборот, повысилась до 840°. Видимого выделения газов из трещин не замечалось, но их присутствие доказывало небольшое количество минеральных возгонов. Такое устойчивое (два месяца) раскаленное состояние рыхлых масс Б. И. Пийп объясняет наличием в этой массе химического процесса окисления лавы. Процесс окисления он представляет в таком виде: сразу же при падении на землю груды раскаленных лавовых частиц сюда начинает засасываться холодный наружный воздух, кислород которого, воздействуя на горячий пористый лавовый материал, тотчас начинает окислять закись железа в минералах лавы и этой реакцией вызывает подъем температуры. По мере возрастания мощности нагромождения масштаб и интенсивность окисления увеличиваются. Для возникновения этого процесса автор признает необходимость достаточно высокой начальной температуры, сохранению которой способствовало то, что взрывчатые продукты отлагались по соседству с местом извержения и довольно быстро накапливались в мощные отложения.

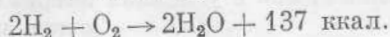
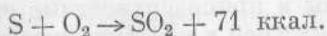
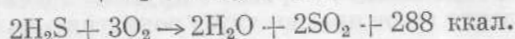
Процессом окисления Б. И. Пийп объясняет длительное сохранение высокой температуры на фумаролах побочных кратеров Туйлы и Билюкая, причем, как он подчеркивает, температура оставалась высокой в трещинах на взрывчатой насыпи, а не в кратере.

Такие же процессы Б. И. Пийп видит и на лавовом потоке. В трещинах тоже существует в течение нескольких месяцев устойчивое раскаленное состояние, причем раскаленной, по Пийпу, была не сама монолитная масса лавы, а щебенка шлаков, обрушившаяся с краев в выклинивающееся пространство трещины. В случае лавового потока очагом постэруптивного нагрева являлась рыхлая агломератовая масса под срединным монолитом лавы. Жар окислительного процесса, поднимаясь через трещины в потопке к поверхности, разогрел на пути вдоль трещины основную массу лавы.

Экзотермические, реакции окисления железа, конечно, могут привести к повышению температуры на десятки градусов, однако длительное сохра-

нение температуры фумарол обусловлено, по нашему мнению, самими выделяющимися газами, которые и являются переносчиками тепла и источником дополнительного тепла, возникающего в связи с происходящими экзотермическими реакциями в газах.

Реакциями, которые безусловно протекают при проникновении вулканических газов на поверхность в зону высокого парциального давления кислорода, могут быть следующие:



Периодическое увеличение температуры на некоторых фумаролах (на Туйле, кратере им. Заварицкого), совпадающее с усилением сейсмичности и активности вулкана, вызывалось, вероятно, усилением выделения газов и увеличением в них концентрации окисляющихся компонентов. То, что на Туйле температура фумарол сохранялась наиболее длительное время, может быть объяснено тем, что прорыв находится на наиболее низком гипсометрическом уровне, ближе всего к магматическим массам, в результате чего происходит более длительное выделение газов. Соглашаясь с мнением о возможном некотором повышении температуры в связи с окислением железа, мы не можем признать того, что длительное сохранение температуры на шлаковых конусах обязано только этим процессам. Условия на Туйле, Билюкае, Заварицком, Апахончиче одинаковые, однако температура фумарол Туйлы держалась высокой в продолжение двадцати лет, в то время как на Апахончиче она держалась всего год. Кроме того, сохранение высокой температуры вдоль трещины на шлаковом конусе Туйлы в продолжение столь длительного времени не увязывается с количеством закисного железа в лаве, тем более, что покраснение мы видим только около трещин. Подсчитав количество тепла, выделяемого определенным объемом лавы при окислении содержащегося в ней железа, мы увидим, что его явно недостаточно, чтобы поддерживать температуру в трещинной фумароле в продолжение двадцати лет. Вероятно, газы, выделяющиеся в результате кристаллизации лавы шлакового конуса и находящиеся в канале под шлаковой насыпью, являются переносчиком тепла, а экзотермические реакции, происходящие в них, могут в некоторой степени влиять на режим фумарол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

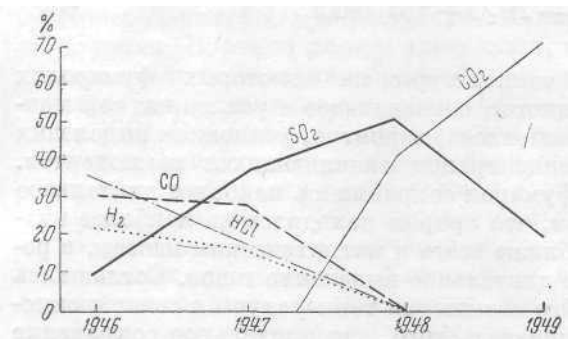
1. Вулканические газы не отражают полностью состав легколетучих составных частей магмы. Они также содержат газы, заимствованные из пород, вод и атмосферы.

2. При движении магмы к поверхности термическое воздействие на окружающие породы, часто насыщенные газами и водой, может вызвать выделение из них газообразных веществ, которые примешиваются к газам, выделяющимся из магмы. Экспериментальные работы показывают, что при нагревании различных пород улетучиваются практически одни и те же газы, но в различных соотношениях, в зависимости от температуры. С повышением температуры наблюдалось фракционное выделение газов в такой последовательности: H_2O , CO_2 , SO_2 (или H_2S), CO , H_2 , N_2 , Cl (или HCl). При нагревании до 500° одного килограмма обсидиана выделилось:

CO_2 — 159,97, CO — 13,83, H_2O — 16,96 см^3 ; при нагревании выше 500° : CO_2 — 100, CO — 26,56, H_2O — 33,33, Cl — 9,99, H_2 — 6,67, N_2 — 3,33 см^3 ; NH_4Cl — 66,6 мг, других хлоридов — 400 мг (Brun, 1905).

Экспериментальные данные позволяют предположить, что при термическом воздействии магмы на породы, если была связь с поверхностью, при слабом прогреве должны были выделяться пары воды и углекислый газ, при большем прогреве — окись углерода, сернистые газы и водород. Около температуры плавления пород должно было бы происходить отделение газовых смесей, содержащих наравне с другими газами хлор и хлористый водород. Выделение газов предшествует появлению магмы на поверхности.

3. При подъеме магмы в приповерхностные этажи и появление ее на поверхности, растворенные в ней в условиях высоких давлений газы вследствие



Фиг. 8. Изменение состава фумарольных газов кратера Билукай во времени

падения давлений спокойно или со взрывом выделяются из нее. Магмы содержат одни и те же легколетучие компоненты (в порядке атомных весов) — H , He , V , C , N , O , F , Ne , S , Cl , Ar , As , Br , Kr , Xe и другие более редкие. Однако количественные отношения их в эксгаляциях не постоянны и зависят от состава, температуры

и вязкости магмы, как следствия эволюции ее в вулканическом очаге. Эксгаляции из базальтовой магмы Ключевского вулкана на данном этапе ее эволюции явно были богаче фтором и хлором, чем эксгаляции из андезита вулкана Швелуч.

и хлором, чем эксгаляции из андезита вулкана Швелуч.

4. Состав выделяющихся газов на поверхности разных вулканов и на одном и том же вулкане по содержанию компонентов не постоянен (см. табл. 23).

5. В первую высокотемпературную стадию выделяются все газы — H_2O , CO или CO_2 , S , SO_2 или H_2S , H_2 , HCl , HF и другие менее распространенные. При длительном охлаждении лавы со временем количественные отношения отдельных компонентов в газовой смеси меняются. На фоне преобладающих паров воды сперва уменьшаются и перестают выделяться галоидные соединения, и газовые смеси становятся существенно углекислыми и сернистыми, потом сернистые газы сменяются углекислыми, и наконец, углекислые переходят в пары воды. В качестве примера на фиг. 8 приведены данные для эксгаляции кратера Билукай.

6. В некоторой степени на состав газов влияла масса извергнутой лавы. В фумаролах, расположенных над каналом — на шлаковых и лавовых нагромождениях — газовыделения были длительными и состав их со временем менялся: H_2O , CO , H_2 , SO_2 , HCl , HF → H_2O , CO , H_2 , SO_2 + H_2S → H_2O , CO_2 → H_2O .

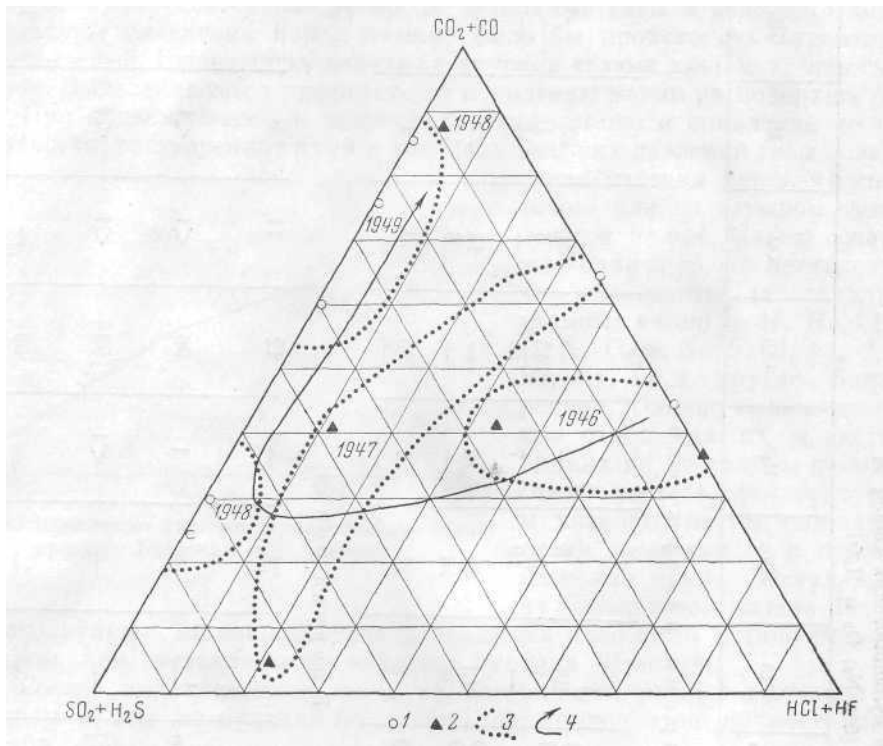
Газовыделения на лавовых потоках были кратковременными и проявлялась только одна фаза — существенно галоидная стадия на базальтовых потоках Ключевской сопки и существенно сернистая, но с галоидами — на андезитовом агломератовом потоке вулкана Швелуч.

На состав выделяющихся вулканических газов влияют также условия извержения магмы. При извержении лавы на поверхность улавливаемые нами газы выделяются непосредственно из свежей лавы. Если лава при извержении не дошла до поверхности, газы проходят через толщу пород,

Состав вулканических газов, %
(без N₂, O₂ и H₂O)

Характеристика лавы	Энегеяляции	Температура fumaroly, °	HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Средние данные из таблицы
Во время извержения										
Базальт	Фумаролы									
	Эффузивный кратер Билюкай									
	I галоидная стадия	70—170	38	8	—	—	31	23	—	табл. 3
	II сернистая »	75—150	1	52	—	43	3	1	—	»
	III углекислая »	80—86	—	19	7	74	—	—	—	»
Андезитобазальт	Эксплозивный кратер им. Левинсон-Лессинга									
	Лавовый поток кратера им. Заварицкого	100—460	13	40	12	—	12	22	—	табл. 4
	Вулкан Шивелуч, агломератовый поток (Суелич)	145—170	36	16	—	—	6	16	—	табл. 5
	Вулкан Шивелуч, агломератовый поток (Суелич)	120—280	8	42	1	45	3	1	—	табл. 6
В период покоя										
	Кратер Толбачик	70	—	74	—	12	11	3	—	табл. 7
	Сольфатары									
	Кратерная вершина кратера Шивелуч	92—100	—	2	1	96	<1	<1	—	табл. 8
	Мофеты									
	Купол Каран	58—96	—	—	<1	99	<1	<1	—	табл. 9
	Гидросольфатары									
	Вершина Кошелева	96	—	—	—	99	—	—	1	табл. 10

часто насыщенных водой, вступают в реакции и выделяются на поверхность сильно измененными. Поэтому составы газовых смесей из лавовых масс эффузивных и эксплозивных кратеров при прорывах 1938 и 1945 гг. Ключевского вулкана отличаются один от другого (фиг. 9). В газах из лавовых масс на поверхности преобладали галоидные газы, в газах эксплозивных кратеров преобладали сернистые (фиг. 10).



Фиг. 9. Состав газов на Билукае в период 1946—1948 гг.:
 1 - температура меньше 100°; 2 - температура равна 100-200°; 3 - поля химических составов по годам; 4 - путь изменения химических составов во времени

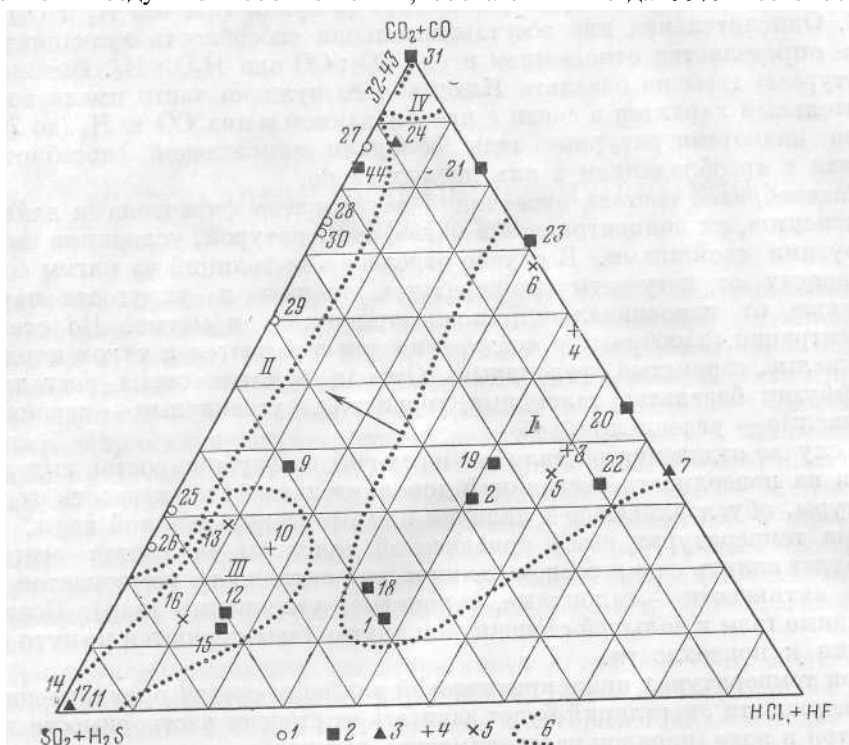
6. Одним из факторов, определяющих состав вулканических газов является температура.

Во-первых, в связи с повышением и понижением температуры лавы, как было показано, в зависимости от летучести газов, проявляется их фракционное выделение. Во-вторых, температура обуславливает существование в газовых смесях определенных газообразных соединений при высоких температурах H_2 , S, CO, SO_2 , при более низких - CO_2 , H_2S . В-третьих, в связи с температурой находится присутствие или отсутствие жидкой воды. При появлении воды за счет ли конденсации вулканических паров или атмосферной влажности, HCl, HF, SO_2 растворялись в ней и прекращали существовать как газы. Менее растворимые при этих температурах и давлении газы H_2S , CO_2 проходили сквозь воду в виде газов. Поэтому газы сольфатар и мофет, имеющие температуру ниже 100°, помимо того, что отражают далеко зашедшую стадию остывания лавовых масс, являются остаточными, не растворившимися в водах.

7. Пары воды во всем вулканическом процессе являются основным компонентом вулканических газов. Вода, вероятно, частично имеет магматическое происхождение, частично она термометаморфическая (выделенная

из пород), частично возникшая за счет реакций (напр. $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$) и частично метеорная. Оценить количество воды того или иного генезиса, выделяющейся во время извержения, сейчас не представляется возможным.

В сухой части большинства проб газа преобладают азот и кислород часто не в воздушном соотношении, составляя иногда 99% всего объема



Фиг. 10. Состав фумарольных газов на вулканах Ключевском и Шивелуче:

I — температура меньше 100°; 2 — 100—200°; 3 — 200—300°; 4 — 300—400°; 5 — больше 400°; 6 — поля составов: I — фумаролы эффузивных кратеров Заварицкого и Апахончича; II — фумаролы на старых эффузивных кратерах Билюкае и Туиле; III — фумаролы на эксплозивных кратерах; IV — сольфатары на вулкане Шивелуч

пробы. Смешивание с воздухом происходит, вероятно, на поверхности или почти около нее. В сольфатарах, где благодаря разложенным породам выход газа хорошо котирован, загрязнение воздухом меньше (до 10%), в газах гидросольфатар, судя по отсутствию кислорода, загрязнение воздухом на поверхности почти не происходило. Какая-то доля кислорода в вулканических газах могла возникнуть в результате реакций.

После паров воды, азота и кислорода, являющихся в основном атмосферными, по количеству на первом месте, вероятно, стоят газы группы углерода. В высокотемпературных фумаролах в сухом газе после исключения азота и кислорода количество окиси углерода достигает 40%, в сольфатарах углекислого газа 95%, в мофетах 100%. После углерода идет сера. В газах она проявляется в виде S, H_2S , SO_2 , SO_3 , COS и, возможно, HSO_3 . В высокотемпературных фумаролах определяется SO_2 , в более низкотемпературных смесях SO_2 и H_2S . При одновременном их присутствии соотношения их не постоянны за счет реакций окисления и

восстановления. Хлор и фтор, являясь характерным летучим магмы, насыщают ее далеко не равномерно. Базальтовая магма Ключевского вулкана на данном этапе ее эволюции явно обогащена хлором и фтором. Выделение хлора, по сравнению с выделением сернистых и углекислых газов, кратковременно и характеризует активный период магмы и первые ее эксгаляции. Большое значение имеет в эксгаляциях водород, достигая в высокотемпературных фумаролах 50% (в сухом газе без N_2 и O_2).

8. Окислительная или восстановительная способность вулканических газов определяется отношением в них $CO_2 : CO$ или $H_2O : H_2$. Высокотемпературные газы из базальта Ключевского вулкана часто имели восстановительный характер в связи с преобладанием в них CO и H_2 (до 70%). Более низкотемпературные газы обладали окисляющей способностью, в связи с преобладанием в них кислых газов.

Разнообразие состава эксгаляций обусловлено физическими данными компонентов, их концентрацией в магме, температурой, условиями выхода и другими свойствами. В случае отделения эксгаляций из магмы состав, их зависит от летучести (температуры кипения и упругости паров), а также от первоначальной концентрации их в магме. По степени концентрации газообразные соединения располагаются в таком порядке: углекислые, сернистые, галоидные. Отсюда понятна смена эксгаляций из эффузии базальта: галоидные, сернистые, углекислые сернистые, углекислые углекислые.

В случае отделения эксгаляций из магмы на глубине состав выделяющихся на поверхности эксгаляций дополнительно будет зависеть от температуры, обуславливающей наличие или отсутствие жидкой воды.

При температурах выше критической для воды на состав эксгаляций будет влиять еще и степень химической активности компонентов (порядок активности — галоидные, сернистые, углекислые газы). Поэтому галоидные газы в большей степени, чем другие газы, теряются по пути следования к поверхности.

При температурах ниже критической для воды состав проявляющихся на поверхности эксгаляций будет зависеть от степени растворимости компонентов в воде (порядок растворимости—галоидные, сернистые, углекислые газы). Поэтому в первую очередь теряются галоидные газы, а на поверхности выделяются сероводород и углекислый газ. В связи с тем, что по количеству растворенных газов в магме на первом месте, по нашим данным, стоят газы группы углерода, выделение углекислых газов охватывает более длительный период и отсюда понятна смена сольфатар мофетами.

Состав низкотемпературных эксгаляций усложняется обратным переходом в пар образовавшихся конденсатов, содержащих хлориды, сульфаты и гидрокарбонаты. При этом окажет влияние степень летучести компонентов, концентрация их в растворе и кислотность последних.

Эксгаляции на поверхности Земли вступают в реакции с кислородом воздуха, в результате чего резко меняется их состав. В наиболее высокотемпературных фумаролах, вероятно, происходит сгорание H_2 , CO , S , H_2S , при более низких температурах окисления H_2S до элементарной серы, SO_2 до серной кислоты и ряд других превращений, в результате которых в газах устанавливается новое равновесие.

9. Объем газов, выделяющихся во время извержения вулканов, кажется огромным. Однако при приближенных подсчетах они составляют около 1% по весу от труднолетучих компонентов. Всего в магме содержится около 2% летучих (около 1% выделяется во время извержения и около 1% задерживается в отвердевших продуктах извержения).

10. Газы — активные переносчики тепла, а происходящие в газах экзотермические реакции вызывают изменение режима фумарол.

Глава VI

МИНЕРАЛОГИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ И ВЫЦВЕТОВ

Изучение возгонов и выцветов интересно не только для выяснения их минералогии, но и для разрешения вопроса о составе летучих компонентов магмы и фракционном их выделении. Во время извержения и остывания лавовых масс собирать газы бывает затруднительно, а часто и невозможно. Обычно они бесследно рассеиваются в атмосфере. Определение в минералах, осадившихся из газов, породообразующих и микроэлементов дает представление о переносе их в газовой фазе, а в возгонах и выцветах, образующихся в результате взаимодействия растворов с отвердевшей лавой, — о процессах выщелачивания, метасоматоза и миграции элементов в растворах. Возгоны и выцветы, образующиеся на наших глазах (фиг. 11), позволяют судить об условиях кристаллизации отдельных минералов, температуре, составе, кислотности и концентрации растворов.

При изучении возгонов мы встретились с трудностями, обусловленными субмикроскопическим их характером, тесной смесью многих минералов, разделение которых и применение к которым точных методов оптического и химического исследований весьма затруднительно.

Полное понятие о вещественном составе возгонов мы могли бы получить, если бы знали состав слагающих его минералов и количество их. В большинстве же случаев возгоны представляют собой тонкие смеси нескольких минералов или твердые растворы, поэтому необходимы полный химический и оптический анализ их.

Подобно гетероморфным породам, которые имеют одинаковый химический состав, но различный минералогический, вулканические возгоны при близком химическом составе часто имеют неодинаковый минералогический состав, что обусловлено различными условиями их образования. Фазовый химический анализ, оптика, термограммы, рентгенограммы и электронная микроскопия должны быть применены при изучении возго-

ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗГОНОВ

Первой русской работой, в которой уделено внимание вулканическим возгонам, была работа А. Н. Заварицкого (19352), посвященная вулкану Авача на Камчатке. В ней полно и всесторонне охарактеризованы эти своеобразные продукты деятельности вулкана, как со стороны условий образования, выяснения структурных типов отложений фумарол, так и в отношении химического и минералогического их состава. В работе

приведено тридцать химических анализов возгонов и определены сера, марказит, сассолин, гипс, ангидрит, тенардит, вольтаит, алуноген и изоморфный ряд минералов, оканчивающихся, с одной стороны, галотрихитом и, с другой — пиккерингитом.

К сожалению, в работе наряду с пересчетами на ионы солей в безводном остатке не приведены полные химические анализы возгонов, представляющие в большинстве случаев водные сульфаты, а потому пересчет их на минералы и сравнение с другими возгонами затруднены. В авачинских возгонах присутствуют полиотионовые кислоты, и А. Н. Заварицкий предполагал, что они находятся в комочках мельчайших желтоватых зернышек с относительно высоким светопреломлением. Определить в них минеральный вид А. Н. Заварицкому не удалось.

Хотя возгонами Ключевского вулкана, в особенности его побочных кратеров, в той или иной мере занимались исследователи В. И. Влодавец, И. З. Иванов, А. А. Меняйлов, В. С. Кулаков, С. И. Набоко, В. Ф. Попков, Б. И. Пийп, А. Е. Святловский, все же возгоны эти изучены еще недостаточно. Первые работы по возгонам Ключевского вулкана ограничивались в основном спектральными анализами с частичными определениями показателей светопреломления отдельных минералов (Боровик, Влодавец, 1938; Боровик, Набоко, 1941; Дитерихс, Святловский, Кулаков, 1948). В большинстве случаев авторам не удавалось однозначно определять минералы, и решался вопрос только об участии в возгонах тех или иных микроэлементов. До последнего времени было сделано всего лишь три химических анализа возгона (Набоко, 1947). Это, конечно, огромный недостаток в изучении возгонов.

Химик И. З. Иванов подвергал возгоны качественному анализу, но его определения давали представления только о молекулах, участвующих в возгонах (Иванов, 1938).

Статья Дитерихса, Кулакова и Святловского (1948) представляет интерес, поскольку сбор возгонов производился вскоре после образования кратеров и излияния лавы. При изучении возгонов основным методом были качественный химический и спектральный анализы, часто без одновременного оптического исследования.

Монография Б. И. Пийпа (1956) содержит большое количество нового материала по минералогии возгонов. Данные Б. И. Пийпа значительно расширили список минералов возгонов камчатских вулканов. Впервые в них определены такие минералы, как гематит, тенорит, тридимит, кремерзит, малладрит, гиератит и эвхлорин.

Однако в работе наряду с данными полных оптических исследований минералов не дается химических анализов зачастую даже и качественного порядка. Л. Г. Кваша (1954) исследовала несколько образцов возгонов, собранных А. Н. Заварицким при посещении им в 1946 г. побочных кратеров Ключевского вулкана. Впервые был применен метод катодной люминесценции с целью выяснения их однородности.

Данные предыдущих исследований полностью используются нами при описании минералов возгонов.

Выцветы в районе горячих источников оказываются по своему составу близкими к выцветам около сольфатар. Б. И. Пийп (1937) при изучении термальных ключей Камчатки уделил внимание составу отложений и выцветов из вод. В зависимости от состава воды источника, выцветы состояли из кальцита, опала, гипса и галита. Выцветы на глинистых почвах в районе Узонских горячих ключей представляли собой гигроскопические образования, состоящие из сульфатов железа, глинозема, кальция, магния, натрия и калия. Б. И. Пийп предполагает, что они аналогичны возгонам Авачинского вулкана и состоят из изоморфных смесей галотри-

хита и пиккерингита, к которым часто примешиваются алуноген и в небольших количествах полиотионовые кислоты. Оптических и химических данных в работе не приведено. Более детально Б. И. Пийп исследовал минералы некоторых накипей и травертинов.

По возгонам зарубежных вулканов имеется значительно больше данных.

На Вулкано, согласно описаниям Фиори, из фумарол, выходящих ближе к центру извержения, из газов осаждались реальгар, нашатырь, молизит, эритросидерит, кремерзит, гиератит. К продуктам газовых реакций Фиори относит серу в различных модификациях, пирит, сассолин; к продуктам разрушения газами пород он относит опал, глауберит, алунит, мирабилит, гипс, мелантерит, пизонит, алуноген, кокимбит, галотрихит и вольтаит.

Лучше всего изучена минералогия возгонов Везувия. Прекрасное описание их дано в работах Лакруа (Lacroix, 1907) и Дзамбонини (Zambonini, 1935).

Около высокотемпературных фумарол Везувия определены галит, сильвин, глазерит, зриокальцит, ателит, меланоталлит, гидромеланоталлит, гидроцианит, долерофанит, эвхлорин, хлоротионит, тенорит, котуннит, псевдокотуннит, пальмиерит, ангидрит, галенит, пирит, магнетит, гематит. С кислыми фумаролами связано образование молизита, хлоромгнезита, хлоралюминита, эритросидерита, кремерзита, реальгара и серы. С щелочными фумаролами связано образование нашатыря, маस्कаниита, криптогалита. С фумаролами, воздействующими на окружающие породы, связано образование опала, серы, гипса и различных сульфатов— алуногена, калинита, вольтаита, метавольфина и других.

На Мерапи (Harthmann, 1933) определены галит, гипс, алунит, натровые и калиевые квасцы, афтиталит, ромбодрит и другие минералы.

На Этне во время извержений около фумарол образовывались возгоны, среди которых преобладали хлориды щелочных металлов, нашатырь, кремерзит.

В районах термальных источников в выцветках на Лассен-Пик (Day a. Allen, 1925) определены: галотрихит, вольтаит, алуноген, пиккерингит.

Выцветы на термальных площадках Йеллоустонского национального парка состояли из буссенготита, чермигита, пиккерингита, вольтаита, алуногена (Allen a. Day, 1935).

Грандиозный взрыв Катмаи создал благоприятные условия для исследования вулканических газов и возгонов. Все фумаролы Долины десяти тысяч дымов приурочены к области большого песчаного потока, к трещинам, к воронкам взрыва на нем. Температура фумарол 400—645°. В грязевых вулканчиках и котлах происходило образование FeS и гидратов железа. По мнению Аллена и Циса (Allen a. Ziss, 1923), фумаролы связаны с глубоким источником, так как состав и температура их были постоянны в течение ряда лет. Высокотемпературные фумаролы приурочены к центральной части района против долины Найф-Крик и к бассейну Новорупта и Брекен-Маунтен; по краям потока температура фумарол не превышала 100—150°.

Газы состояли преимущественно из паров воды (98,65—99,85% объемн.), большая часть которых, по мнению Аллена и Циса, была вадозного происхождения, так как количество ее подвергалось сильным колебаниям и зависело от колебания содержания воды в подпочве. Среди других газов определены CO₂, H₂, H₂S, N₂, CO, CH₄ (до 10%), NH₄Cl. Отношение Ar : N было такое же, как и в воздухе.

По Шиплею (Shiple, 1920), на Катмаи около высокотемпературных фумарол сера и AsS₃ не отлагались. Около фтористых фумарол отлагалось много SiO₂ содержащей S и F, в некоторых возгонах установлено до 7% F,

который связан с Са. Около fumarol встречены гипс, галит, квасцы, фосфаты кальция. В грязевых потоках много магнетита и вивианита. На стенках газовых каналов наблюдаются кристаллы пирита вместе с сульфатом и фосфатом кальция и кремнекислотой. Около нашатырных fumarol встречено смолистое вещество, в другом случае выделялась азотная кислота, в третьем чувствовался запах дегтя. По мнению Шиплея, они органического происхождения.

На вулканах мира около fumarol, сольфатар и гидросольфатар встречено 152 минерала, объединяемых в группу вулканических возгонов. Из них на Камчатских вулканах к настоящему времени определено 68 минералов (набраны жирным шрифтом):

Элементы

Сера — S
Графит — C
Вулканиг—селенистая сера

Окислы

Тридимит — SiO_2	Массикот — PbO
Опал — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Магнезиоферрит — MgFe_2O_4
Халцедон — SiO_2	Бадделлит — ZrO_2
Меланофлогит — $\text{SiO}_2 (\text{SO}_3)$	Гематит — Fe_2O_3
Лешательерит — SiO_2	Магнетит — FeFe_2O_4
Селенолит	Лимонит — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Периклаз — MgO	Гидраргиллит — $\text{Al}(\text{OH})_3$
Тенорит — CuO	Сассолин — $\text{B}(\text{OH})_3$
Куприт — Cu_2O	

Сульфиды

Галенит — PbS	Пирротин — Fe_9S
Сфалерит — $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$	Халькопирит — CuFeS_2
Ковеллин — CuS	Молибденит — MoS_2
Киноварь — HgS	Миллерит — NiS
Реальгар — AsS	Канницарит
Аурипигмент — As_2S_3	
Пирит — FeS_2	
Марказит — FeS_2	

Галогенные соединения

Хлориды

Галит — NaCl	Хлорманганокалит — K_4MnCl_6
Сильвин — KCl	Хлорокальцит — KCaCl_3
Нашатырь — NH_4Cl	Риннейт — $\text{K}_3\text{NaFeCl}_6$
Хлоромagnesит — MgCl_2	Кремерзит — $(\text{NH}_4, \text{K})_2 \text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Гидрофилит — CaCl_2	Эритросидерит — $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Лавренсит — FeCl_2	Атакамит — $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Молизит — FeCl_3	Эритрохальцит — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Хлоралюминит — $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ателит — $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Скаккит — MnCl_2	Меланоталлит — $\text{CuCl}(\text{OH})$ или CuCl_2
Котуннит — PbCl_2	Гидромеланоталлит — $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (?)$
Псевдокогуннит — K_2PbCl_4	Митчерлихит — $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Фиг. 11 (вверху). Вулканические возгоны:
1 — фториды; 2 — гидраты железа; 3 — алуноген; 4 — фториды;
5 — хлорокись меди; 6 — нашатырь; 7 — галотрихит

Фиг. 12 (внизу). Сублимационная сера. Вулкан Шевелуч

Фториды

Виллиомит— NaF	Геарксунит— $\text{CaAl}(\text{OH})\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Селлаит— MgF_2	Алюмо-кальциевый фтористый силикат
Флюорит— CaF_2	Гиератит— K_2SiF_6
Замбонинит— $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$ (?)	Малладрит— Na_2SiF_6
Матлокит— PbFCl	Криптогалит— $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
Ноперит— $\text{Ca}_3\text{Mg}_3\text{F}_8\text{O}_2$	Барарит— $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
Ральстонит— $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Al})_6 \cdot \text{F}_{12}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	

Карбонаты

Термонарит— $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Магнезит— MgCO_3
Натрит (сода)— $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сидерит— FeCO_3
Нахколит— NaHCO_3	Гидроциникит— $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Кальцит— CaCO_3	Гидромагнезит— $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Арагонит— CaCO_3	

Бораты

Ферручит— NaBF_4	Борокальцит— $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Авогадрит— $(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$	Сильвестрит
Каруереллит	Аммониторит— $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?)
Лагонит— $\text{Fe}_2\text{B}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Лардереллит— $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?)

Сульфаты

Безводные кислые и нормальные сульфаты

Меркаллит— KHSO_4	Целестин— SrSO_4
Мизенит— $\text{K}_3\text{H}_6(\text{SO}_4)_7$	Барит— BaSO_4
Масканьит— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Англезит— PbSO_4
Тенардит— Na_2SO_4	Ангидрит— CaSO_4
Метатенардит— Na_2SO_4	Глауберит— $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
Глазерит— $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Лангбейнит— $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$
Пальмиерит— $(\text{K}, \text{Na})_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$	Манганолангбейнит— $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$

Водные кислые и нормальные сульфаты

Гидротенардит— $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Аммониевые квасцы— $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Мирабилит— $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Бассанит— $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Сингенит— $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гипс— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Лёвезит— $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Халькантит— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Астраханит— $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Гексагидрит— $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Пикромерит— $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Мелантерит— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Цианохроит— $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Купромагнезит— $(\text{Cu}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Ферринатрит— $\text{Na}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Эпсомит— $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Буссенготит— $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Рёмерит— $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Полигалит— $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Пиккерингит— $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Вольтаит— $(\text{KFe}^{2+})_3\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (?)	Ферропиккерингит— $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Тамаругит— $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Галотрихит— $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Мендоцит— $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Гидроцианит
Калинит— $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Кокимбит— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Кальцевые квасцы— $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Ферроалуноген— $(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Натриевые квасцы— $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Алуноген— $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Безводные сульфаты, содержащие гидроксил или галоиды

Брошантит— $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Натроалунит— $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Хлоротионит— $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$	Ярозит— $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Сульфогалит— $\text{Na}_6\text{ClF}(\text{SO}_4)_2$	Натроярозит— $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Долерофанит— $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$	Эвхлорин—K, Na, Cu—основной сульфат
Линарит— $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	Молезевичит
Алунит— $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	

Водные сульфаты, содержащие гидроксил или галоиды

Лангит— $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?)	Фиброферрит— $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?)
Кайнит— $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Метавольтин— $(\text{K, Na, Fe})_5\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (?)
Алуминит— $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Кошпанит— $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Вернадскит— $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	

Фосфаты, ванадаты

Вагнерит— Mg_2FPO_4	
Везбин	
Вивинит— $\text{Fe}_3^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	

Сорок минералов встречены впервые на вулканах. К ним относятся: авогадрит, аммониевый фторосиликат, аммониоборат, бассанит, барарит, буссенготит, везбин, вернадскит, вольтаит, волканит, гиератит, долерофанит, замбонинит, каннизарит, котуннит, ковеллин, кремерзит, криптогалит, лардереллит, молизит, митчерлихит, малладрит, масканьит, манганолангбейнит, меркаллит, ноцерит, псевдокотуннит, пальмерит, сильвестрит, скаккит, тенорит, хлоралюминит, хлорманганокаллит, хлоркальцит, хлормagneзит, ферручит, эритросидерит, эритрохальцит.

Скаккит, ферручит, митчерлихит, кремерзит, малладрит, меркаллит, пальмерит, бассанит и замбонинит названы в честь ученых вулканологов и директоров Везувианской обсерватории.

ОПИСАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ КАМЧАТСКИХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ

Самородные элементы

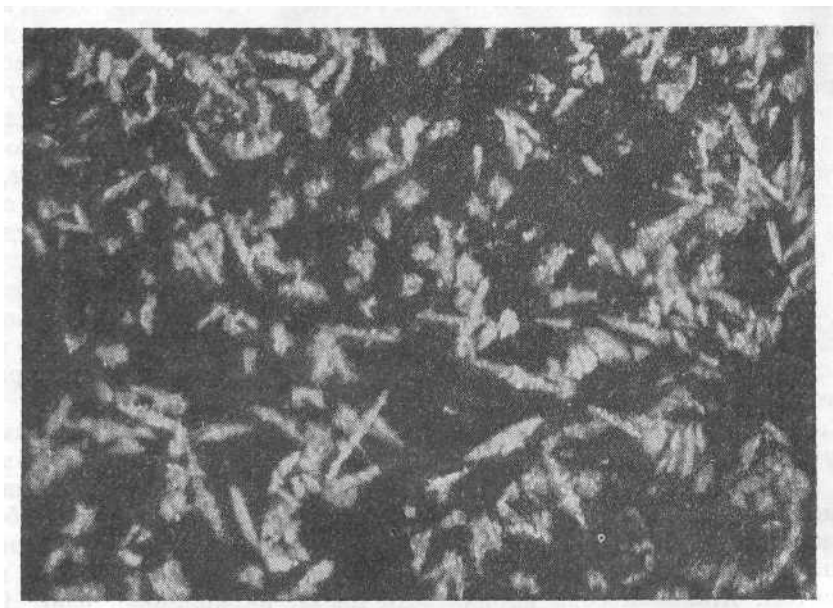
Сера. Сера является одним из наиболее распространенных минералов фумарол, но наибольшие количества ее, достигающие промышленного значения, скапливаются на сольфатарах.

На Ключевском вулкане в фумаролах на лавовых потоках побочных кратеров сера в виде незначительной примеси встречалась совместно с галогенидами. Интересный образец серы был найден на лавовом потоке Билюкая в 1938 г. В одной из фумарол, на поверхности глыбы были обнаружены изумрудно-зеленые тонкоигльчатые кристаллы, которые при хранении в запаянной пробирке потеряли зеленый цвет, став янтарно-желтыми, тогда как на стенках пробирки образовался зеленый налет. Зеленая окраска серы была вызвана примесью битумов.

В эксплозивных кратерах прорыва 1938 и 1945 гг., в отличие от лавовых потоков и шлаковых конусов, сера была одним из преобладающих минералов, что и понятно, поскольку в фумарольных газах преобладали сероводород и сернистый газ. Сера в местах выхода газовых струй (температура 160—200°) осаждалась на стенках трещин и на поверхности обвеваемых газом глыб. Она светло-желтоватого цвета, тонкоигльчатая.

В агломерате, через который просачивался газ (температура около 100°), короткостолбчатая сера, гипс и опал образовали скопления в виде гнезд.

На поверхности термальных площадок встречались корочки аморфной серы, иногда вытягивающиеся в виде язычков по уклону, имеющей глянцевую поверхность, матовый блеск в изломе и лучистую структуру. Это переплавленная сера.



Фиг. 13. Игольчатая сера, осаждающаяся из газовой струи на Кратерной вершине вулкана Шивелуч. X17

Сера на сольфатарах Кратерной вершины вулкана Шивелуч образовывалась в более значительных количествах (фиг. 12). Осаждалась она непосредственно у выхода газовых струй, температура которых была около 100°. Сера желтого цвета с зеленоватым оттенком, в виде тонких волокнистых или игольчатых кристаллов длиной до миллиметра, образовывала щетки на поверхности трещины. При большом увеличении в кристаллах серы видно нарастание по вертикальной оси острых ромбических бипирамид или же параллельных иголок (фиг. 13). Судя по форме, это обычная модификация ромбической серы.

На Главной кратерной вершине в местах, где из трещин с шумом вырывались струи газа, сера отлагалась сантиметровым слоем в виде тонкой пыли.

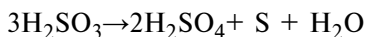
В пределах отдельных участков парящих площадок сера пропитывала рыхлые массы разложенных пород и вместе с опалом и гипсом образовывала иногда значительные скопления. Сера более чистого янтарно-желтого цвета иногда образовывала гнезда из изометрических кристаллов, сливающихся в агрегаты.

На глыбах лавы сера иногда была в виде корочек янтарно-желтого цвета с глянцевой поверхностью; в изломе она имела матовую поверхность. Такая сера возникала при переплавлении ранее отложившейся серы, с образованием натечных форм. Явление переплавления на вулкане Шивелуч наблюдалось более редко, чем на Авачинском.

На Авачинском вулкане (Заварицкий, 1935,) сера была главнейшим фумарольным минералом. Инкрустации серы состояли из сростков мелких кристаллов ромбической серы, слившихся в плотные агрегаты с раковистым изломом и алмазным блеском на гранях. В крупнокристаллических участках друзы были покрыты кристаллами с преобладающим развитием дипирамид (111), а иногда и довольно богатыми другими гранями. Сера, застывшая из расплавленного состояния, имела в изломе несколько более матовый блеск и иногда следы лучистой структуры. В полостях были встречены вытянутые тонкие призматические кристаллики до 3—4 мм в длину с прямоугольными сечениями, косо срезанными окончаниями и отблесками на призматических гранях. А. Н. Заварицкий предполагает, что это моноклинная сера. В шлифе сера представлена агрегатом неправильных полиэдрических зерен, с высокими цветами поляризации. Она двуосная, оптически положительная. Поэтому А. Н. Заварицкий считает, что это параморфоза α -серы по β -сере. Сера более яркого желтого цвета с пластинчатой структурой, по предположению А. Н. Заварицкого, представляет собой третью модификацию.

На гидросольфатах Верхне-Семьячинских, Гейзерных, Кихпиничевских, Кошелевских и других вулканов сера образуется около устьев газовых выходов в виде корок, труб, бугров, иногда в значительных количествах. В кислых водах гидросольфатар и грязевых котлах сера находится во взвешенном состоянии, образуя муть.

На Курильских островах проявления серы более разнообразны, но к изучению их мы еще только приступаем. Процессы серообразования здесь происходят очень интенсивно и ведут к концентрации промышленных месторождений. На вулкане Менделеева (остров Кунашир) выработками вскрыты более глубокие горизонты, обнажающие жильную и метасоматическую серу, находящуюся в парагенезисе с сульфидом железа — мельниковитом. Жильная сера коричневого цвета, вкрапленная (фиг. 14) — светло-желтого. Образование элементарной серы на некоторой глубине в ассоциации с сульфидами представляет большой интерес, и происходило оно в иных, чем на поверхности, условиях: при повышенном внешнем давлении, при температуре ниже критической для воды. В этих условиях пары воды конденсируются, и становится возможным образование молекулы H_2SO_3 , которая в тех условиях разлагается на H_2SO_4 и S по уравнению

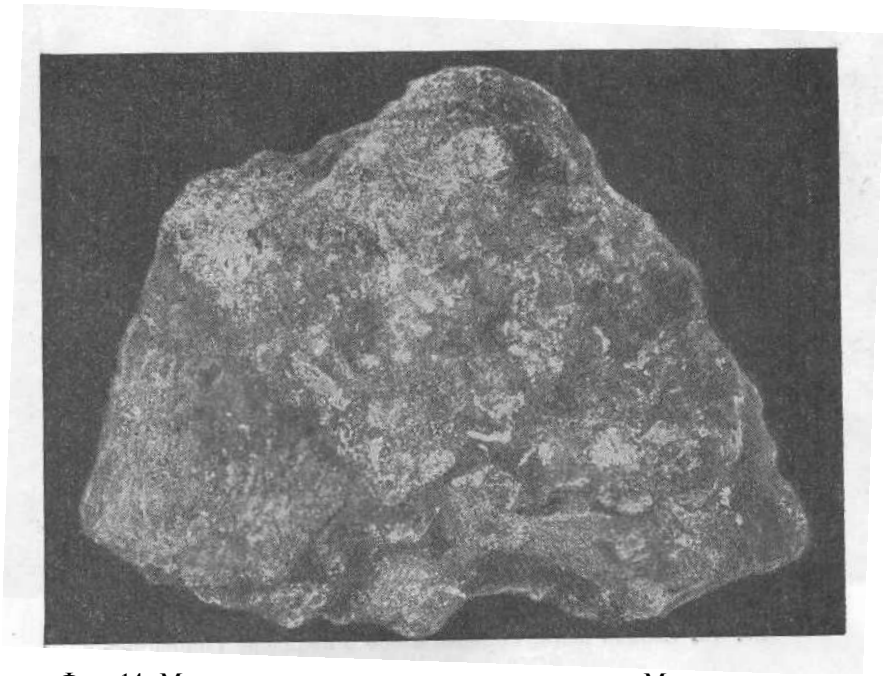


Возможность такой реакции подтверждается опытом нагревания H_2SO_3 при повышенном давлении (Дейнес, 1938).

В полость бомбы была помещена H_2SO_3 . После нагревания до 180° при давлении в 30 атмосфер H_2SO_3 исчезла, а появилась S и H_2SO_4 .

На поверхности в местах выхода сернистых газов, так же как и на Камчатских вулканах, образуется сублимационная сера. В случае выделения газов по трещине образуются жилы серы. Заполнение трещины серы начинается с зальбандов (фиг. 15).

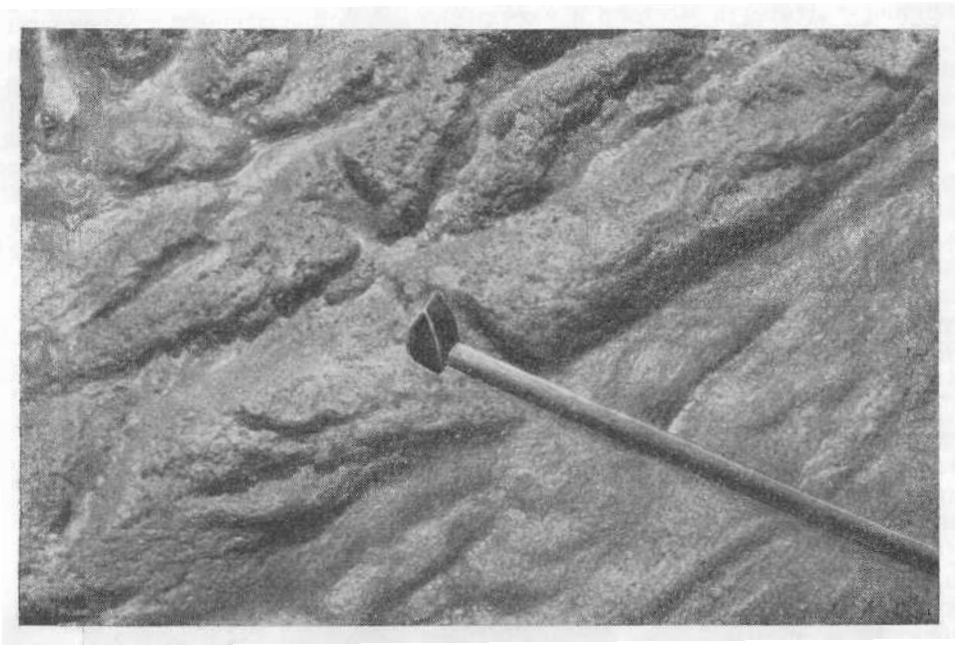
В кальдере Головнина в кипящем озере, заполнившем воронку взрыва у подножия дацитового купола, в настоящее время происходит образование осадочной пластовой серы. Сольфатарные газы (HCl , H_2S) выделяются со дна озера, частично растворяются в воде, придавая ей сульфатно-хлоридный состав. Сера образуется, вероятно, в результате окисления сероводорода. Также она может возникнуть из сернистой кислоты при реакции ее с сероводородом. Во всех случаях образуется коллоидная сера. В коллоидных растворах вокруг газовых пузырьков и твердых илистых частиц образовывались сферические стяжения, которые частично осаждались на



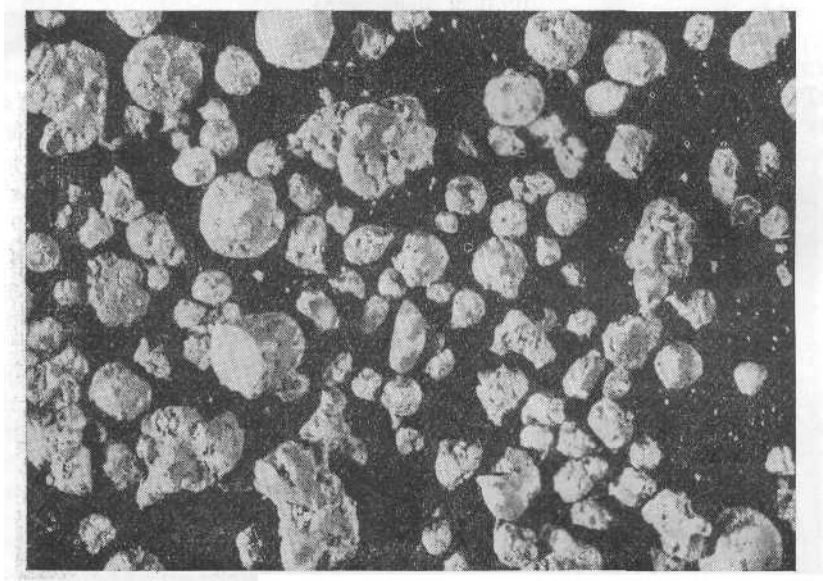
Фиг. 14 Метасоматическая сера в парагенезисе с Мельниковым.
Вулкан Менделеева.
Натуральная величина



Фиг.15. Жилка сублимационной серы. Вулкан Головнина
(остров Кунашир).
Фото А. Г. Куракина



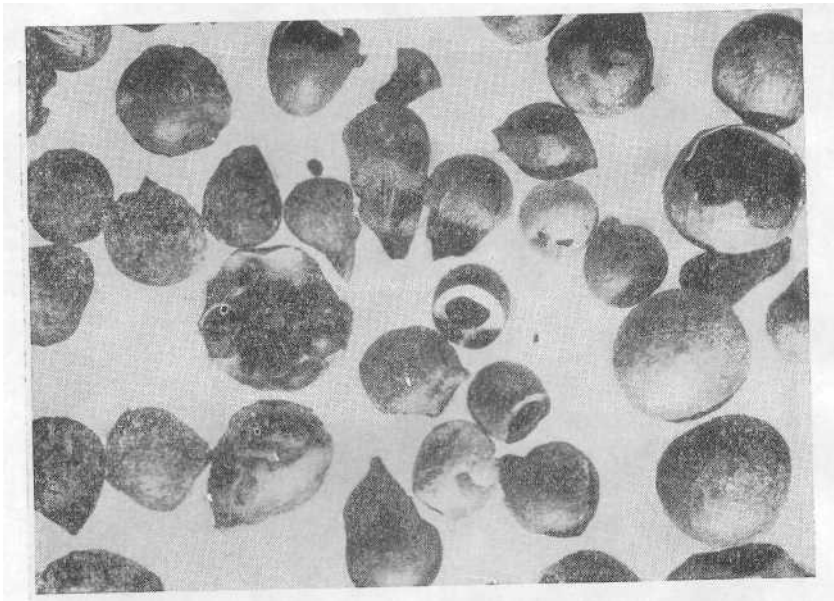
Фиг. 16. Серная пена. Горячее озеро в кальдере Головнина.
Фото А. Т. Куракина



Фиг. 17. Серная пена. X24

дно с образованием серных илов, а частично выносились газами на поверхность в виде серной пены.

Пена прибывалась к берегам, и из нее на прибрежную полосу высаживалась сера (фиг. 16 и 17). Донные илы состоят из комочков серы, приближающихся по форме к сферам и полусферам. Прибрежные серные пески состоят из полусфер, дисков, сферических и грушевидных пузырьков (фиг. 18, 19). Полые шарики и грушевидные образования могли возникнуть при обрастании пузырьков концентрированного газа, прикрепленных ко дну пленками серы (на фото видно скорлуповатое их строение).



Фиг. 18. Пузырьки серы, плавающие на поверхности озера. Кальдера Головнина. X 3

Оторвавшиеся серные пузырьки всплывали на поверхность (они действительно плавают) и прибывались к берегам. Наиболее трудно объяснить образование дисков коричневой серы, спорадически встречающихся в прибрежных серных песках и донных илах. Не есть ли это застывшие капельки жидкой серы из газовой струи? Такие капельки серы мы видели в сольфатарной струе на вулкане Менделеева. На дне капельки жидкой серы приобретали сплюсненную дископодобную форму. Диски отличаются от сферической, и полусферической черной аморфной серы своей кристалличностью и химической чистотой, чем сходны с сублимационной серой. В верной же аморфной сере донного ила, пены и прибрежного песка определен ряд микроэлементов (табл. 24).

Проявления серы весьма разнообразны. На Камчатских и Курильских действующих вулканах встречена:

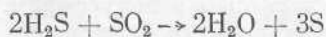
1. **Расплавленная сера.** Образуется в нишах и устьях некоторых фумарол, имеющих температуру выше 100° . Выливается и выплескивается с образованием серных потоков. Иногда разбрызгивается газовой струей.

2. **Пневматолитовая сера.**

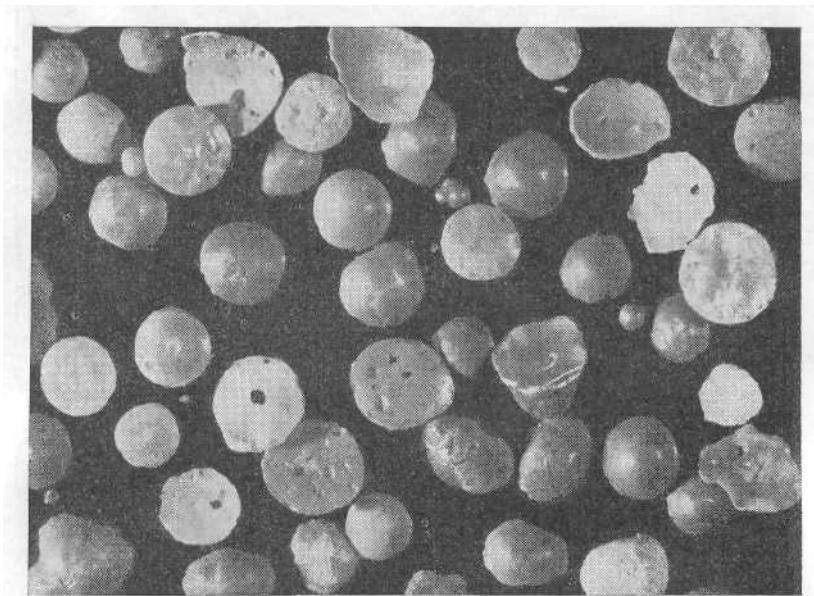
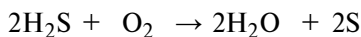
- а) **Сублимационная.** Осаждается при охлаждении из

газов, содержащих пары элементарной серы. Выпадает она в окружности газовых струй;

б) Р е а к ц и о н н а я . Осаждается из газов в результате реакции вулканических газов между собой:



и вулканических газов с кислородом воздуха:



Фиг. 19. Полусферические образования серы. Горячее озеро в кальдере Головнина. X4,5

Скапливается она около газовых выходов.

3. Гидротермальная сера. Осаждается из вод термальных источников. Сероводородная вода при выходе на поверхность окисляется, мутнеет, и из нее выделяется тонкодисперсная сера — сульфурит.

4. Осадочная сера. Осаждается на дне кратерных озер.

5. Метасоматическая. Образуется часто на некоторой глубине при замещении минералов породы в результате, возможно, саморазложения сернистой кислоты $3\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (Дейнес, 1938).

По условиям залегания серы, в связи с разнообразными условиями генезиса, различаются:

1) Бугры, трубы, корки, бахромистые оторочки, щетки, налеты, возникающие около сернистых газовых струй.

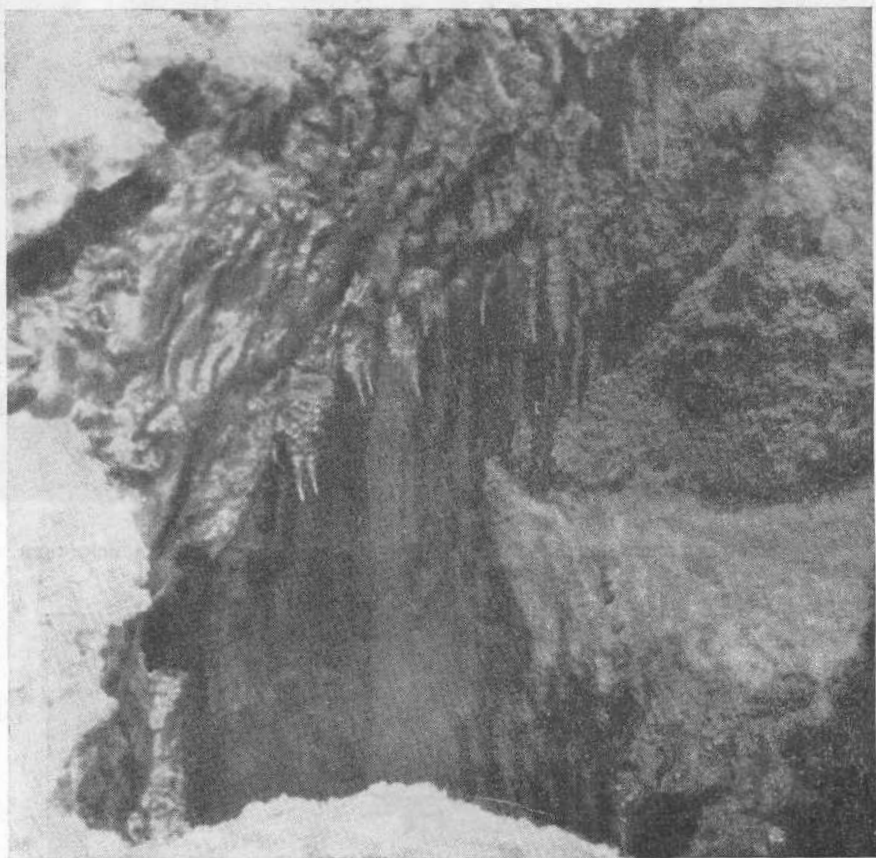
2) Потоки, наплывы различных форм, образующиеся при застывании жидкой серы.

3) Диски и каплевидные формы, возникающие при остывании фонтанирующей серы.

4) Сталактиты, находящиеся в нишах над газовыми струями. Образуются как при размягчении серы под влиянием высокой температуры

(выше 100°), так и при образовании в парах воды промежуточных полиотионовых кислот (фиг. 20 и 21).

5) Серная пыль (серный цвет), осаждающаяся из газовых струй, содержащих элементарную серу.



Фиг. 20. Серная пещера со сталактитами. Вулкан Менделеева

6) Серный ил, осаждающийся из сероводородной воды, термальных источников и водоемчиков.

7) Сферические и полусферические тельца, возникающие в результате поверхностного натяжения из первоначально коллоидных образований.

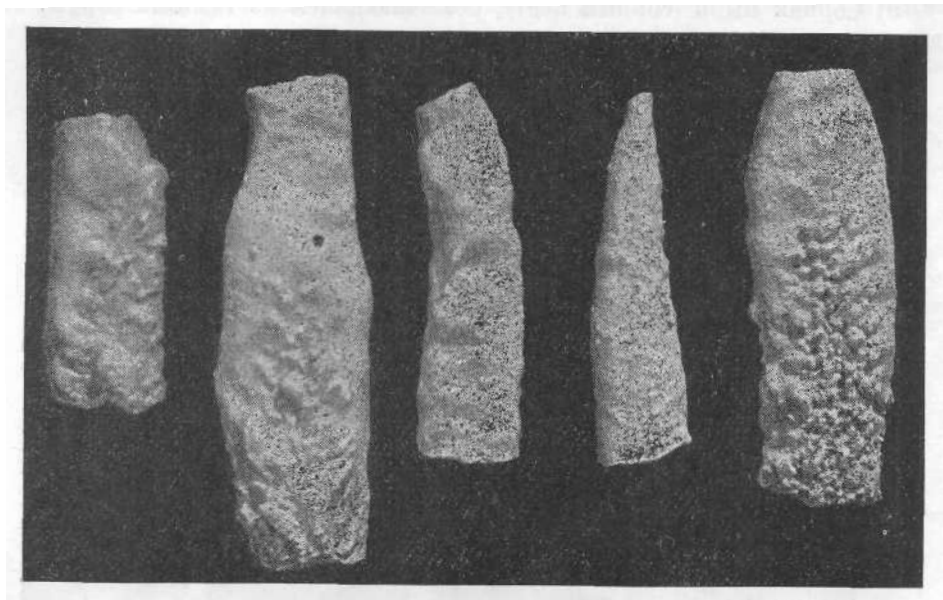
8) Жилы, возникающие у поверхности при охлаждении эксгалляций с заполнением трещин и на глубине в результате саморазложения сернистых кислот.

9) Вкрапленность, образующаяся на некоторой глубине в результате метасоматического замещения.

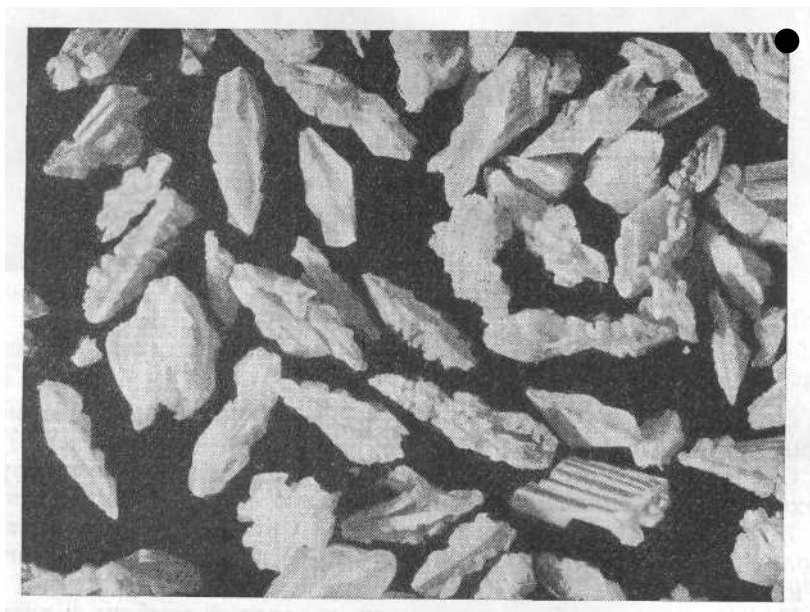
10) Пласты, образующиеся на дне кратерных озер.

Цвет серы варьирует в широких пределах. Спектроскопически чистая ромбическая сера светло-желтого цвета. Переплавленная сера обладает более густым желтым цветом. В зависимости от примеси селена сера приобретает оранжевый цвет (более высокотемпературная). Зеленый и бурый цвет сере придает примесь органических веществ. Аморфная озер-

ная сера часто окрашена в черный цвет, вероятно, тонкодисперсным сульфидом железа мельниковитом и другими сульфидами. Причины окраски серы



Фиг. 21. Сталактиты серы. Вулкан Менделеева. Натуральная величина



Фиг. 22. Сублимационная сера. Вулкан Менделеева. X 3

в коричневый цвет не ясны. Принимая во внимание ее химическую чистоту, можно думать, что это результат особенностей структуры.

По структуре сера также бывает разнообразна. Судя по данным рентгеноструктурного анализа, сера, осадившаяся непосредственно

из газа сольфатар (температура 120°), сталактитов в серной пещере и образовавшаяся на дне кальдерного озера вулкана Головнина, имеет ромбический габитус (табл. 24). Возможно, в момент образования высокотемпературная сера была моноклинной, но при охлаждении перешла в ромбическую. Сильное потрескивание серных сталактитов, вынутых из пещеры на вулкане Менделеева, при переходе фиолетовой окраски в желтую по мере охлаждения, возможно, говорит о таком процессе. Призматическая форма кристаллов с прямоугольными сечениями и отблесками на призматических гранях в некоторых образцах сталактитов и корочек серы дает право предполагать, что это параморфоза α -серы по β -сере.

Под микроскопом сублимационная сера (фиг. 22) и сера сталактитов обладает высокими цветами поляризации и $N_m = 2,054-2,058$, коричневая жильная сера — меньшим двупреломлением.

Таблица 24

Результаты рентгеновского исследования образцов серы

1		2		3		4		5	
<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}
5	4,20	3	4,23	3	4,23	—	—	—	—
10	3,85	10	3,85	10	3,84	10	3,84	100	3,85
—	—	2	3,52	—	—	—	—	—	—
8	3,42	9	3,43	8	3,42	9	3,41	31	3,45
—	—	3	3,32	—	—	9	3,32	—	—
8	3,21	9	3,21	8	3,20	—	—	50	3,21
8	3,12	8	3,12	8	3,10	—	3,12	38	3,10
8	2,85	7	2,84	4	2,83	8	2,85	38	2,85
4	2,61	6	2,60	4	2,60	7	2,60	20	2,63
—	—	5	2,49	—	—	—	—	—	—
2	2,43	6	2,42	—	—	—	—	—	—
—	—	4	2,37	3	2,38	6	2,39	15	2,38
2	2,25	—	—	—	—	—	—	15	2,30
8	2,10	7	2,10	5	2,09	8	2,10	25	2,12
7	1,894	7	1,900	4	1,894	4	1,902	25	1,90
3	1,832	2	1,827	3	1,815	—	—	18	1,83
3	1,780	7	1,780	5	1,773	8	1,768	20	1,78
2	1,720	3	1,720	—	—	—	—	18	1,730
—	—	—	—	5	1,700	6	1,699	—	—
—	—	6	1,690	5	1,900	—	—	—	—
—	—	5	1,651	—	—	—	—	10	1,66
3	1,610	4	1,618	4	1,599	6	1,610	20	1,610
—	—	3	1,435	—	—	—	—	10	1,440
3	1,419	3	1,418	—	—	—	—	15	1,425
3	1,351	—	—	—	—	—	—	13	1,360
5	1,208	5	1,205	—	—	7	1,205	—	—

1 — сера экскаляционная светло-желтого цвета. Вулкан Головнина.

2 — сера сталактитовая светло-желтого цвета. Вулкан Менделеева.

3 — сера жильная коричневого цвета. Вулкан Менделеева.

4 — сера осадочная черного цвета. Вулкан Головнина.

5 — сера (по Китайгородскому).

Результат спектрального анализа

	1	2	3	4	5	6	7
As	—	—	—	—	—	—	—
Se	—	—	—	—	—	0,0n	—
Te	—	—	—	—	—	0,00n	—
Pb	—	—	—	—	—	—	—
Cu	Сл.	Сл.	—	—	—	—	0,000n
Zn	—	—	—	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—
Ga	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	Сл.	—	—	—	—
Ba	—	—	—	Сл.	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	—
Si	Слн.	Слн.	Ср.	Слн.	0,0n	—	0,0n
Ti	Сл.	Сл.	О. сл.	В. ср.	0,00n	не определялась	0,00n
Al	В. ср.	Слн.	О. сл.	Сл.	0,00n		0,00n
Fe	Сл.	Ср.	Слн.	—	0,00n		0,000n
Mn	Сл.	Сл.	О. сл.	—	—		—
Ca	Ср.	Слн.	В. ср.	Н. сл.	0,00n		0,00n
Mg	Ср.	Слн.	Слн.	Сл.	0,000n		0,00n
Na	—	Н. сл.	—	—	—		—
K	—	—	—	—	—		—

1 — № 956. Сублимационная сера. Т—98°. Вулкан Шевелуч. Сольфатара.

2 — № 957. Сублимационная сера. Сольфатара Шевелуча. Т—92°.

3 — № 4. Сублимационная сера. Т—99°. Игольчатая. Верхне-гейзерные сольфатары.

4 — № 5. Сублимационная сера. Плотная корка. Т—98°. Верхне-гейзерные сольфатары.

5 — № 95. Сублимационная сера. Т—98°. Вулкан Головинна.

6 — № 921—134. Сублимационная сера. Т—250° Кратер Левинсон-Лессинга. Ключевой вулкан.

7 — № 120. Жильная коричневая сера в сульфидном теле на некоторой глубине от поверхности. Вулкан Менделеева.

* Здесь и далее результаты спектральных анализов полуколичественные или даются в условных 0,01—0,003; слб.— слабые — ок. 0,01; ср.— средние — от 0,04—0,01; в. ср. — выше средних — 0,1—0,3;

Химический состав серы. В большинстве случаев сера бывает химически чистой, часто спектроскопически в ней не обнаруживаются примеси, кроме меди (иногда). Селен и телур определены только в одном образце серы, собранном нами в 1948 г. в взрывном кратере Левинсон-Лессинга около фумаролы с температурой 240° (в обр. 921—134 селена 0,0143% и телура 0,001% — анализ Н. Синдеевой). В сере, собранной на Авачинском вулкане в 1931 г., селен и телур присутствуют, но количества их не определялись (Заварицкий, 1935). Известно, что для вулканической серы весьма характерно присутствие селена и телура. Нередко встречается так же селенистая сера. В сере вулкана Пападаян (Ява) обнаружены: Si, As, Te, Sb, Pb, Cu и Zn.

Как правило, вулканическая сера из низкотемпературных фумарол более чистая, из высокотемпературных — содержит ряд микроэлементов, в частности, селен и телур. Черная аморфная сера с кратерного озера вул-

образцов вулканической серы*

8	9	10	11	12	13	14	15
—	—	—	0,п	0,п	0,п	0,п	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,00п	—	0,00п	—	0,00п	0,00п	0,00п	—
—	—	—	—	—	0,п	—	—
—	—	—	—	0,00п	—	—	—
—	Слаб.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,00п	—	0,00п
—	Н. слаб.	—	—	0,00п	0,00п	0,00п	0,00п
—	Сл.	—	—	—	0,п	0,00п	—
—	—	—	—	—	0,0п	0,0п	—
0,00п	О. слн.	0,0п	0,0п	0,п	п	0,п	0,00п
0,00п	Слн.	0,00п	0,00п	0,0п	0,п	0,п	0,00п
0,0п	В. ср.	0,п	0,п	0,п	п	п	п
0,00п	Сл.	0,0п	0,00п	0,п	п	п	п
—	Н. сл.	0,00п	0,0п	0,00п	0,00п	0,00п	0,0п
0,00п	Ср.	0,0п	—	0,0п	0,п	0,0п	0,0п
0,000п	Ср.	0,00п	0,00п	0,00п	0,п	0,0п	п
—	Н. сл.	—	Сл	—	0,п	п	0,п
—	—	—	—	—	—	—	—

8 — № 38. Метасоматическая сера. Вкрапленность в сульфидных породах на некоторой глубине от поверхности. Вулкан Менделеева.

9 — № 74. Сера из сероводородной воды. Кихшиньинские источники. Т—18.

10 — № 109. Сера из сероводородной воды. Алехинские источники. Т—80°.

11 — № 121. Озерная сера. Чечевицы. Кипящее Головинское озеро.

12 — № 90. Озерная сера. Полые горошинки черной серы.

13 — № 111. Озерная сера. Черный ил со дна. Головинское озеро.

14 — № 112. Озерная черная сера с прибрежной полосы кипящего Головинского озера.

15 — То же.

обозначения н. сл. — ничтожные следы — 0,001; сл. — следы — 0,0011;

слн. — сильные — 0,2—0,5; о. слн. — очень сильные — выше 0,5%.

кана Головина содержит ряд микроэлементов, захваченных из воды при коагуляции (табл. 25).

Угlistое вещество. Угlistое вещество было впервые обнаружено И. З. Ивановым в виде тонкого налета черного цвета на спекшихся кусках нашатыря на лавовом потоке прорыва 1932 г. Из собранного налета было выделено незначительное количество маслянистой жидкости в виде вышших углеводов, застывавших при комнатной температуре.

Впоследствии угlistое вещество в виде налета на нашатыре и включенное в нем было встречено нами на лавовых потоках прорыва 1938 г.

Лавовый поток на своем пути заваливал растительность, и при сгорании ее угlistое вещество переносилось газовой струей и отлагалось вместе с другими возгонами.

Сульфиды

Мельниковит-пирит (FeS_2). Мельниковитом называют скрытокристаллические метаколлоидные образования двусернистого железа черного или серого цвета, плотного или рыхлого сложения. Черные землистые породы, обогащенные сульфидами железа, были встречены нами на сольфатарах вулкана Менделеева. Обогащение сульфидами неравномерное, в некоторых участках количество его достигает 90 %. В ассоциации с сульфидами железа находятся алунит, опал и сера. В черной землистой породе под микроскопом видны неправильные, округлые зерна и реже кубические кристаллы рудного минерала. Судя по химическому анализу (табл. 26), это двусернистое железо. Судя по рентгенографическим исследованиям (табл. 27), это мельниковит-пирит.

Дифференциальная кривая нагревания и сопряженная с ней кривая изменения веса, полученные в воздушной атмосфере Е. П. Вальяшихиной, имеют сложный характер. Согласно ее данным, для кривой изменения веса нашего образца характерен ряд переломов, сопряженных с наиболее интенсивными термическими эффектами. Экзотермическому эффекту при $300\text{--}500^\circ$ отвечает некоторое увеличение веса пробы, а трем последовательным эндотермическим эффектам — последовательное ступенчатое поднятие весовой кривой, указывающее на неравномерность процесса диссоциации. Суммарная потеря веса не отвечает полному переходу сульфидного железа в его окись с удалением газообразных продуктов диссоциации. Экзотермический эффект при $300\text{--}500^\circ$ соответствует окислению мельниковита с образованием сульфатов. Последующие два эндотермических эффекта соответствуют диссоциации сульфатов. Третий эндотермический эффект при $650\text{--}700^\circ$ соответствует последней стадии диссоциации FeS_2 на FeS и S , так как из-за недостатка кислорода он не мог полностью закончиться на первом этапе.

Образование сульфидов около fumarol большинством авторов объясняется воздействием сероводорода на хлориды металлов. Образование сульфида железа, например, идет по реакции $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{HCl}$.

Образование сульфидов железа на некоторой глубине от поверхности в районах сольфатар могло происходить в результате реакций между сульфидным ионом и сульфатным железом, находящимся в растворе. В результате сернокислотного разложения лав и туфов в районах сольфатар породообразующие компоненты переходят в виде сульфатов в раствор. При встрече нисходящих растворов, содержащих сульфаты железа и восходящих к сульфидным ионам, происходило осаждение дисульфида железа.

Окислы

Гематит (Fe_2O_3) как fumarольный минерал упоминается А. Н. Заварицким на Авачинском вулкане, но наиболее подробно был описан Б. И. Пийпом (1956).

Б. И. Пийп встретил гематит на поверхности раскаленной трещины на гребне кратера Обручева в зоне с температурой $480\text{--}600^\circ$ совместно с тенардитом, тридимитом и афтиталитом. Рыхлые агрегаты гематита состояли из слабо скрепленных одна с другой тончайших чешуек, просвечивающих кроваво-красным цветом.

Спектроскопически в мельниковите определены (в %): Ga — 0,000 п. Cu—0,00п, Ni — 0,00п, Zn — 0,00п, Cr — 0,0 п, Sr—0,0п, Ba — 0, п.

Таблица 26

Химический состав мельниковита

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	S	SO ₃	H ₂ O	Сумма
Вес. % . . .	9,02	0,63	38,30	44,18	4,96	3,56	100,65
Молекулярные количества . .	—	—	70	140	—	—	—

Аналитик В. Г. Сильниченко.

Таблица 27

Результаты рентгенографического исследования мельниковита

№ линий	Мельниковит с острова Кунашир		Пирит стандартный	
	<i>I</i>	<i>d_α</i>	<i>I</i>	<i>d_α</i>
1	3	3,15	3	3,16
2	3	2,99	3	(2,98)
3	9	2,73	8	2,70
4	9	2,43	8	2,41
5	2	2,37	3	13, (7)
6	9	2,22	8	2,20
7	3	2,12	2	(2,10)
8	8	1,925	8	1,902
9	6	1,812	5	(1,795)
10	3	1,766	3	(13,12)
11	10	1,641	10	1,624
12	5	1,603	3	1,590
13	7	1,571	6	1,560
14	8	1,511	7	1,498
15	8	1,455	8	1,442
16	1	1,324	1	(1,301)
17	3	1,293	1	(1,270)
18	8	1,247	1	1,242
19	8	1,216	7	1,209
20	9	1,178	7	1,179
21	6	1,156	4	1,152
22	9	1,109	7	(1,103)
23	4	1,093	2	1,089
24	4	1,059	4	1,058
25	10	1,045	10	1,039

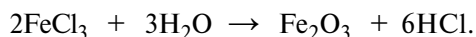
Аналитик М. Т. Янченко.

Под микроскопом чешуйки имели форму правильных гексагональных пластинок (угол 120°). Цвет их кроваво-красный в проходящем свете и светло-серый металлический в отраженном. Чешуйки обладали анизотропными свойствами, в тонких осколках обнаруживался плеохроизм.

Образование гематита, по Пийпу, связано с прохождением идущих снизу эманации фторидов и паров воды через раскаленную толщу кратерной-

насыпи в условиях вторичного подъема температуры (800—900°) по реакции $2\text{FeF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$.

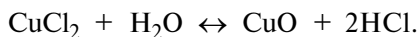
Гематит вообще один из наиболее распространенных пневматолитовых минералов на Везувии. По представлению большинства вулканологов, образование его протекало по реакции



Тенорит (CuO) также, как и гематит в возгонах камчатских вулканов впервые описан Б. И. Пийпом (1956). Минерал в виде мелких углисто-черных чешуек отлагался совместно с гематитом, тридимитом и афтиталитом на поверхности раскаленных трещин. Температура в месте отложения минералов была 480—700°, глубже была видна светящаяся лава с температурой 840°. От гематита эти чешуйки отличались своей непрозрачностью и более вытянутыми гексагональными очертаниями. Пламя спички при внесении минерала окрашивалось в ярко-зеленый цвет. Год спустя подобные черные пластинки в очень малом количестве мы видели на поверхности трещин кратера Обручева.

Тенорит был впервые найден в возгонах на Везувии в 1760 г. Семмонсом, который и определил химическую природу минерала.

В литературе нет единого мнения о происхождении тенорита. Ковелли, а его взгляд поддерживает и Дзамбонини, считает, что тенорит пневматолитовый минерал, образовавшийся в результате действия водяных паров на хлористую медь, согласно обратимой реакции:



Это предположение подтверждено наблюдениями Рихтера над окисью меди в печи Мулден. По другой точке зрения, которой придерживался Пальмери, наоборот, хлористая медь образуется из предшествующей ей окиси. Пальмери утверждал, что он никогда не видел, чтобы хлористая медь превращалась в окись, что согласуется с его общим взглядом о существовании безводных фумарол.

Гюнсларди предполагает для безводных фумарол существование однохлористой меди, разлагающейся на воздухе в гидрат окиси меди или хлорную медь. В свою очередь гидрат окиси меди вследствие высокой температуры преобразуется в тенорит (Zambonini, 1935).

Пийп (1956) для фумарол прорыва Ключевской сопки считает возможным объяснить происхождение тенорита переносом его на поверхность в газообразном состоянии или в газовом растворе.

Тридимит (SiO_2) был обнаружен нами в 1946 г. в кратере им. Левинсон-Лессинга. На поверхности глыб, обращенных к газовой струе, с шумом вырывающейся из раскаленной трещины на дне кратера, осаждались белые налеты из игольчатых кристаллов. Газ имел температуру выше 500°. Под микроскопом в возгоне преобладал волокнистый минерал слабо двупреломляющий ($N_g - N_p = 0,003$) со светопреломлением, равным 1,471, с прямым и косым погасанием. В возгоне определено 86,5% SiO_2 , воды нет (аналитик Н. Н. Постникова), По всей вероятности, это тридимит.

Окись кремния в описанном нами случае могла переноситься в перегретых парах воды. Фтора в газах не обнаружено, что исключает перенос кремния в виде SiF_4 . Тридимит ассоциировался с ангидритом.

Тридимит годом раньше был обнаружен Б. И. Пийп (1956). В раскаленных трещинах кратера Обручева тридимит был в форме легких сферических телец размером до 5 мм, покрывающих агрегаты гематита.

Под микроскопом возгон представлял собой войлокообразную массу из очень тонких волосиков; в крупных поперечных разрезах удавалось обнаружить шести- или восьмиугольные очертания. Светопреломление минерала равно 1,470, двупреломление слабое, порядка 0,002—0,004, удлинение положительное, погасание то прямое, то косое. Эти оптические свойства и качественный анализ позволили Б. И. Пийпу считать этот минерал тримитом,

Гидроокислы

Сассолин (H_3BO_3) встречен на Авачинском вулкане и описан А. Н. Заварицким (1935₂). Сассолин образовывался около высокотемпературных fumarol в небольшом расстоянии от устья, окружая его кольцом белого налета. Он был представлен тонкими кристаллическими табличками и чаще всего ассоциировался с серой. Под микроскопом налет состоял из хорошо образованных гексагональных табличек от 0,1 до 0,3 мм шириной. Более крупные таблички, размером до 1—2 мм представляли собой обычно сростки более мелких хорошо образованных кристаллов. Оптические свойства минерала обычные; характерна свойственная ему, благодаря высокому двупреломлению, псевдоабсорбция. Химический состав возгона с сассолином следующий (%): Mg^{2+} — 0,02; $Na^{1+} + K^{+}$ — 0,10; SO_4^{2-} — 0,12; Cl^{-} — 1,33; BO_3^{3-} — 89,16. В возгонах Ключевского вулкана и сассолин до последнего времени не был обнаружен.

Хлориды

Галит и сильвин ($NaCl$ и KCl) встречаются в возгонах в тесном сочетании и потому описываются совместно. Они были обнаружены на базальтовых потоках побочных кратеров Ключевского вулкана и на андезитовом куполе Суелич вулкана Шевелуч.

На поверхности глыб лавы, блоков и бомб, выброшенных во время извержения, при их остывании выступали тонкие белые налеты и пленки солей, состоящих из галита, тенардита, сильвина и афтиталита. Первые дожди смывали их, и они потом на этих глыбах уже вновь не возникали. Более обильные возгоны галита с сильвином в виде белого пушистого налета осаждались на поверхности у раскаленных трещин на лавовых потоках Билюкая, кратера Заварицкого, и на надкратерных лавовых нагромождениях Тирануса.

Поверхность, где садился возгон, имела температуру около 500° , на глубине нескольких десятков сантиметров часто была видна святающаяся лава с температурой 750 — 800° . Выделяющийся газ был сухой, почти невидимый. Отложения солей, по сравнению с образованиями на этих же потоках нашатыря, незначительные. Хлориды щелочных металлов выделялись обычно в первую стадию остывания лавы, однако продолжали возгоняться из лавы довольно долго: на Тиранусе — восемь месяцев, на лавовых скоплениях кратера Заварицкого — год спустя после излияния лавы.

Возгоны галита и сильвина белые, иногда с голубоватым оттенком. В виду своей хорошей растворимости они на потоке не сохраняются.

В сентябре 1946 г. на лавовом потоке кратера Заварицкого у подножия конуса, на высокотермальном участке при разворачивании глыб были найдены скопления белого с голубоватым оттенком ноздреватого возгона галогенидов щелочных металлов, анализ которого приведен в табл. 28. Температура в месте скопления возгона была 300° , но, вероятно, глубже была трещина, доходящая до раскаленной лавы.

Состав возгона, обнаруженного на глыбах кратера Заварицкого

Компоненты	Вес, %	Атомное количество	Пересчет на минералы	
			галит	сильвин
Na	30,95	135	135	—
K	9,64	24	—	24
Cl	55,91	158	135	23
H ₂ O	0,32	—	—	—
NH ₄ Cl	2,70	—	—	—
Нерастворимый остаток	0,39	—	—	—
Сумма:	99,91	—	270	47
Аналитик Л. А. Башарина				
Молекулярные % минералов:	—	—	85	15

Спектроскопически Н. В. Лизуновым определены: свинец, медь, серебро, таллий, стронций. По определению Д. П. Малоги: меди — $5,4 \cdot 10^{-2}$, кобальта $7,3 \cdot 10^{-4}$, никеля — $4,0 \cdot 10^{-4}$ %.

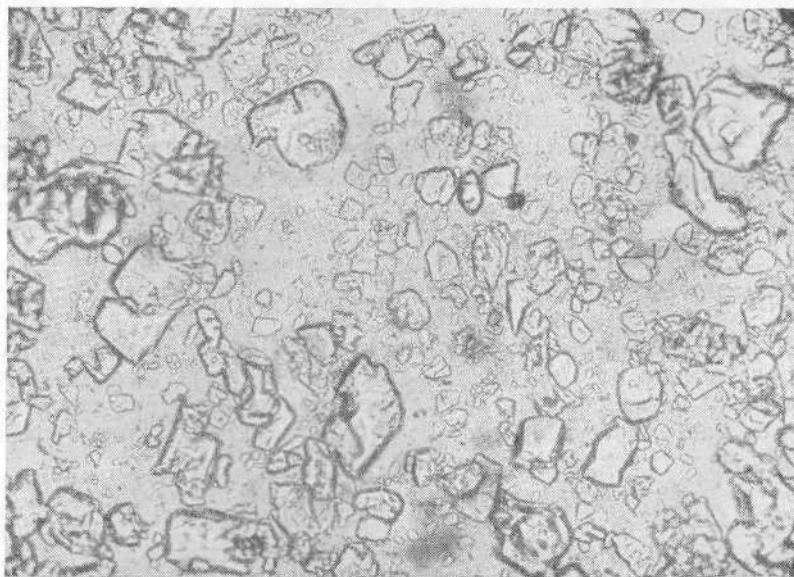
Обращает на себя внимание то, что в возгоне галита с сильвинном с конуса Тиранус, собранном в 1938 г., — спустя шесть месяцев после его прорыва — было определено также серебро совместно с оловом, медью, хромом, барием, стронцием и литием. В других возгонах серебро, как правило, не обнаруживалось, а потому его можно считать одним из характерных элементов высокотемпературных галогенидов щелочных металлов.

Л. С. Селиванов (1947) определил в смеси галита с сильвинном с конуса Тиранус 0,098% брома, причем отношение хлора к бромю было равно 582. Иод отсутствовал. На Везувии в возгоне сильвина содержится 0,03—0,09% брома, т. е. приблизительно такое же количество.

Под микроскопом в анализированном возгоне два минерала: более крупные изометрические, часто с гранями куба, изотропные зерна с более высоким светопреломлением — галит, и мелкие таблички и зерна тоже изотропного минерала с более низким светопреломлением — сильвин (фиг. 23). Светопреломление галита в разных возгонах неодинаково. В возгоне конуса Тиранус — 1,520, в возгоне с кратера Левинсон-Лессинга, по определению Б. И. Пийпа — 1,528, в анализированном возгоне с кратера Заварицкого галит и сильвин имели обычное светопреломление: NaCl 1,540, KCl 1,482. Аномальное светопреломление галита пока не может быть объяснено. Слаусон отмечает, что NaCl и KCl образуют двойные соли, устойчивые при температуре их образования и распадающиеся на субмикроскопические смеси при охлаждении. Вероятно, в отдельных случаях были в наличии условия для сохранения твердого раствора NaCl и KCl, причем примесь KCl снижала светопреломление галита.

Из пересчета анализа на минералы видно, что наш возгон состоит из смеси пяти с половиной частей хлористого натрия и одной части хлористого калия. В отношении же хлоридов натрия и калия в возгонах Везувия, наоборот, на шесть частей хлористого калия приходится одна часть хлористого натрия. Такую смесь Джонстон-Левис (Jonston-Lavis,

1906) неправильно признал новым минеральным видом и назвал хлорманганокалитом. Лакруа в дальнейшем доказал, что это механическая смесь галита и сильвина. Монтичелли и Ковелли возгоны из смеси галита и сильвина определили как минеральный подтип и назвали его безводным



Фиг. 23. Галит (более резкий рельеф) с сильвином. X 46

калийным хлористым натрием. Они установили еще два подвида для смесей щелочных хлористых соединений с афтиталитом, с одной стороны и с хлористым аммонием — с другой, назвав его аммонийным — хлористым натрием (Zambonini, 1935). Такие ошибки при изучении возгонов легко допустить, когда принимается химический состав субмикроскопических смесей минералов за новый минеральный вид.

Насколько галит с сильвином распространены около фумарол Ключевской сопки, настолько они редки на Шевелуче. В малой примеси они были обнаружены в возгоне, собранном с поверхности глыбы у подножия купола Суелич в январе 1947 г. Глыба была очень горячей, редко падающие снежинки вскипали на ней. Выходов газа около нее не было. Глыба, вероятно, переместилась с более высоких частей купола. Возгон был светло-желтого цвета, соленый, часть возгона растворилась в холодной воде. В водной вытяжке в одинаковой концентрации определены Cl^- и SO_4^{2-} . Под микроскопом четко видны кубики галита (изотропные, $N = 1,540$) и включения в нем сильвина в форме округлых зернышек (изотропный, $N = 1,483$). В виде малой примеси галит с сильвином присутствовали в возгонах, снятых у места выхода на поверхность раскаленной трещины на конусе Суелич, и на поверхности свежих отложений раскаленных туч (хлора в них было свыше одного процента). Под микроскопом среди двупреломляющего тенардита галит и сильвин выделялись своей изотропностью.

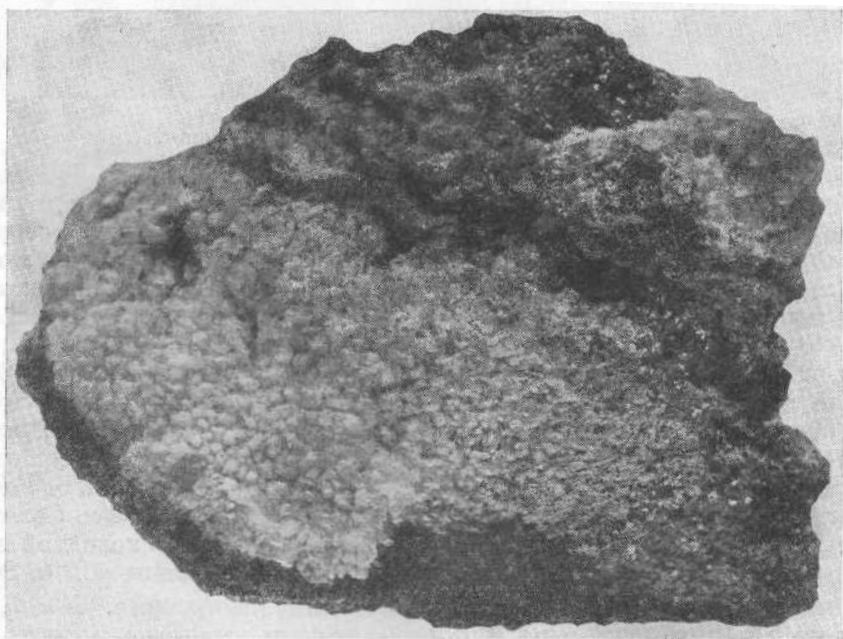
Несмотря на постоянное и широкое распространение хлористых натрия и калия в продуктах фумарол, они иногда ускользали от исследователей и не отделялись от аммонийных солей. Так было и на Везувии, причем хлористый калий был найден гораздо позже хлористого натрия,

хотя он и преобладая. На Везувии галит и сильвин встречаются вместе с афтитадитом и с галогенидами меди и свинца. Корочки почти из чистого сильвина были описаны Смитсоном и Мюллером. Галит без примеси других солей упоминается Скакки. Хлористые соединения натрия и калия на Везувии обычно белые, реже голубоватые от примеси хлористой меди; Деви нашел кристалл галита с бледнопурпуровой окраской, вызванной хлористым кобальтом. Окраска некоторых розовых разновидностей галита и сильвина объясняется присутствием марганцевых соединений.

В отличие от возгонов Ключевской сопки, как уже было сказано, на Везувии преобладает сильвин над галитом. Такое различие в отношениях хлоридов натрия и калия в возгонах Везувия и Ключевской сопки, также как и в случае сернистых соединений натрия и калия, объясняется составом лавы, из которой они возгоняются. Лава Ключевской сопки богаче натрием, чем и объясняется указанный состав возгонов.

Галит и сильвин являются продуктами прямого возгона, и непосредственно выпадают из газа обогащенного ими, в связи с его охлаждением.

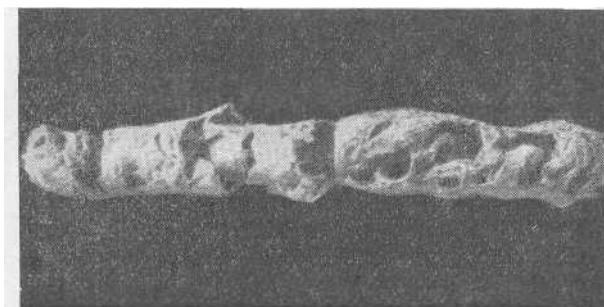
Нашатырь (NH_4Cl) пользуется наибольшим распространением среди минералов возгонов на Ключевском вулкане. Как правило, он начинал образовываться на лавовых потоках спустя некоторое время после излияния лавы на поверхность. Мы его определили в малых количествах на де-



Фиг. 24. Нашатырь. Кратер Заварицкого. Натуральная величина

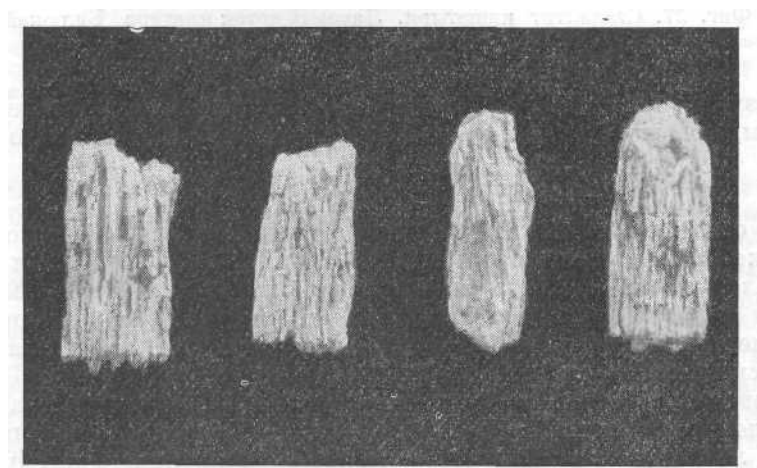
сятый день после излияния потока Билюкая. Температурный интервал образования нашатыря, обычно, $150\text{--}300^\circ$. Реакция газа то кислая, то щелочная. Нашатырные фумаролы легко узнаются по белому с сизоватым оттенком цвету газовой струи и сильному запаху аммиака. На холодном предмете, внесенном в такую струю, осаждался нашатырь. На площадках агломератов и на поверхности глыб в открытых местах он осаждался

в виде пушистого игольчатого налета (фиг. 24). У выхода фумарол с концентрированным газом скопления нашатыря цементировали глыбы, заполняли поры в лаве и слагали устье в виде труб (фиг. 25). Внутренняя часть труб была покрыта мелкокристаллическим нашатырем, внешняя — более крупным. В нишах, пещерах, гротах образованных в лаве, нашатырь образовывал сталактиты (фиг. 26, 27), полые наросты, каплевидные формы. Цвет нашатыря изменялся, оставаясь в желтых и оранжевых тонах, и зависел от присутствия хлорного железа, кремезита и серы, в серых — от включений углистого вещества. Иногда нашатырь был бесцветный, прозрачный, но на воздухе мутнел.



Фиг. 25. Нашатырь. Кратер Заварицкого. X17. Сбор 1946 г.

Кристаллический нашатырь имел вид шестоватых агрегатов из неправильных вытянутых тетрагональных призм, оканчивающихся ромбоэдрами (см. фиг. 26), а также волокнистых агрегатов. Под микроскопом



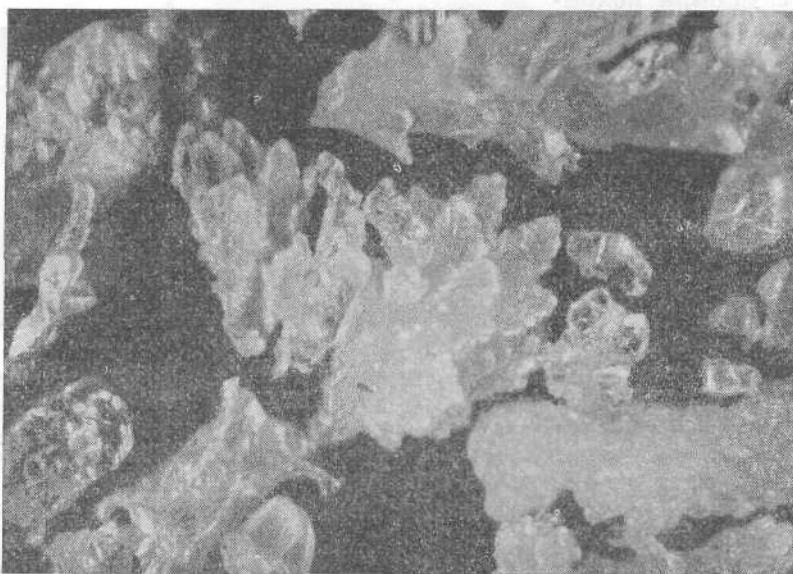
Фиг. 26. Волокнистый нашатырь. Кратер Билоукай. Натуральная величина. Сбор 1938 г.

он прозрачен, замутненный участками или пятнисто окрашен в желтый цвет; изотропный, $N = 1,641$. Данные спектральных анализов образцов нашатыря приведены в табл. 29 (см. стр. 119).

О происхождении нашатыря в вулканических возгонах нет единого мнения — все взгляды можно разделить на три группы.

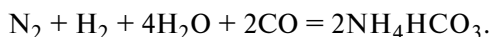
Бунзен, Абиш и другие полагают, что образование нашатыря происходит при участии растительности, т. е. азот в нашатыре органического происхождения. Анджелот считал азот магматическим. В магме, по его мнению, имеются соединения типа силвестрита (N_2Fe_6) или маригназита

(Si_3N_4). Стаклоза (Staklosa, 1906) считал, что раскаленная магма содержит нитрид (N_4Si_3), который при сплавлении с щелочами дает аммиак. Зоммерфельдт (Sommerfeldt, 1907) признает источником азота воздух.



Фиг. 27. Сталактит нашатыря. Лавовый поток кратера Билокай. Натуральная величина. Сбор 1938 г.

Азот воздуха, попавший в условия раскаленных масс, соединяется с газами, выделяющимися из лавы в аммиачные соли по уравнению



Для синтеза аммиака из азота и водорода необходимо высокое давление, которое здесь, по мнению Б. И. Пийпа (1956), заменяется действием катализаторов. Не исключая возможности синтеза нашатыря, при решении вопроса о его происхождении, необходимо, все же, принять во внимание условия нахождения его на вулканах и, в частности, на Ключевской сопке.

Условия остывания лавовых потоков и шлаковых конусов, равно как состав летучих компонентов, были одинаковыми для всех побочных кратеров и лавовых потоков, однако, большие скопления нашатыря встречаются только на лавовых потоках, заливших травяную и древесную растительность, независимо от времени прорыва (на кратерах: Туйле, Киргуриче, Биокосе, Билокае, Заварицкого). На Тиранусе, Третьем и Апахончиче, прорвавшихся выше зоны растительности, нашатырь образовывался слабо. С приведенными данными необходимо считаться.

Молизит (FeCl_3). Хлорное железо определялось нами в оранжевых возгонах первых эксгаляций на лавовых потоках всех прорывов Ключевского вулкана. Вследствие гигроскопичности возгона определить оптические свойства его не удалось, так же как не удалось сделать химическое определение, поскольку хлорное железо являлось только малой примесью к другим солям, в частности, кали-натриевым и аммонийным хлоридам. Поэтому мы не знаем достоверно, в каком минерале находилось железо, но предположительно относим его к молизиту.

Данные спектрального анализа образцов нашатыря

	1	2	3	4	5	6	7	8
Be	—	—	—	—	—	—	Н. сл.	—
Pb	—	—	—	—	—	—	О. сл.	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	Сл.	Сл.	Сл.	О. сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	Сл.
Ag	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	—
Co	О. сл.	Сл.	—	—	О. сл.	—	—	—
Ni	Сл.	Сл.	—	—	Сл.	Сл.	Н. сл.	—
Zr	Сл.	О. сл.	—	—	Сл.	—	—	—
Mo	—	—	О. сл.	—	—	—	О. сл.	Н. сл.
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—
Ga	Сл.	—	—	—	—	Сл.	—	—
Tl	—	—	—	—	—	—	О. сл.	—
Ce	Сл.	Слн.	—	—	Сл.	Ср.	Н. сл.	—
V	Слн.	Слн.	—	—	Слн.	—	О. сл.	—
Ba	Сл.	О. сл.	—	—	О. сл.	—	О. сл.	—
Sr	Сл.	Слн.	—	—	Сл.	—	О. сл.	—

1 — Билокай. Нашатырь, осажденный на первой порции лавы.

2 — То же.

3 — Билокай. Нашатырь, образовавшийся на второй порции лавы.

4 — Билокай. Нашатырь, осажденный на третьей порции лавы.

5 — То же.

6 — »

7 — Кратер Заварицкого. Нашатырь. Сбор 1946 г.

8 — То же.

Лавренсит (FeCl_2). Во время извержения вулкана Шевелуч в декабре 1946 г. на глыбе, только что упавшей с купола Суелич, и еще настолько горячей, что она обжигала, был обнаружен рыхлый налет буро-желтого цвета. Такой цвет возгону придавал тонкий розовый андезитовый пепел, который после растворения возгона в воде осел на дно пробирки. Возгон гигроскопичный, расплывался на воздухе и пачкал бумагу в бурый цвет. В водной вытяжке качественно были определены хлор и закись железа. Анализ образца был произведен сразу же на месте падения глыбы. Под микроскопом желтая масса расплывалась и окрашивала жидкость в желтый цвет. Судя по химическому анализу, это хлористое железо.

Монтичелли и Ковелли (Zambonini, 1935) нашли хлористое железо в смеси с хлористым аммонием в длинных трубчатых сталактитах в кратере Везувия (до извержения 1822 г.).

Малладра собрал с поверхности бомбы возгон, который исследовали Дзамбонини и Рестелло. Свежий излом образца оказался белым, лишь на некоторых участках — желтоватым или зеленоватым. Под влиянием воздуха он принимал красновато-желтую окраску сначала очень бледную, через некоторое время, в зависимости от влажности воздуха, возгон начинал покрываться мельчайшими кристалликами эритросидерита, которые постепенно расплывались на воздухе. В возгоне определены (вес. %):

Fe^{2+} — 1,83, Ca^{2+} — 0,61, Na^{1+} — 12,26, K^{1+} — 33,51, Cl^{1-} — 52,0, Br^{1-} — 0,09.

В свежем возгоне железо было исключительно в виде закиси и могло находиться лишь в виде хлористого соединения. Из анализа следует, что

FeCl_2 составляет 4,15%. Присутствие хлористого железа, как совершенно правильно отметил Дзамбонини, несовместимо с присутствием кислорода воздуха и воды. При высокой температуре действие водяного пара или кислорода было бы чрезвычайно быстрым и очень скоро не осталось бы и следов хлористого железа. Поэтому присутствие хлористого железа в возгонах весьма интересно. Известно, что за все годы не прекращался спор относительно присутствия или отсутствия водяного пара в магматических эксталяциях. Большая часть вулканологов продолжают считать, что среди газообразных выделений при высоких температурах находятся водяные пары. В соответствии с этой точкой зрения находится тот факт, что в фумаролах, содержащих соли калия и натрия, присутствует гематит. Как предполагал Фиори, из магмы возгоняются хлористое железо вместе с щелочными хлористыми солями. Однако так как фумаролы содержат водяные пары, хлористое железо, как правило, не сохраняется. Это может случиться лишь в том случае, если водяные пары полностью отсутствуют или когда их столь мало, что недостает для преобразования всего хлористого железа, находящегося в газообразных соединениях. Мы думаем, что присутствие FeCl_2 находится в зависимости от восстановительно-окислительного потенциала газа.

Хлоралюминит ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В некоторых возгонах галогенидов на лавовых потоках побочных кратеров Ключевского вулкана в первую стадию их остывания мы определяли хлористый алюминий. Однако так же, как и в случае хлористого железа, определить минеральный вид нам не удавалось: возгоны были гигроскопичными и расплывались на воздухе.

Хлористый алюминий был определен на Везувии Скакки, который не определил минерала, но дал соли наименование хлоралюминит и формулу $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Лакруа в кислых фумаролах Везувия в 1906 г. нашел светло-желтые сталактиты в большом количестве, содержащие кристаллический хлористый алюминий в виде мелких тупых бесцветных ромбоэдров, иногда призматических кристаллов, оптически отрицательных, одноосных, с высоким двупреломлением (Zambonini, 1935).

Хлоромгнезит (MgCl_2). Хлористый магний неоднократно определялся химически в белых и желтых возгонах около фумарол на лавовых потоках Ключевского вулкана, однако под микроскопом определить оптические свойства минерала нам не удавалось; возгон состоял преимущественно из нашатыря, галита и сильвина, переполненных субмикроскопическими включениями.

Монтичелли и Ковелли впервые указали на примесь хлорида магния, механически примешанного к хлоридам щелочных металлов в солях фумарол на Везувии. Скакки определил хлорид магния в солях извержения 1855 и 1872 гг. и предложил назвать гигроскопический минерал хлоромгнезитом, дав ему формулу MgCl_2 (Zambonini, 1935).

Возможно, что хлористый магний входит в двойную соль с щелочными металлами и потому, быть может, оптические свойства, особенно преломление у галита, иногда отклоняются.

Кремезит (K, NH_4) $_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На всех лавовых потоках, как уже было сказано, среди возгонов преобладал нашатырь, причем весьма характерно то, что нашатырь имеет часто яркую оранжево-желтую окраску.

Под микроскопом в таких образцах среди изотропных зерен бесцветного нашатыря наблюдаются мелкие оранжевые высокосветопреломляющие и двупреломляющие включения и зерна. Впервые на них обратил внимание Б. И. Пийп. В нашатыре с лавового потока кратера Заварицкого прорыва 1945 г. он наблюдал и описал буроватые оплавленные ромбические дипирамиды с $N_g = 1,790$, $N_m = 1,758$, $N_p = 1,737$, $N_g - N_p = 0,053$. Минерал оптически положительный ($2V = 59^\circ$) с прямым погасанием в ромбических сечениях. Плеохроизм по N_m — красновато-бурый, N_g и N_p — буровато-желтый с зеленым оттенком.

Б. И. Пийп отмечает, что этот минерал, по оптическим свойствам, хотя и близкий к эритросидериту ($2KCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$) все же, вероятно, является кремезитом, т. е. эритросидеритом, в котором одна молекула KCl замещена NH_4Cl , поскольку этот минерал всегда ассоциируется с нашатырем и мало вероятно, чтобы это был эритросидерит, не содержащий NH_4Cl .

Мы считаем, что в возгонах Ключевского вулкана трудно ожидать калиевого кремезита, поскольку, как уже было отмечено, в камчатских возгонах в отличие от Везувия преобладает натрий.

Нами были снова просмотрены многие образцы нашатыря, преимущественно оранжевого цвета, и произведен химический анализ (табл. 30) Двух образцов: оранжевого, без видимых включений, и образца Б. И. Пийпа, снабженного подписью «нашатырь + кремезит».

Таблица 30

Химический состав возгонов нашатыря с кремезитом, вес. %

Компоненты	1	2	3
NH_4	33,05	32,70	6,17
Na	Нет	0,67	0,16
K	»	—	—
Fe_{2+}	»	0,54	12,07
Cl	64,98	63,95	16,89
H_2O	Не опр.	0,30	55,15
Нерастворимый остаток	1,97	2,10	9,56
Сумма:	100,00	100,26	100,00

Аналитик Л. А. Башарина.

1 — оранжевый нашатырь. Сбор 1946 г. С. И. Набоко. Лавовый поток Заварицкого.

2 — оранжевый нашатырь. Сбор 1945 г. Б. И. Пийп. Лавовый поток Заварицкого.

3 — кремезит с Везувия (Zambonini, 1935).

В нашатыре из коллекции Б. И. Пийпа оказалась небольшая примесь другого минерала, поскольку сумма $Na + K$ составляла всего 0,67, а железа 0,54%.

В образце нашатыря из нашей старой коллекции возгонов Билукая сбора 1938 г. рубиново-красного цвета под микроскопом среди преобладающих изотропных ($N = 1,640$) зерен нашатыря встречаются включения удлинённых овсяноподобных зерен оранжевого цвета слабо плеохроизирующего минерала с высоким двупреломлением. Для него $N_g =$

= 1,783, $N_p = 1,738$, $N_g - N_p = 0,045$. Минерал оптически положительный, двусный и очень сходен с кремерзитом, описанным Б. И. Пийпом. Исходя из преобладания в возгонах натрия над калием, можно думать, что наш кремерзит существенно натровый. Вхождение в этот минерал NH_4 хотя и не доказано, но вероятно. Отделить минерал для химического анализа от нашатыря не было возможности.

Грот, основываясь на анализе Кремерза, высказал предположение, что кремерзит изоморфен с эритросидеритом. Лакруа (Lacroix, 1908), изучив возгоны Везувия и Этны, тоже считает его изоморфным с эритросидеритом. Дзамбонини предполагал, что это промежуточный член ряда соединений, начинающихся эритросидеритом и оканчивающийся составом искусственной смеси $2NH_4Cl + FeCl_3 + H_2O$ (Zambonini, 1935). Судя по анализам, примесь кремерзита незначительна.

Атакамит $Cu_2(OH)_3Cl$. Дитерихс, Кулаков, Святловский (1948) указывают на нахождение на Киргуриче зеленоватого минерала, который имеет агрегатное строение. Местами в нем обнаруживается неясная штриховка. Под микроскопом минерал оптически отрицательный, с сильной дисперсией оптических осей. Такой же минерал встречен В. С. Кулаковым на лавовом потоке Туйла в виде мельчайших призматических агрегатов, оптически отрицательных, с сильной дисперсией оптических осей. Качественно установлено присутствие в этом минерале меди и хлора.

Найденные нами зеленые налеты не обладали кристаллическим строением, и под микроскопом анизотропность не была замечена.

Гидромеланоталлит $Cu_2(OH)_2SiH_2O_2$. На поверхности всех лавовых потоков побочных кратеров Ключевского вулкана бросаются в глаза площадки, покрытые изумрудно-зеленым налетом. Такие налеты упоминаются всеми исследователями, побывавшими на побочных кратерах. Нами был изучен образец, взятый с лавового потока кратера Заварицкого в 1946 г., спустя год после его образования. На площадке в несколько квадратных метров поверхность кусочков шлаковой лавы была покрыта изумрудно-зеленым порошковатым налетом. Кристаллического строения в налете не было заметно. Под микроскопом зеленая масса была непрозрачной или слабо прозрачной, двупреломление отсутствовало.

Таблица 31

Химический состав медного возгона

Компоненты	Вес. %	Пересчет на 100 %
$CuCl_2$	28,32	33,30
CuO	44,31	52,00
H_2O	12,57	14,70
Сумма:	85,20	100,00

Аналитик П. А. Башарина.

В одном из зеленых возгонов с Билюкая при 60% меди Д. П. Малюга определил: $Ni = 0,0003$ и $Co = 0,0007\%$. Отношение Co к $Ni = 2,3 : 1$.

Найденный нами минерал по цвету, химическим (табл. 31) и оптическим свойствам ближе всего схож с ателитом или гидромеланоталлитом.

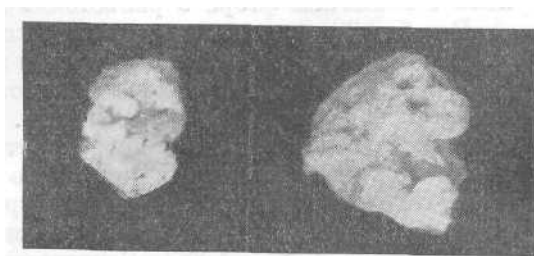
На Везувии все подобные зеленые налеты со времени Скакки рассматривались как хлорокиси меди, образовавшиеся из тенорита при действии на него HCl.

Дзамбонини (Zambonini, 1935) совершенно правильно считает, что в зависимости от температуры, при которой образуется медный минерал, и количества CuO и HCl, должны возникать разные соединения. Вероятно, зеленые медные налеты во многих случаях представляют собой смеси различных хлорокисей.

Фториды

Среди возгонов всех побочных кратеров Ключевской сопки фториды не менее распространены, чем хлориды (исключая нашатырь). Образование их происходило на длительном интервале времени при различных температурах. Возникновение фторидов относилось к ранней стадии формирования лавовых потоков. Конец образования установить труднее в связи с тем, что фториды не растворимы в воде и потому сохраняются, начиная с самых первых моментов осаждения.

Фториды покрывают поверхность лавы или тонким налетом, или плотной корочкой, или, наконец, концентрируются на отдельных участках в виде сыпучей порошковой массы (фиг. 28). Цвет их, как правило,



Фиг. 28. Фтористые минералы. Кратер Заварицкого. Натуральная величина

желтоватый или кремовый; они сухие, за исключением единичных образцов, находящихся в смеси с хлоридами. На черном фоне базальта скопления фторидов резко выделяются благодаря белой и желтоватой окраске.

Фториды на Ключевском вулкане были определены еще до нас. На побочных кратерах прорыва 1931—1932 гг. фтор качественно определен в возгонах, собранных В. С. Кулаковым (Дитерихс, Кулаков, Святловский, 1948).

В 1935—1938 гг. химик И. З. Иванов на основании качественного анализа возгонов связывает фтор в виде соединений: Na_2SiF_6 , NaF, CaF_2 . В. И. Влодавец (1940) на основании качественного анализа и оптических свойств образцов возгонов предполагает вхождение фтора в минералы криптогалит и замбонинит, однако, доказанными их присутствие не считает. Нами в 1936—1938 гг. были собраны порошковые светло-желтые фториды, которые по химическим и оптическим свойствам оказались аналогичными тем, которые позже, в 1946—1948 гг. были собраны на Билюкае и Юбилейном прорыве и изучены более детально.

На Билюкае фториды были обнаружены нами спустя десять дней после излияния лавового потока на поверхность. Тогда на поверхности около раскаленных трещин образовывались тонкие порошковые налеты желтого цвета. Качественным анализом был определен их состав — фторид Al, Ca, Mg и Na, под микроскопом установлена их изотропность и измерено светопреломление зерен, оказавшееся непостоянным с колебаниями от 1,330 до 1,406.

Спустя четыре месяца после прорыва Билюкая, на лавовом потоке, особенно вблизи его устья, обособились площадные фтор-фумаролы

с обильными образованиями фтористых возгонов. Один из таких возгонов был нами изучен. Спустя восемь лет на лавовом потоке Билюкая площадки с фтористыми возгонами еще сохранились. Такие же площадки были обнаружены в уже недействующем кратере Билюкая. Все возгоны имели сходный вид, состав и свойства и представляли собой смесь изотропных фторидов Al Ca, Mg и Na.

На лавовом потоке, шлаковом конусе и в кратерах Юбилейного прорыва образование фторидов было не менее интенсивным, а состав их близок к фторидам Гуйлы — Билюкая. Даже на Апахончиче, где в отличие от других побочных кратеров, образовывалось очень мало возгонов, фториды на шлаковом конусе и на лавовом потоке все же наблюдались.

Обращает на себя внимание то, что фториды при всех прорывах отличались однообразием и близостью состава, очевидно, в связи с одинаковыми условиями образования их за счет разложения лав. Под действием HF из лавы выносились кремний и железо; остальные элементы соединялись с избытком фтора в ральстонит и флюорит.

В табл. 32 приведен химический состав четырех фтористых возгонов, взятых с разных побочных кратеров и в разное время.

1. Возгон собран в 1938 г. на лавовом потоке кратера Билюкай через четыре месяца после его образования. На площади в 25 м² имелось несколько выходов газа. На поверхности глыб и между глыбами обнаружены обильные отложения кремового и светло-желтого аморфного возгона. Под микроскопом минерал прозрачный, однородный, часто скорлуповатой структуры. Светопреломление переменное, чаще всего встречались зерна с $N = 1,383$. Рентгеновские исследования установили, что минерал имеет кристаллическую структуру. Кривая нагревания довольно сложная. Наиболее отчетливо выражены три эндотермических эффекта при 170°, 740°, 840° и одна экзотермическая при 880°. Прогиб в левой части диаграммы сходен с флюоритовым.

2. Возгон собран на конусе кратера Билюкай в 1946 г., спустя восемь лет после его образования. Интенсивно желтый налет фторида находился на глыбе базальта в том месте, где приблизительно в 1938 г. изливалась лава. Из-под глыбы выделялся газ, содержащий фтор. Температура газовой струи оказалась равной 112°.

Под микроскопом возгон однородный, зерна неправильной формы (фиг. 29), прозрачные, окрашены в слабо желтый цвет различной интенсивности.

Наибольшее светопреломление (1,400) наблюдается у более окрашенных зерен, наименьшее (1,380) — у светло-окрашенных. От образца 1 отличается повышенным содержанием кальция и воды.

3. Возгон собран Б. И. Пийпом под № 1071 на одном из кратеров Юбилейного прорыва в 1945 г., в год их образования.

Образец сходен с вышеописанными с кратера Билюкай. Он светло-желтого цвета, сухой, в воде растворяется только малая часть его, из водной вытяжки выкристаллизовываются двупреломляющие кристаллики малладрита. Возгон полностью растворяется при кипячении в соляной кислоте.

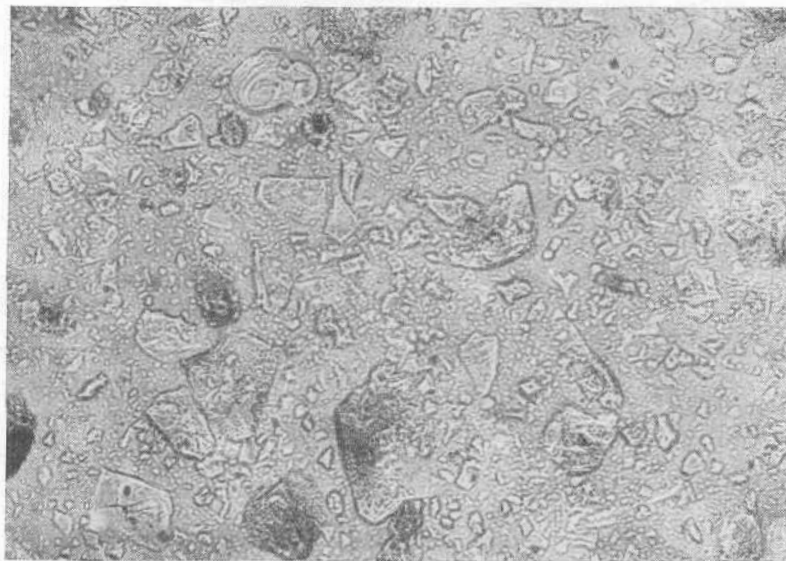
Под микроскопом прозрачные и переполненные мелкими включениями зернышки светло-желтого цвета с переменным светопреломлением. Большинство зерен имеет N ниже 1,400. По химическому составу возгон близок к фторидам с кратера Билюкай

4. Возгон собран Б. И. Пийпом в 1945 г. под № 1017 на одном из кратеров Юбилейного прорыва. Отличается он от ранее описанных гигроскопичностью и более интенсивным желтым цветом. Под микроскопом изотропный, иногда слабо двупреломляющий. Имеет волокнистую струк-

Химический состав фтористых возгонов

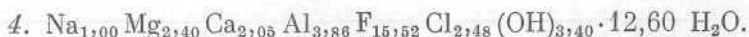
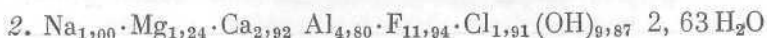
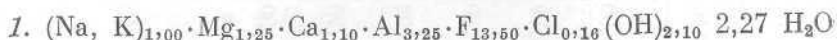
Компоненты	1			2			3			4		
	Вес. %	Атомн. коллич.	Атомн. отнош.	Вес. %	Атомн. коллич.	Атомн. отнош.	Вес. %	Атомн. коллич.	Атомн. отнош.	Вес. %	Атомн. коллич.	Атомн. отнош.
Si	0,80	28	0,16	3,90	105	1,00	1,30	46	0,30	1,52	54	0,56
Al	14,96	556	3,25	12,99	480	4,80	15,00	550	3,80	10,00	371	3,86
Fe	1,42	24	0,16	1,80	33	0,33	0,76	14	1,10	2,36	42	0,43
Mg	5,22	214	1,25	2,98	124	1,24	5,40	222	1,54	5,60	230	2,40
Ca	7,99	199	1,10	11,70	292	2,92	7,00	175	1,22	7,90	197	2,05
Na	3,43	149	1,00	2,30	100	1,00	3,09	134	1,00	1,99	86	1,00
K	0,89	22		—	—		0,37	10		0,39	10	
F	43,40	2289	13,50	22,40	1194	11,94	32,28	1698	11,80	28,47	1498	15,52
Cl	0,81	22	0,16	6,70	191	1,91	5,61	158	1,10	8,45	238	2,48
H ₂ O	13,46	747	4,37	25,50	1250	12,50	20,87	1160	8,20	27,63	1537	16,00

туру, светопреломление меньше 1,400. Из водной вытяжки выкристаллизовались двупреломляющие кристаллики малладрита. По химическому составу сходен с остальными образцами. В нем лишь несколько больше хлор-иона и воды.



Фиг. 29. Фтористые минералы. Х46

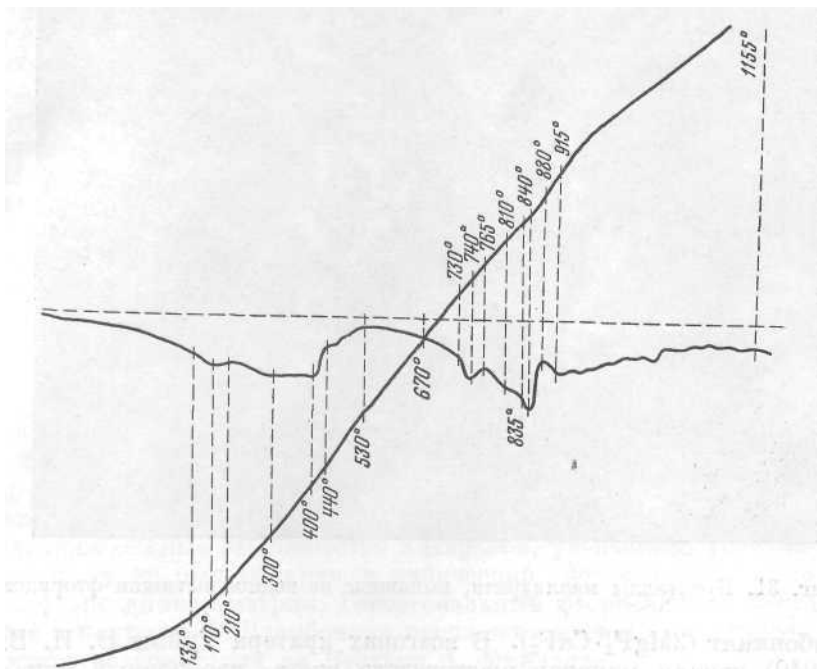
Во всех четырех исследованных случаях мы имеем дело с водными фторидами Na, Mg, Ca и Al с переменным содержанием в них F, Cl и H₂O. Если считать, что возгон образован одним минералом, то можно характеризовать каждый из них следующей формулой.



Среди возгонов на лавах Везувия Карроби описан минерал близкого состава $(\text{CaNa}_2)\text{F}_2 \cdot \text{MgF}_2 \cdot 2[\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_3]$. Это фторид Ca, Mg, Na, Al. Он образовывал сталактиты на глыбах (Дэна, 1953). Авторы справочника предполагают, что это смесь нескольких минералов. Естественно предположить, что наши возгоны представляют собой также тонкую смесь нескольких фтористых изотропных минералов, тем более, что светопреломление отдельных зерен меняется от зерна к зерну даже в пределах одного образца.

Из известных изотропных фтористых минералов близкими оптическими свойствами, подсказанными сходными химическими анализами, обладают флюорит, ральстонит и гиератит. Калия в возгоне очень мало, так что если гиератит и имеется, то в незначительном количестве; после исключения этого минерала остается смесь ральстонита и флюорита.

Л. Г. Кваша (1954) на основании оптических исследований подобных фторидов считает, что флюорит в них присутствует. Под электронным микроскопом мы действительно видим квадратные и восьмиугольные сечения с хорошо развитыми гранями куба и слабо развитыми гранями октаэдра, относящиеся, вероятно, к фториду.



Фиг. 30. Термограмма фторидов

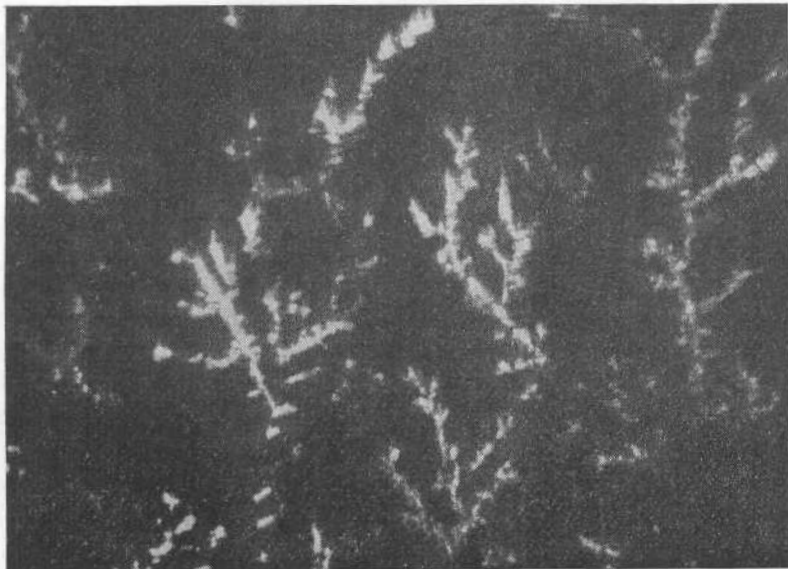
Термическая кривая фторида сбора 1938 г. очень сложная. Наиболее отчетливо выражены три эндотермические остановки: в интервале 135—170°, 210—300°, 730—740° и 765—840° и экзотермическая при 880° (фиг. 30). Прогиб в левой части диаграммы сходен с флюоритовым (Набоко, 1947). Термическая кривая фторида № 1017 сходна с предыдущей. На ней зарегистрированы эндотермические остановки: при 130°, 330°, 740° и 855°. Рентгеновские исследования показали, что минерал имеет кристаллическую структуру.

В предыдущих работах мы высказывали предположение, что имеем дело с новым фтористым минералом типа ральстонита, отличающимся повышенным содержанием кальция и пониженным светопреломлением. К этому минералу, вероятно, примешивается флюорит. Присутствие кремнекислоты в возгонах объясняется возможной примесью опала.

При выпаривании водной вытяжки нескольких наших фтористых возгонов мы получили двупреломляющие кристаллики, вероятно, малладрита (Na_2SiFe) (фиг. 31). Однако в возгоне он не присутствовал, так как в противном случае легко мог бы быть замечен на фоне изотропных зерен.

На других вулканах их исследователи наблюдали значительно большее разнообразие фтористых минералов. Так, например, на Везувии (Zamboni, 1935) встречены селлаит (MgF_2), флюорит (CaF_2), ферручит (NaBF_4), авогадрит (KVO_4), криптогалит [$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$], малладрит (Na_2SiF_6), гьератит (K_2SiF_6), гумит [$3\text{MgSiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})$], клиногумит [$4\text{MgSiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$].

На Ключевском вулкане другими исследователями встречены и описаны криптогалит, замбонинит, малладрит, гиератит и фторбораты щелочных металлов.



Фиг. 31. Кристаллы малладрита, выпавшие из водной вытяжки фторидов

Замбонинит ($2\text{MgF}_2 \cdot \text{CaF}_2$). В возгонах кратера Туйлы В. И. Влодавец (1940) изучил минерал желтоватого цвета, изотропный или очень слабо двупреломляющий, с $N = 1,4201$. Главные элементы, входящие в состав этого минерала: Ca, Mg, Al, Cl, F. В. И. Влодавец считает, что он близок к замбониниту, но отличается двупреломлением и меньшим светопреломлением.

Под названием замбонинит Ф. С. Староби (Starobi, 1929) описала минеральные образования, найденные на лаве Этны в 1869 г. в виде узелков, величиной с орех, содержащих внутри радиальноволокнутое вещество, которое она и считала новым минералом, названным ею в честь минералога Ф. Дзамбонини—замбонинитом. Удельный вес минерала 2,98—3,00; $N = 1,405—1,411$. Он бесцветный, слабо двупреломляющий, погасание параллельно вытянутости. Впоследствии Феррари и Курти (Ferrari, Curti, 1933) доказали, что это не однородный материал, а механическая смесь флюорита и селлаита. Оптические исследования подтвердили, что это смесь пластинчато-волокнутого, анизотропного минерала с преломлением, более или менее совпадающим с таковым у селлаита, с зернистым минералом, включенным в первый.

У нас тем более нет никаких оснований считать, что минерал, описанный В. И. Влодавцем, является замбонинитом. Судя по качественному анализу и оптическим свойствам, он близок к возгонам из смеси ральстонита и флюорита.

Криптогалит $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. В возгонах кратера Туйла В. И. Влодавец (1940) предполагает присутствие криптогалита в желтоватом минерале, изотропном, с $N = 1,376 \pm 0,005$. Качественно в образце обнаружен аммоний. Судя по спектральному анализу в возгоне содержится еще значительное количество Mg, Al, Ca и других элементов. В. И. Влодавец

также высказывает мнение, что этот возгон состоит из аммонийного минерала, отличного от криптогалита. Вероятнее, что здесь присутствует смесь криптогалита и других фторидов.

Криптогалит был впервые открыт в вулканических возгонах. Скакки (Zambonini, 1935) получил ясную реакцию на фтор и кремний в нескольких образцах нашатыря, собранных на Везувии, и пришел к выводу, что вместе с нашатырем находится минерал с формулой $2\text{NH}_4\text{SiF}_6$, который скрыт нашатырем. Скрытность присутствия послужила поводом к тому, чтобы назвать его криптогалитом.

Существование фторосиликата аммония в виде определенного минерала доказано Ф. Дзамбонини. Под микроскопом, среди других минералов он видел много кубических и октаэдрических кристаллов фтористого аммония, изотропных, со светопреломлением 1,369. Удельный вес этого минерала определенный Ф. Дзамбонини, колебался между 2,08 и 1,90 и был близок к удельному весу искусственного кубического фторосиликата аммония.

Присутствие криптогалита в камчатских возгонах вполне возможно.

Малладрит (Na_2SiF_6). Находка авогадрита в fumarолах Везувия 1924—1926 гг. навела Ф. Дзамбонини на мысль, что одновременно с ним должны находиться и фторосиликаты щелочных металлов. Действительно, если фтористоводородная кислота могла образовать с борной кислотой борно-фтористоводородную кислоту и фтороборат калия, то еще легче должны были возникнуть фторосиликаты щелочных металлов. Исследования, проведенные им совместно с Каробби, увенчались успехом: в продуктах fumarол был обнаружен кубический фторосиликат калия, а за ним и фторосиликат натрия. Гексагональный фторосиликат натрия, найденный в природе, Ф. Дзамбонини предложил назвать малладрит, в честь директора обсерватории на Везувии А. Малладра.

Малладрит оказался довольно распространенным минералом в fumarолах Везувия. Он встречался в виде мелких гексагональных призмочек со слабым двупреломлением и низким светопреломлением (около 1,3). Природные кристаллы малладрита были перекристаллизованы, в результате чего получились прекрасные призматические или пластинчатые кристаллы фторосиликата натрия, сходные с получаемыми при микрохимическом анализе. Была установлена идентичность природных кристаллов малладрита с полученными путем перекристаллизации.

Малладрит совместно с криптогалитом был найден лишь на Везувии, гиератит также на Вулькано. Возможно, что они распространены гораздо шире, чем показывают находки.

На Камчатке малладрит был впервые установлен химически на кратере Туйла И. З. Ивановым (1937), а затем найден Б. И. Пийпом (1956) в образце возгона с лавового потока кратера Заварицкого, а также был получен им при кристаллизации водных вытяжек из возгонов.

Под микроскопом минерал имеет вид коротких призмочек, оканчивающихся тупыми пирамидами. Его светопреломление меньше 1,33, $n_g - n_p = 0,004$; удлинение отрицательное, погасание прямое, минерал оптически отрицательный, одноосный или с небольшим углом оптических осей.

Нами малладрит был обнаружен только при кристаллизации водной вытяжки изотропных фторидов Al, Ca, Mg, Na, K с кратеров Билюкай, Заварицкого и Туйла. В выкристаллизованных продуктах получились хорошие призмочки слабо двупреломляющего минерала с N около 1,33, которые, вероятно, являются малладритом. Под микроскопом в естественных возгонах не встречено ни одного двупреломляющего зерна.

Гиератит (K_3SiF_6) Б. И. Пийп (1955) упоминает вместе с малладритом и гиератит, который был обнаружен как в возгоне, так и в продуктах его перекристаллизации. Минерал имеет вид бесцветных, прозрачных гексагональных табличек или комбинаций несовершенно развитых кубов и октаэдров с соотношением ребер 1 : 2 до 1 : 4. Минерал изотропный, $N = 1,330$. В анализированных нами фторидах содержится: К — 0,37—0,89%, Si — 0,80—3,90%, что указывает на возможное присутствие гиератита.

Сульфаты

Тенардит и метатенардит (Na_2SO_4). Тенардит в возгонах камчатских вулканов впервые определен А. Н. Заварицким (1935), он наблюдал его в 1931 г. среди других минералов в возгонах действующего конуса Авача. Химических и оптических данных в работе не приводится. О нахождении тенардита среди возгонов Ключевской сопки упоминается в работе Дитерихса, Кулакова и Святловского (1948). Предполагается, что тенардит вместе с галитом образует налет на поверхности бомб и взрывных обломков, а также на поверхности глыб лавы у fumarol высокотемпературного поля кратера Туйла. Однако и в этой работе нет ни химических, ни оптических определений.

Нами тенардит был определен как преобладающий минерал среди возгонов вулкана Шевелуч, образовавшихся во время извержения в 1946—1948 гг. На куполе Суелич со стенок трещин в 1947 г. были сняты порошковые налеты солей. Поверхность, на которой они осаждались, имела температуру около 500° , в глубине трещины светилась лава. Возгон имел белый цвет с розоватым оттенком от примеси андезитовой пыли. Он был сухой, сыпучий, соленый на вкус. В холодной воде растворялся полностью.

Из химического анализа видно, что в большей своей части образец состоял из сульфата натрия.

Свежие отложения катящейся раскаленной тучи состоят из белых и желтых налетов, по химическим и оптическим свойствам близких к возгонам с купола.

В табл. 33 приводятся химические анализы возгонов с вулкана Шевелуч. Для сравнения помещены в ней анализы тенардита с вулканов Везувия и Мон-Пеле.

Возгоны вулканов Шевелуча, Везувия и Мон-Пеле оказались по составу близкими. Во всех случаях сульфат натрия составляет большую часть возгона, в небольших количествах присутствуют сульфаты калия, магния, кальция и в ничтожных количествах — алюминия и железа.

Во всех образцах закисное железо отсутствует, всегда присутствует хлор. В образцах Шевелуча обнаружено некоторое количество воды, хотя возгоны были собраны в высокотемпературных fumarолах.

Спектроскопически в возгонах с Шевелуча дополнительно определены бериллий, свинец, медь, хром, ванадий, стронций и молибден.

Под микроскопом в возгоне с купола Суелич преобладает минерал, представленный изометрическими зернами, чаще замутненными, реже прозрачными, со слабо выраженной спайностью. Кристаллы одноосные, отрицательные; $N_g = 1,482$, $N_p = 1,471$; $N_g - N_p = 0,011$.

Судя по химическому составу, мы имеем дело с тенардитом, по оптическим же свойствам минерал отличается от обычного тенардита и очень сходен с метатенардитом, определенным Лакруа (Lacroix, 1905) в возгонах вулкана Мон-Пеле и представляющим собой оптически одноосную модификацию серноокислого натрия.

Состав возгонов с тенардитом, вес %

Компоненты	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	0,26	0,80	0,05	1,90
Fe ₂ O ₃	0,04	0,90	0,08	—
FeO	—	—	—	—
CaO	0,60	0,60	0,83	1,30
MgO	3,02	1,30	—	4,40
Na ₂ O	32,10	35,30	39,20	26,60
K ₂ O	1,77	4,20	2,45	6,70
SO ₃	51,76	51,80	48,01	57,10
Cl	1,63	1,10	7,62	1,40
H ₂ O ⁻¹¹⁰	4,27	4,0	0,31	—
H ₂ O ⁺¹¹⁰	4,00	—	—	—
С у м м а:	99,45	100,00	98,55	99,40
Аналитик	М. Е. Казакова	А. И. Покровская	Zambonini (1935)	Lacroix (1905)

1 — Швелуч купол Суелич. Извержение 1946—1948 гг.

2 — возгон, снятый со свежих отложений катящейся раскаленной тучи. Извержение вулкана Швелуч 1946—1948 гг.

3 — Везувий. Собран в 1922 г. (Zambonini, 1935).

4 — Мон-Пеле. На отложениях каменных лавин (Lacroix, 1905).

Возгон, собранный с поверхности отложений раскаленной тучи, отличается от метатенардита купола Суелича большим светопреломлением и двупреломлением: $N_g = 1,486$, $N_p = 1,468$; $N_g - N_p = 0,018$ и ближе соответствует обычному тенардиту.

Во всех случаях тенардит ассоциирует с глазеритом и астраханитом, но существенно преобладает над ними.

На Ключевском вулкане тенардит вместе с глазеритом, галитом и сильвином определен в тонких белых налетах на поверхности остывающих блоков, бомб и даже лапилли. В отличие от вулкана Швелуч, где в 1946—1948 гг. в высокотемпературных фумаролах тенардит преобладал, в возгонах Ключевского вулкана, образующихся в близких условиях, преобладает галит. Тенардит на вулканах, как правило, обнаружен только в первичных высокотемпературных фумаролах, на поверхности раскаленных трещин в тончайшем налете на поверхности остывающих глыб. Он мог образоваться кристаллизацией из газовых растворов, подобно галиту, в тех случаях, когда летучие компоненты содержали газы группы серы.

Натрий и калий улетучивались из лавы, возможно, в виде сульфитов, которые на воздухе окислялись до сульфатов.

Тенардит вообще является довольно распространенным минералом в возгонах вулканов. Впервые Монтичелли в 1915 г. (Zambonini, 1935) описал беловато-серый землистый и пылеобразный возгон с Везувия, состоящий в значительной части из сернокислого натрия. Монтичелли писал, что свод и некоторые части стенок пещеры в лаве во время извержения в 1817 г. были покрыты мелкозернистой солью сернокислого натрия.

Однако он забыл о своих наблюдениях и впоследствии утверждал, что сернокислый натрий в соляных смесях Везувия изолированным не найден.

Скакки принадлежит заслуга вторичного открытия на Везувии чистого тенардита. В 1850 г. он заметил около некоторых фумарол Везувия отложения белых конкреций, состоящих исключительно из сернокислого натрия. Из водного раствора возгонов извержения 1865 г. он получил кристаллы безводного сернокислого натрия, для которого он предложил название пиротексит, забыв, как он писал позднее, что Казасака для того же самого соединения уже ввел название тенардит. В дальнейшем был еще ряд указаний на наличие тенардита среди возгонов Везувия. Распространение сернокислого натрия среди продуктов Везувия окончательно установлено работами, выполненными под руководством Замбонини.

Возгон, собранный на дне кратера Везувия около отверстия у основания малого конуса, из которого изливалась лава, имел, по данным Кальоти, следующий состав (%): Na— 23,07, K — 4,24, Cu — 1,01, Pb — 0,85, Al — 0,07, Fe — 2,79, Mn — 0,17, Ca — 0,60, Li — 0,0068, SO₄ — 64,51, H₂O — 2,33.

Кристаллы тенардита с Везувия состояли из бипирамиды (111), иногда комбинированной с бипирамидой (113). Спайность по (010) ясная. $2V = +83^\circ$, $N_g = 1,485$, $N_p = 1,471$, $N_m = 1,477$. Удельный вес = 2,67 (Zambonini, 1935).

Лакруа (Lacroix, 1905) описал образование тенардита на вторичных фумаролах Мон-Пеле. Материал каменных лавин скапливался в долинах, иногда достигая мощности в 100 м. Под влиянием тропических дождей происходили вторичные извержения со взрывами и образованием вторичных фумарол. Около фумарол отлагались белые возгоны. Пересчет химического состава возгона на минералы дал (%) 46,1 тенардита, 22,5 глазерита, 9,4 глауберита, 13,2 MgSO₄, 5,1 сульфата алюминия, 1,4 NaCl. По данным Лакруа, Na₂SO₄ при высоких температурах присутствует в оптически одноосной отрицательной модификации — в виде метатенардита; при более низкой температуре возникает ромбическая модификация. Легкая муть исследованных листочков указывает, по Лакруа, на то, что метатенардит перешел в тенардит.

Переход в отрицательную одноосную форму из ромбической происходит при нагревании до 235°. Двупреломление у метатенардита значительно ниже, чем у тенардита.

Глазерит (афгиталит) K₃Na(SO₄)₂. Глазерит был встречен в возгонах на вулканах Шевелуче и Ключевском. На куполе Суелич (вулкан Шевелуч) и на свежих отложениях раскаленной тучи он сопровождал, в виде незначительной примеси, тенардит. В возгоне (обр. 963), снятом со стенок раскаленной трещины на куполе, под микроскопом среди зерен тенардита встречены зерна прозрачного минерала с несколько большим преломлением и меньшим двупреломлением, чем у тенардита; $N_g = 1,496$, $N_p = 1,491$; $N_g - N_p = 0,005$. Возможно, что эти зерна представляют глазерит. В образце содержится K₂O 1,47 %. При пересчете на сернокислый калий содержание его равно 6%. Судя по светопреломлению, в нашем глазерите натрий преобладает над калием.

На Ключевском вулкане на поверхности раскаленных трещин кратеров Заварицкого и Обручева Б. И. Пийп (1956) наблюдал медово-желтые пластинчатые наросты. В месте осаждения минералов температура была 470—550°, в трещине на некоторой глубине 780°. При охлаждении возгон принимал нежно-голубоватый цвет. На поверхности пластинок минерала был виден линейный узор, образованный фигурами роста, идущими под углом около 60 или 120° одна к другой. Пластинчатая форма

возгона создана небольшими гексагональными табличками, нарощими одна на другую.

Качественный анализ показал присутствие SO_4^{2-} , F^- , Cu^{2+} , K^{1+} . Под микроскопом минерал бесцветный, прозрачный, переполненный пылевидными включениями, одноосный, положительный; светопреломление: $N_e = 1,488$, $N_0 = 1,483$, $N_e - N_0 = 0,005$. Б. И. Пийп считает, что это глазерит, в котором отношение $\text{K} : \text{Na} = 1 : 1,5$.

По нашим данным, в возгонах побочных кратеров Ключевской сопки всегда преобладал тенардит, а глазерит являлся только небольшой примесью к нему.

Трудно ожидать частые обособления глазерита, если учесть натровый состав лав и принять во внимание, что и при бедности лавы калием с серой избирательно летит натрий (в породе отношение $\text{Na} : \text{K} = 3 : 1$, а в продуктах прямого возгона вулкана Шевелуч $20 : 1$). Понятно, что в возгонах, как правило, преобладает тенардит, а глазерит присутствует только как малая примесь. Возможно даже, что глазерит не всегда выкристаллизовывается. Вообще же глазерит является типичным минералом высокотемпературных fumarol; он описан в возгонах Везувия, Этны, Килауэа. На Везувии глазерит встречен на мелких обломках лавы, как гневматолитовое образование. Отношение $\text{K} : \text{Na}$ в глазерите Везувия $4 : 1$; $N_g = 1,501 - 1,499$, $N_p = 1,493 - 1,487$.

Джаггар наблюдал образование глазерита в трещинах лавового потока Мауна-Ики. Лава внизу трещины была раскалена и температура ее, по Джаггару, превышала 800° . По химическим данным глазерит имел $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1,5$. Из сравнения образцов глазерита Вашингтон и Мервин (Washington a. Marwin, 1921) приходят к выводу, что глазерит представляет собой изоморфные смеси Na_2SO_4 и K_2SO_4 , а не просто двойную соль $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Смеси в вулканических условиях способствует образование при высоких температурах (200° для тенардита и 600° для арканита) гексагональных модификаций этих ромбических в обычных условиях сульфатов. Изоморфными с глазеритом являются безводные свинцовые и медные сульфаты.

Как показали Вашингтон и Мервин, содержание натрия и калия в глазерите стоит в связи с отношением щелочных металлов в лавах соответствующих вулканов. На Везувии, где в лаве калий преобладает над натрием, и в глазерите калий преобладает над натрием, на вулканах Килауэа и Этне в лаве натрий преобладает над калием, в глазерите он тоже преобладает над калием.

В нашем глазерите, судя по светопреломлению, натрий преобладает над калием равно, как и в лаве.

Из химических анализов продуктов прямого возгона вулкана Шевелуч следует, что в глазерите натрий еще сильнее превышает содержание калия, чем в лаве.

Глазерит, так же как и тенардит, осаждался на поверхности трещин и глыб лавы непосредственно из газовых растворов, причем летели, вероятно, сульфиты, окислявшиеся на воздухе до сульфатов.

Полигалит ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Полигалит был определен в возгонах, собранных на свежих отложениях катящихся раскаленных туч совместно с тенардитом, глазеритом, астраханитом и глауберитом. Под микроскопом среди преобладающих зерен тенардита встречались таблички с хорошей спайностью и прямым угасанием по отношению к удлинению. Светопреломление их: $N_g = 1,566$, $N_p = 1,546$. Двупреломление $0,020$ отвечает полигалиту. Судя по химическому анализу (табл. 34), в возгоне до 13% мол. полигалита.

Глауберит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$. Глауберит так же, как и полигалит, был встречен в возгонах, собранных на свежих отложениях катящихся раскаленных туч, в ассоциации с тенардитом, глазеритом, астраханитом и полигалитом.

Под микроскопом вторым по распространенности после тенардита был таблитчатый минерал с косым погасанием (cNg около 40°), со светопреломлением более низким, чем у другого таблитчатого минерала — полигалита, а именно: $Ng = 1,536$, $Np = 1,515$, $Ng - Np = 0,021$. Минерал этот оптически отрицательный, с малым углом оптических осей. Если принять этот минерал за глауберит, то, исходя из химического анализа (табл. 34), в возгоне его 17,5 % мол.

Таблица 34

Состав возгона со свежих отложений катящихся раскаленных туч

Компоненты	Вес, %	Пересчет на 100 % без нераствор. остатка	Мол. колич.	Пересчет на минералы		
				полигалит	глауберит	тенардит
Al_2O_3	0,35	0,43	4	—	—	—
Fe_2O_3	нет	—	—	—	—	—
FeO	нет	—	—	—	—	—
CaO	4,75	5,85	104	42	62	—
MgO	0,70	0,86	21	21	—	—
Na_2O	30,05	37,02	597	—	53	544
K_2O	2,41	2,97	32	21	9	—
SO_3	41,32	50,93	634	84	124	544
Cl	нет	—	—	—	—	—
H_2O	1,58	1,94	108	42	—	—
Нерастворимый остаток	19,50	—	—	—	—	—
Сумма:	100,66	100,00	—	—	—	—
Мол. колич.			1500	210	248	1088
Мол. %:				13	17	70

Аналитик А. И. Покровская.

Сульфогалит $\text{Na}_3(\text{SO}_4)_2\text{FCl}$. К сульфогалиту мы относим минерал, встречающийся в возгонах, собранных со стенок раскаленных трещин на формирующемся куполе Суелич вместе с галитом, сильвином, тенардитом, афтиталитом и бледитом. Под микроскопом среди преобладающих зерен тенардита изредка встречались зерна с отдельными гранями куба, изотропные, со светопреломлением меньшим, чем у галита и сильвина, а именно: $N = 1,454$, $1,458$. Из минералов, состав которых может быть выведен из химического анализа возгона, по сходству оптических свойств ближе всего подходит сульфогалит. Нахождение сульфогалита в возгонах вулкана Шевелуч нельзя считать доказанным. На других вулканах сульфогалит среди минералов возгонов не упоминается.

Астраханит (блэдит) $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Астраханит встречен вместе с тенардитом, глазеритом и сульфогалитом в возгонах, собранных на куполе Суелич. Цвет минерала кремовый. Он хорошо растворяется в воде. Под микроскопом обладает волокнистой и сферолитовой структурой, с низким светопреломлением ($N = 1,490$) и двупреломлением, с косым погасанием ($cNg = 45^\circ$). При пересчете химического состава возгонов Суелича на минералы в одном из них оказалось до 30,3% астраханита.

Алуминит $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Алюминит был встречен в возгоне, который тонким налетом покрывал поверхность глыб и термальных площадок на свежем агломератовом потоке кратера Суелич. Возгон имел белый цвет. Он был сыпучий, кислого вкуса. Часть возгона растворялась в воде (судя по оптическим и химическим свойствам, это квасцы), часть — в соляной кислоте.

В солянокислой вытяжке качественно определены Al^{3+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} . Под микроскопом нерастворимый в воде минерал имел волокнистую структуру, прямое погасание, $Ng = 1,471$, $Np = 1,460$; $Ng - Np = 0,011$. Минерал оптически положительный. Обычно в солянокислой вытяжке из возгонов присутствовал только кальций (гипс), в этом же возгоне был обнаружен и алюминий. Исходя из этого и основываясь на определении оптических свойств, мы склонны считать, что это был алюминит.

Алюминит был встречен на Везувии в слегка разжиженном возгоне, собранном в 1928 г. и содержащем хлористые соединения щелочных металлов. В образце под микроскопом Карроби видел призматические двупреломляющие кристаллы с погасанием, параллельным удлинению. Исключив из результатов химического анализа присутствующий галит, он получил (%): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18,85$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,18$, $\text{K}_2\text{O} - 1,53$, $\text{Na}_2\text{O} - 1,43$, $\text{SO}_3 - 24,40$, $\text{H}_2\text{O} - 52,20$. Несоответствие теоретическому составу алюминита Карроби объясняет присутствием какого-то другого сульфата и алуногена (Zambonini, 1935).

Мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Мирабилит был встречен на вулкане Шевелуч в сентябре 1946 г. в возгоне, образующем белый налет на песке остывающего агломератового потока Суелича. Вкус возгона горько-соленый. Собрать тонкий налет для химического анализа не удалось. Температура поверхности песка, где осаждался возгон, была всего 40° , но стоило просунуть термометр в песок на глубину 15 см, как он начинал показывать 100° . Возгон частично растворялся в воде; в водной вытяжке определены SO_4^{2-} ; Cl^- в виде следов. Из катионов установлены только щелочные металлы и кальций. В солянокислой вытяжке оказалось много кальция и магния. Под микроскопом среди вулканической пыли и гипса обнаружены зерна прозрачного минерала, с малым двупреломлением и светопреломлением ($N = 1,400$). Минерал двuosный, с косым погасанием. По данным химического анализа и оптическим свойствам, это мирабилит. На соседнем, более горячем, участке собран аналогичный белый возгон. В раствор перешло только 40% образца. Нерастворимый остаток состоял из вулканической пыли. В водной вытяжке Al_2O_3 , Fe_2O_3 , (FeO нет), $\text{CaO} - 1,9\%$, $\text{MgO} - 2,3\%$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - 19,0\%$, $\text{SO}_3 - 40,1\%$, $\text{Cl} - \text{нет}$, $\text{H}_2\text{O}^{110^\circ} - 28,9\%$, $\text{H}_2\text{O}^{+110^\circ} - 6,1\%$. Среди гипса и эпсомита много прозрачного и замутненного минерала, слабо двупреломляющего с $N = 1,406$. По всем данным это мирабилит.

Водный сульфат натрия — мирабилит встречается на вулканах несравненно реже, чем безводный — тенардит. Это понятно, поскольку на fumarолах господствуют высокие температуры, кроме того, мирабилит, вследствие весьма легкой потери воды, редко сохраняется.

Мирабилит еще в прошлом веке был получен Скакки путем перекристаллизации водных растворов соляных смесей с фумарол Везувия извержения 1855 г. Впоследствии Дзамбонини и Лакруа получали мирабилит тем же способом из солевых смесей фумарол Везувия извержения 1906 г. Достоверно было известно, что мирабилит не присутствовал в возгонах, перекристаллизованных Скакки, и в возгонах 1906 г., поскольку они собирались около высокотемпературных фумарол.

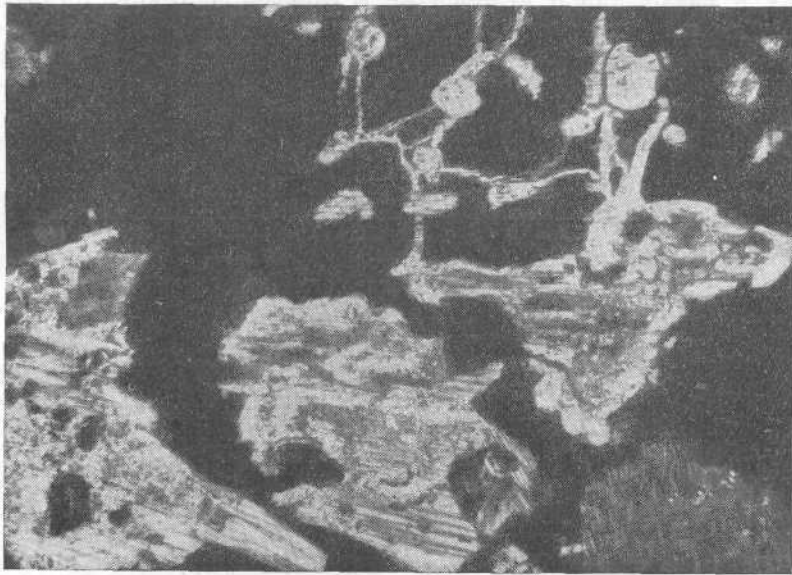
Впоследствии Дзамбонини, рассматривая один из сталактитов, собранных в начале 1925 г. в кратере Везувия, установил, что он состоял главным образом из мирабилита. В некоторых участках сталактитов мирабилит находился в виде ясных кристаллов, переплетенных между собой. Здесь Дзамбонини установил формы $a(100)$, $b(010)$, $c(110)$ с характерным углом $(110): (100) = 46^\circ 30'$; минерал имел совершенную спайность, параллельную пинакоиду (100) . Двупреломление низкое. Светопреломление приближалось к 1,1. Удельный вес был равен 1,476.

Характер скопления мирабилита (в форме сталактитов), по Дзамбонини, указывает на то, что он является вторичным продуктом фумарол, образовавшимся при естественной перекристаллизации (Zambonini, 1935).

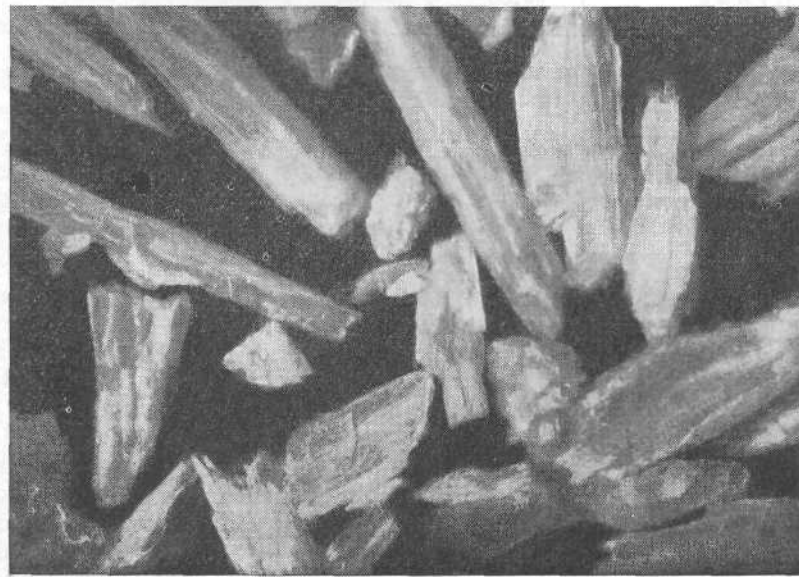
Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Гипс — один из наиболее распространенных минералов среди возгонов Ключевской сопки вулканов, Швелуча и Авачи. Он был встречен всеми изучающими эти вулканы и во все периоды их действия — в кратерах, на куполе, на шлаковых конусах и лавовых надкратерных нагромождениях, на лавовых и агломератовых потоках. Обнаруживать его начинали спустя некоторое время после образования вулканических тел и уже на застывающих участках, а больше всего — в последнюю стадию фумарольной деятельности, особенно на вулканах, находящихся в сольфатарном состоянии.

На Ключевской сопке с кромки вершинного кратера в августе 1948 г. были собраны кусочки гипса. Через термальную площадку непрерывно просачивались газы, поверхность отдельных глыб лавы также была покрыта белыми кристаллическими корочками гипса. Температура в месте выхода газа на глубине 10 см равнялась 92° . По данным Дитерихса, Кулакова, Святловского (1948) на конусе Киргурич в ноябре 1934 г. вдоль неглубокой V-образной трещины происходило выделение газов с температурой 408° . Лапилли здесь были сцементированы белыми возгонами, состоящими из алуниита и гипса. В 250 м от кратера Туйла около фумаролы «Утеранный термометр» в конце 1934 г. обнаружены среди других возгонов белые налеты гипса: в других фумаролах гипс находился вместе с тенардитом и галитом. На шлаковом конусе обломки и бомбы были покрыты тонким налетом гипса и тенардита. Судя по температурам фумарол, можно думать, что образовывался везде ангидрид.

Спустя шесть лет после прорыва кратера Туйла, по нашим данным, на шлаковом конусе наряду с налетами фторидов образовались корочки и щеточки гипса. Преобладание гипса над другими минералами вызвано не только тем, что он как плохо растворимый в воде минерал сохранился с тех времен, когда фумаролы были более активными, но и тем, что интервал образования более длителен: в 1946—1948 гг. на шлаковом конусе Туйлы корочки гипса встречались в тех местах, где их не было в 1938 г. На Билюкае в первый год извержения гипс среди возгонов был редкостью. Зато в дальнейший период фумарольной деятельности он стал преобладающим. В 1946 г. на шлаковом конусе Билюкая были встречены только гипс и фтористые минералы. Гипс в виде щеточек покрывал поверхность глыб термальных площадок, в виде гнезд был обнаружен в агломерате.



Фиг. 32. Гипс, заполняющий пустоты и трещины в лаве вулкана Кихпиньч. X 46



Фиг. 33. Гипс у fumarолы на конусе Заварицкого. X 17

Спустя 15 месяцев после извержения кратера Заварицкого, гипс был уже довольно распространенным минералом, особенно на продольной трещине на склоне шлакового конуса. Как правило, гипс там находился в гнездах в разложенном агломерате. В горячем состоянии он был пластичен, но на воздухе затвердевал. Температура в том месте, где образовывался гипс, была около 100°. Химическая характеристика образцов гипса приведена в табл. 35.

Таблица 35

Химический состав возгонов с гипсом, вес %

Компоненты	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	—	5,72	0,89	—
Fe ₂ O ₃	—	0,58	0,94	—
FeO	—	—	—	—
CaO	31,36	23,17	28,84	22,63
MgO	—	3,08	0,10	—
Na ₂ O	—	—	—	—
K ₂ O	—	3,16	—	—
SO ₃	41,00	33,21	41,65	32,43
Cl	—	0,80	1,17	—
H ₂ O ^{-110°}	19,64	17,03	22,09	14,89
H ₂ O ^{+110°}	5,01	5,52	2,11	2,36
Нераствор. остаток	2,82	6,09	1,66	28,60
Сумма	99,83	98,36	99,45	100,91
Аналитик	С. И. Набоно	М. Е. Каза- нова	М. Е. Каза- нова	С. И. Набоно

1 — кратер Билукай. Обр. 950—7. Собран в сентябре 1946 г.

2 — кратер Заварицкого. Обр. 921—149. Сентябрь 1946 г.

3 — кратер Заварицкого. Обр. 921—94.

4 — вулкан Шевелуч.

В взрывных кратерах прорыва 1938 и 1945 гг. гипс все время являлся одним из преобладающих минералов. В кратере Козей гипс обнаружен нами наравне с другими растворимыми сульфатами спустя шесть месяцев после его прорыва. Температура некоторых струй тогда превышала 500°, но гипс встречался на участках с температурой ниже 100°. В взрывном кратере Левинсон-Лессинга спустя 15 месяцев после образования кратера, в сентябре 1946 г., гипс вместе с ангидритом, бассанитом и опалом уже не представляли редкость. Он встречался в тонких корочках на поверхности термальных площадок и отдельных выступающих глыб, там, где температура держалась около 90°. Гипс ассоциировался с опалом, слагая гнезда в рыхлой разложенной породе. Малая примесь растворимых сульфатов алюминия, железа, магния и щелочных металлов придавала скоплениям гипса кислый вкус и гигроскопичность.

Гипс вместе с ангидритом и бассанитом образовывал рыхлый пушистый игольчатый налет и щеточки на внутренней поверхности глыб, образуемых выделяющимся со дна кратера горячим газом.

Гипс обладал обычными оптическими свойствами: $n_g = 1,530$, $n_p = 1,520$, $n_g - n_p = 0,010$. Погасание косое. Спектроскопически в гипсе определен ряд микроэлементов (табл. 36).

Таблица 36

Данные спектрального анализа возгонов с гипсом

	1	2	3	4	5
As	—	—	—	Сл.	—
Pb	—	—	—	Н. сл.	—
Cu	—	О. слб.	Н. сл.	Сл.	Слб.
Co	—	О. слб.	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	Слб.	—
Zr	Н. слб.	—	Слб.	—	—
Tl	—	—	—	Слб.	—
Mo	—	—	—	Сл.	—
Bi	—	—	—	Н.сл.	—
Cr	—	Сл.	—	—	—
V	—	Слб.	Ср.	Сл.	—
Ba	О. слн.	Н. ср.	—	—	—
Sr	О. слн.	Слн.	Слн.	О. слб.	Слн.

1 — обр. 921—82. Смесь гипса и ангидрита. Продольная трещина на шлаковом конусе Заварицкого. Температура 240°.

2 — обр. 921—149. Гипс. То же. Температура около 100°.

3 — обр. 921—94. Гипс. То же.

4 — обр. 921—128. Гипс и ангидрит. Кратер Левинсон-Лессинга. Температура выше 300°.

5 — обр. 920—46. Гипс. Билюкай. Температура 70°.

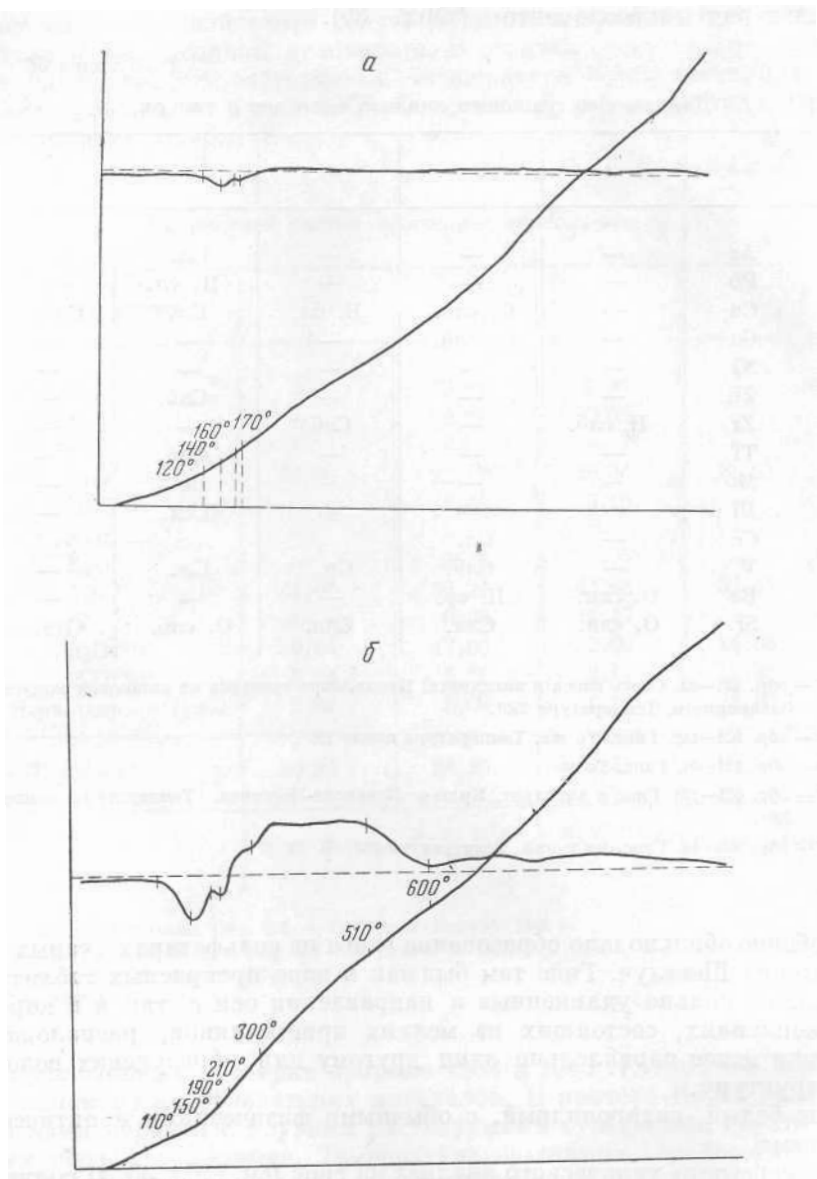
Особенно обильно шло образование гипса на сульфатах старых куполов вулкана Шевелуч. Гипс там был как в виде прекрасных таблитчатых кристаллов, сильно удлиненных в направлении оси *c*, так и в корочках или скоплениях, состоящих из мелких кристалликов, расположенных более или менее параллельно один другому или образующих волокнистую структуру.

Гипс белый, сахаровидный, с обычными физическими и оптическими свойствами.

При пересчете химического анализа на гипс (см. табл. 35, 4) получается некоторый избыток воды, который можно объяснить тем, что нерастворимый остаток в 28,6% состоял из опала (установлено под микроскопом), с которым и связана часть воды. На фиг. 34 даны термограммы двух образцов возгонов. Термограммы усложнены присутствующими в виде примеси другими сульфатами (см. табл. 35). Своим образованием гипс обязан разложению лавы сернистыми растворами; кальций для образования гипса заимствован из базальта и андезита при их разложении.

Ангидрит (CaSO₄). Ангидрид не менее распространен на вулканах, чем гипс, но в отличие от него встречается в более высокотемпературных fumarолах.

Впервые указания на нахождение ангидрита на Ключевском вулкане мы находим у А. Н. Заварицкого (1931). Изучая гипсовые корочки на изме-



Фиг. 34. Термограммы выцветов, содержащих гипс:
 а — чистый гипс; б — гипс с примесью других сульфатов

ненной породе в окрестностях Ключевского вулкана, он обнаружил под микроскопом среди гипса более рельефные призмочки с прямым погасанием и высокими цветами поляризации, которые он и признал за ангидрит ($N_g = 1,615$, $N_p = 1,570$).

Среди минералов возгонов вулкана Авачи А. Н. Заварицкий (1935,) также упоминает ангидрит, не описывая его более подробно. В шлифах пород, разложенных под действием фумарол, Заварицкий наблюдал

образования ангидрита в мелких, но обыкновенно хороших кристалликах, часто погруженных в тонкозернистую массу гипса.

На Ключевском вулкане ангидрит нами обнаружен на дне эксплозивного кратера Левинсон-Лессинга и в меньших количествах на шлаковом конусе кратера Заварицкого.

В первом случае он щеткой покрывал поверхность глыб на пути мощной газовой струи, с температурой около 500° , вырывающейся из раскаленной трещины на дне кратера. Достать возгон можно было только приспособлением с длинным стержнем. Возгон был кремового и светло-желтого цвета, мелкокристаллической сахаровидной текстуры; он с трудом растворялся в соляной кислоте.

Под микроскопом (фиг. 35) возгон чаще однороден и состоит из ангидрита в виде таблиц и удлинённых призм с хорошей спайностью, прямым погасанием, высоким светопреломлением и двупреломлением. $N_g = 1,610$, $N_p = 1,566$; $N_g - N_p = 0,044$. Вместе с ангидритом встречаются единичные таблички с косым погасанием, принадлежащие гипсу.

На шлаковом конусе кратера Заварицкого на продольной трещине в мелком агрегате разложенной породы встречены желвачки сахаровидного кремового минерала, не растворимого в воде.

Качественным анализом определено, что это сульфат кальция. Под микроскопом преобладал минерал в виде таблиц с прямым погасанием. $N_g = 1,610$, $N_p = 1,570$; $N_g - N_p = 0,040$, с ангидритом ассоциировался гипс.

На вулкане Швелуч на сольфатарах Кратерной вершины ангидрит, в отличие от гипса, встречается реже. На термальных площадках, как правило, на поверхности выкристаллизовывались растворимые сульфаты, а на глубине нескольких сантиметров, в горячем песке ($60-98^{\circ}$) встречались скопления желваков, состоящих из белой сахаровидной массы.

Под микроскопом в ней наряду с обычными кристаллами гипса, в большем или меньшем количестве встречаются таблички ангидрита с хорошей спайностью и прямым погасанием. По светопреломлению, которое у него значительно больше, и прямому погасанию он легко отличается от гипса.

По количеству воды (табл. 37), равной 10,98%, можно судить, что в образце только 50% гипса, остальное ангидрит.

Спектроскопически в возгоне дополнительно определены Mn, Ti, V, Ba, Al, Mg, Fe.

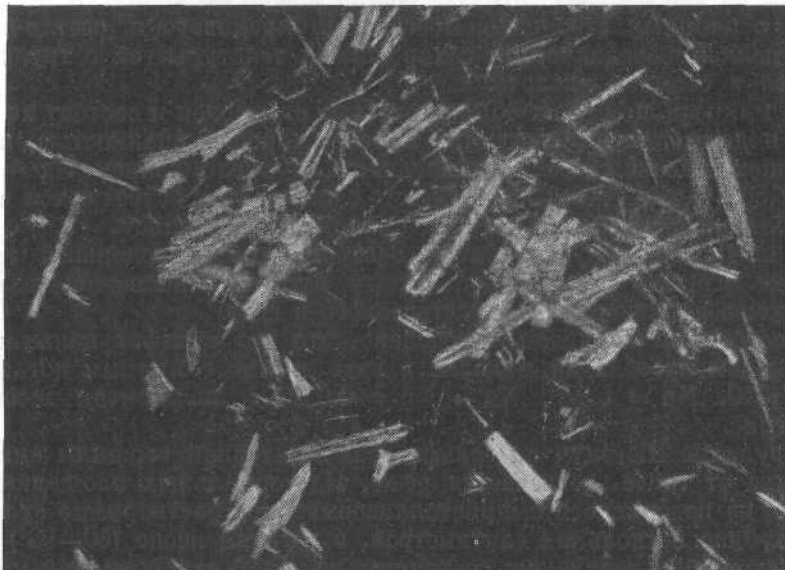
Таблица 37

Химический состав возгона с ангидритом

Компоненты	Вес, %	Мол. коллич.
CaO	34,92	634
SO ₃	36,87	460
H ₂ O ^{-110°}	5,08	—
H ₂ O ^{+110°}	5,90	610
Нераствор. остаток	17,16	—
Сумма:	99,93	

Аналитик С. И. Набоко

В выцветах сольфатор вулкана Шевелуч кальций для образования сульфата заимствован из лавы, в результате разложения ее газовыми и жидкими сернистыми растворами. Ангидрит в отличие от гипса образовывался в более высокотемпературных участках. Образование ангидрита на высокотемпературных фумаролах эксплозивных кратеров Ключевской сопки (температура фумарол выше 500°) могло происходить непосредственным осаждением из газового раствора.



Фиг. 35. Ангидрит
Фумаролы в кратере Левинсон-Лессинга. X 90

На Везувии ангидрит впервые был найден Скакки в глыбах, выброшенных при извержении 1822 г. и в порах шлаков небольших конусов, образовавшихся в 1855 г. вблизи главного конуса. Позже Скакки нашел его и в некоторых бомбах 1872 г. Ангидрит часто сопровождался гематитом, хлористым кальцием; в одной глыбе он ассоциировался с гематитом, слюдой, гипсом, апатитом, селлаитом, вагнеритом.

Лакруа (Lacroix, 1907) упоминает о выброшенных Везувием глыбах, в которых пустотки были выполнены мелкими пластинками биотита и ангидрита. Наиболее подробно ангидрит изучил Дзамбонини. Ангидрит был найден как в лавах современных извержений, так и в лавах доисторических извержений Монте — Соммы, где он ассоциировался со слюдой и гематитом. Большинство вулканологов склонны считать, что ангидрит Везувия и Монте — Соммы пневматолитового происхождения.

Бассанит ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Минерал, сходный с бассанитом, впервые был встречен нами на вулкане Шевелуч в январе 1948 г. в районе Осенней фумаролы. Он был обнаружен на нижней стороне поверхности глыбы, лежащей в сольфатарном поле. Под глыбой на песке, с температурой 105° (момент поворота глыбы) находился тонковолокнистый пушистый белый минерал. Удельный вес его 2,7. В воде минерал растворялся очень слабо, полностью — в соляной кислоте. Собрать его удалось немного.

При пересчете химического анализа (табл. 38) получаем состав возгонов $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Под микроскопом минерал обладает тонковолокнистой структурой. Погасание прямое. Светопреломление $N_g = 1,576$, $N_p = 1,561$; $N_g - N_p = 0,015$.

Описанный минерал отличается от гипса прямым погасанием и более высоким светопреломлением, а от ангидрита более низкими светопреломлением и двупреломлением.

Подобный минерал также был встречен в эксплозивном кратере Левинсон-Лессинга на поверхности глыбы, находящейся на пути газовой струи, с температурой около 500° .

Возгон частично растворялся в воде, полностью — в соляной кислоте.

Микроскопическое изучение показало, что преобладал таблитчатый и игольчатый минерал (фиг. 36) с хорошей спайностью и прямым погасанием. Светопреломление его: $N_g = 1,582$, $N_p = 1,555$; $N_g - N_p = 0,027$.

Таблица 38

Химический состав возгона с бассанитом, вес. %

Компоненты	1	2	3	4
MgO	—	1,0	—	—
CaO	40,50	31,70	33,42	33,75
Al ₂ O ₃	—	8,10	9,06	8,79
SO ₃	53,40	47,10	47,90	48,17
Cl	—	1,20	—	—
H ₂ O	6,10	10,90	9,51	9,29
Сумма:	100,00	100,00	99,89	100,00
Аналитики	С. И. Набоко	Л. А. Башарина		

1 — Швелуч. Осенняя сольфатара.

2 — кратер Левинсона-Лессинга.

3 — Везувий (Zambonini, 1935).

4 — То же.

Судя по химическому составу (табл. 38, 2), это сульфат кальция с меньшим количеством воды, чем в гипсе. Оптически отличается от гипса прямым погасанием и повышенными светопреломлением и двупреломлением. В возгоне определено 8% Al₂O₃. Растворимых сульфатов в образце нет. Избытка сернистого ангидрита после соединения с кальцием недостаточно для связывания алюминия в сульфат.

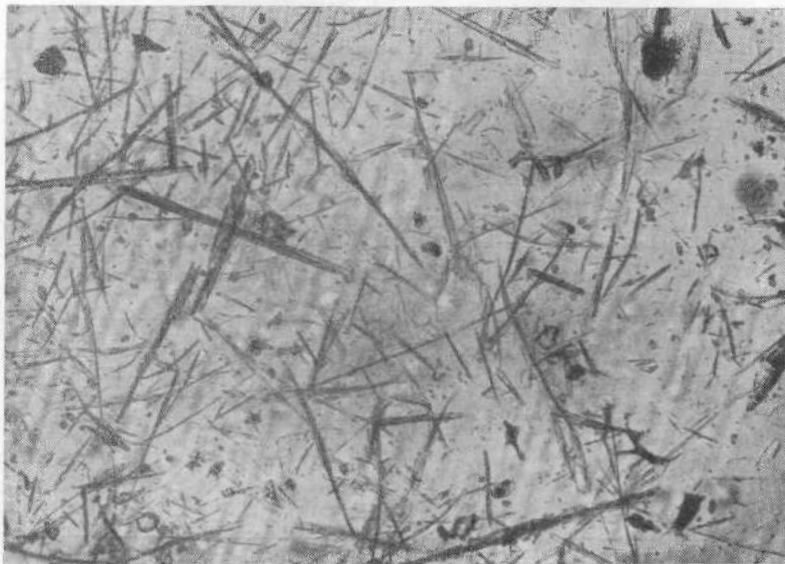
Интересно, что в возгонах бассанита с Везувия также присутствует около 9% Al₂O₃ и свыше 9% воды. Дзамбонини считает, что это смесь бассанита и гидрагиллита. Избыток воды по отношению к одной молекуле гидрагиллита и семи молекулам бассанита Дзамбонини объясняет загрязнением гипсом и гигроскопичностью образца.

Действительно, в атмосфере концентрированной серной кислоты возгон с Везувия потерял 1,24% H₂O, наш образец № 1 — 1%, № 821 — 128 — 1,55%. Возможно, что сходство составов нашего и везувийского бассанитов не случайно, и Al₂O₃ входит в состав минерала, тем более, что под микроскопом он кажется однородным.

Спектроскопически в бассаните с кратера Левинсона-Лессинга обнаружены медь, молибден, ванадий, хром, барий и стронций.

Содержание воды в искусственно полученных кристаллах полугидрата, по Вантгоффу, — 6,23%.

Парсонс, исследуя обезвоживание гипса, отмечает, что при 100—105° образец гипса под микроскопом представляет собой агрегат волокнистой структуры со светопреломлением $N = 1,5509$. В другом образце, обжигавшемся при 155—165°, все таблички гипса обезводились и стали волокнистыми.



Фиг. 36. Бассанит

Сольфатары на куполах Кратерной вершины Швелуча. X 90

Бассанит был открыт на Везувии. Среди глыб, выброшенных во время апрельского извержения Везувия (1906), изредка встречались обломки лейкотефритов, в пустотках которых находились белые, непрозрачные кристаллы до 1 см в длину. Форма их была обычной для кристаллов безводного гипса. Однако углубленное исследование их позволило Дзамбонини утверждать, что они возникли в результате преобразования гипса под влиянием высокой температуры в модификацию сернокислого кальция, отличную от ангидрита. Дзамбонини дал этому минералу название бассанит в знак признательности профессору Франческо Бассани.

Летом 1911 г. Дзамбонини нашел около некоторых fumarol ниже края кратера еще значительные количества такого же минерала белого цвета с восковым блеском, представленного лучистыми пучками. Иногда они были окрашены в бледно-зеленый цвет следами солей меди, иногда — в красноватый окислами железа. Описываемые минералы, по мнению Дзамбонини, очень похожи на гипс из fumarol Везувия, однако, при разделении в четырехбромистом ацетилене с толуолом было установлено, что в образце присутствуют минералы с удельным весом 2,73—2,74.

Автор полагает, что большая часть образца состоит из $\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Однако он признает, что это спорно, так как если учесть воду, утерянную при 108° и равную 1,81%, то отношение $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ будет 7 : 1 : 5.

Если отнять 3 молекулы воды, входящие в состав гидраргиллита, остается $7 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. состав отличный от $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы бассанита с Везувия под микроскопом представляют собой тончайшие, удлинённые иглы, с более низким двупреломлением, чем у ангидрита. Удлинение положительное. Удельный вес 2,69—2,76, значительно более низкий, чем у ангидрита. В воде минерал остается неизменным, при прокаливании переходит в ангидрит. В соляной кислоте растворяется полностью. При длительном пребывании на воздухе бассанит конденсирует атмосферную влагу. Водном кристалле, находившемся в течение двух лет на воздухе, оказалось 2,8% H_2O , которая в большей своей части выделяется в присутствии серной кислоты.

При нагреве до 250—260° пластинок гипса Дзамбонини получил кристаллы гексагонального, положительного сульфата кальция, уже описанного Лакруа. Полученный минерал оказался идентичным с бассанитом. Удельный вес минерала несколько выше, чем у бассанита (2,79—2,80). Вероятно, повышение удельного веса объясняется тем, что искусственно полученные кристаллы более компактные, чем агрегат мельчайших игл естественного бассанита.

Дзамбонини считает, что бассанит образовался в фумаролах из гипса в результате последующего повышения температуры, вызывавшей дегидратацию.

На вулкане Швелуч бассанит, вероятно, является первичным минералом, образовавшимся при температуре выше 100°.

Алуноген $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Алуноген — один из наиболее распространенных минералов возгонов и выцветов около фумарол и в сольфатарах вулканов. Уже в начале прошлого века было известно существование сернокислого алюминия среди продуктов фумарол Везувия: однако, по данным Монтичелли и Ковелли, в 1825 г. он еще [не был найден в изолированном виде и мог рассматриваться как химический, а не минералогический вид. Алуноген был найден и описан как вполне определенный минерал на Везувии Дзамбонини (Zambonini, 1935). Кристаллы его пластинчатые или игольчатые, ограниченные (100), (101), (101), в редких случаях в них проявлялась грань (001). Двупреломление малое, угол погасания 42°, угол оптических осей большой. Белые волокнистые скопления кристаллов алуногена обладают шелковистым блеском. Белые чешуйки — перламутровым. Выделения алуногена ассоциировались в сероводородных фумаролах с каолинитом, метавольфином, гипсом и серой.

Алуноген с камчатских вулканов впервые был описан А. Н. Заварицким (1935). В фумаролах на действующем конусе Авача среди образцов возгонов, собранных летом 1931 г., алуноген присутствовал всегда в преобладающих количествах. Он имел вид тонких пластинок, удлинённых по одному направлению, и шестиугольных табличек, с косым угасанием относительно удлинения. Угол погасания равнялся 42°. Углы шестиугольников, по Заварицкому, совпадают с теми, которые наблюдались Бекке в алуногене из Тенерифа и другими авторами (Дзамбонини и Скакки). С алуногеном ассоциировались галотрихит в смеси с пиккерингитом, сера, гипс, вольтаит, ангидрит, тенардит и сассолин. На сольфатарах и мофетах старых куполов вулкана Швелуч алуноген, по нашим наблюдениям, — один из наиболее распространенных минералов выцветов. Наиболее часто алуноген осаждался там, где порода, через которую просачивались газы, разложена и превращена в каолинит.

На куполе Каран летом 1947 г. в солнечную сухую погоду на поверхности термальных площадок, покрытых разложенными породами, наблюдались бугорки в виде розеток и грибков, образованные сульфатами снеж-

но-белого цвета. Температура глины на глубине 10 см была 92°, температура поверхности, на которой осаждался выцвет, 40°, температура воздуха в это время — 21°. Газ имел кислую реакцию и состоял из паров воды, углекислого газа и сероводорода. Минерал выцвета белого цвета, волокнистой структуры, мягкий в горячем состоянии, твердел на холоду. Он полностью растворялся в холодной воде и создавал при этом кислую реакцию. Большая часть воды из минерала выделялась до 110°—30,01%; остальная вода — при 126—130°—4,29%, 130—160°—1,31%, 160—200°—1,40%, 200—300°—6,24%. Состав выцвета с алуногеном представлен в табл. 39, 1.

Таблица 39

Химический состав выцветов с алуногеном, вес %

Компоненты	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	18,83	10,27	10,00	12,81
Fe ₂ O ₃	2,42	2,46	0,57	—
FeO	0,91	0,20	—	—
CaO	—	0,44	—	—
Na ₂ O	—	—	—	0,80
MgO	—	0,22	—	—
SO ₃	35,87	33,08	31,40	36,35
Cl	—	—	—	—
H ₂ O ^{-110°}	30,01	31,28	50,65	49,59
H ₂ O ^{+110°}	13,24	21,11	—	—
Нераствор. остаток	7,85	0,15	7,00	—
Сумма:	99,13	99,21	99,62	99,55
Анализик	Л. А. Вашарина	С. И. Набоко	Н. Н. Постникова	Н. И. Шарова

1 — обр. 918. Термальное поле на конусе Каран.

2 — обр. 1027-а. Кратер Левинсон-Лессинга.

3 — обр. Нижне-Кошелевские гидросольфатары.

4 — обр. У-3. Вулкан Заповедный. Обр. Т. И. Устиновой.

Спектроскопически в образце определены: Be, As, Cu, V.

Под микроскопом минерал бесцветный, прозрачный, волокнистой структуры, двусный, оптически положительный, удлинение волокон положительное, угол погасания относительно спайности равен 42°. Светопреломление: Ng = 1,485, Np = 1,470; Ng — Np = 0,015.

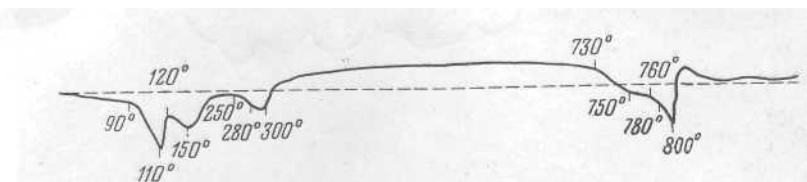
При пересчете химического анализа получаем отношения, близкие к формуле алуногена. Однако в нашем алуногене содержится некоторое количество железа.

На кривой нагревания (фиг. 37) зарегистрировано четыре эндотермических эффекта 90—110, 120—150, 250—300, 730—800°. На последнем участке минерал начинает разлагаться на Al₂O₃ и SO₃.

При перекристаллизации возгона алуногена получились перистые кристаллы (фиг. 38) с несколько большим светопреломлением и двупреломлением, чем в первоначальном минерале.

На Ключевском вулкане алуноген, как и большинство водных сульфатов, был встречен на дне взрывных кратеров прорыва 1938 и 1945 гг.

Он подробно описан Б. И. Пийпом (1956). Отлагался он в двух различных формах: в виде бахромистых оторочек, окружающих отдельные камушки и другие неровности почвы на термальных площадках (в кратере Крашенинникова), и в полых сплошных массах в виде корочек, скорлупок около самих fumarol. К алуногену в последнем случае примешивались калийно-натриевые квасцы. Характерной для них была ярко-желтая окраска, которая, по Пийпу, вызывалась присутствием в них политионовых кислот или их гигроскопических солей. Химическим же анализом нами обнаружено в таких образцах присутствие хлора, который, вероятно, в соединении с Fe, придавал возгону ярко-желтую окраску и гигроскопичность.



Фиг. 37. Термограмма выцветов с алуногеном. Образец с Кратерной вершины вулкана Шевелуч

Образец типа оборочек под микроскопом состоял из тонких моноклинных табличек, хорошо ограненных. Кроме граней (100), (010), (101) и (101), наблюдавшихся Бекке и Дзамбонини, Б. И. Пийп в ключевском алуногене определил еще грань (001), располагающуюся под углом около 80° к (100). Угол погасания равен 42° , угол оптических осей $+60^\circ$, светопреломление: $n_g = 1,482$, $n_p = 1,472$. К алуногену примешаны гипс, сера и другие минералы.

Алуноген из корочек под микроскопом имел волокнистую структуру. Угол погасания равен 42° . Светопреломление: $n_g = 1,479$. К алуногену примешивались калийно-натриевые квасцы и гипс.

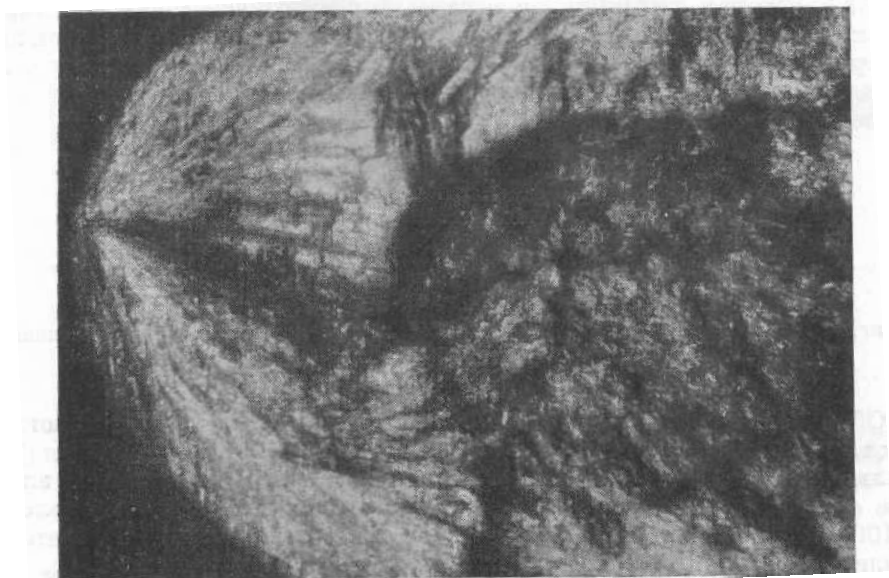
Сходные образования мы наблюдали год спустя в эксплозивном кратере Левинсон-Лессинга. На перемычке между двумя воронками на термальной площадке находились белые наросты алуногена в виде цветочков-розеток. Для химического анализа был взят мономинеральный образец (№ 1027-а) из коллекции Пийпа сбора 1945 г. Он был белого цвета со слабым голубоватым оттенком. После суточного стояния на воздухе минерал потерял 6,35% воды, после чего был проанализирован (см. табл. 39, 2).

Щелочные металлы не определялись, но, судя по спектральным анализам, натрия мало (слабые линии). Из результатов пересчета химического анализа обращает на себя внимание наличие свободной серной кислоты в количестве 2,7% и большой избыток воды, даже в том случае, если мы при пересчете принимаем, что алуноген содержит 18 молекул воды. Несмотря на то, что возгон под микроскопом состоит из моноклинных табличек одного минерала с оптическим свойством алуногена (угол угасания 42° , $n_g = 1,472$), в нем, также как и в алуногене с Карана, присутствует окисное железо в количестве 2,46%.

Спектроскопически Н. В. Лизуновым дополнительно определены мышьяк, медь, никель, стронций, галлий, хром, ванадий (табл. 40).

Выцветы из алуногена часто образуются на поверхности термальных площадок и в районе гидросольфатар, где в породах в приповерхностной зоне в результате окисления сернистых газов образуются сернокислые растворы. Химический состав (табл. 39, 3) и оптические свойства близки к вышеописанным.

Из сопоставления химических анализов алуногенов обращает на себя внимание то, что во всех образцах присутствует окись железа даже в том случае, когда под микроскопом устанавливается мономинеральность. При пересчете химического состава на минералы в алуногене конуса Каран 8,5% (молекулярных) сульфата железа, в алуногене с кратера



Фиг. 38. Перекристаллизованный алуноген. X46

Левинсон-Лессинга 10,2%. В опубликованных в литературе анализах алуногена, как правило, также указывается окись железа. Вероятно, железо изоморфно замещает алюминий, и не исключена возможность, что в природе имеется изоморфный ряд сульфатов Al и Fe³⁺. Алуноген, в котором часть Al₂O₃ замещена Fe₂O₃, мы предлагаем называть ферроалуногеном.

При пересчете химического анализа на молекулу алуногена всегда получается избыток SO₃ и H₂O. Вероятно, в возгоне присутствует неко-

Таблица 40

Результаты спектрального анализа алуногенов

Компоненты	1	2
Be	Сл.	—
As	Сл.	Сл.
Cu	Сл.	О. сл.
Cr	Ср.	Сл.
V	Ср.	О. сл.
Ni	—	Сл.
Sr	—	Сл.
Ga	—	Сл.

1 — обр. 918. Термальное поле на конусе Каран.

2—обр. 1027-а. Кратер Левинсон-Лессинга.

торое количество свободной серной кислоты, а избыточное содержание H_2O по отношению к серной кислоте объясняется повышенной гигроскопичностью образца за счет ее присутствия. Характерными микроэлементами для алуногенов являются: Cu, Cr, V, которые определяются во всех образцах и менее характерными Be, Ni, Sr, Ga. Из сопоставления термограмм алуногена (см. фиг. 37) можно считать, что характерными для них эндотермическими реакциями являются реакции, начинающиеся при 90° и кончающиеся при 280° , с тремя термическими эффектами, при 100° , 150° , 280° и соответствующие растворению алуногена в своей собственной кристаллизационной воде и дальнейшим выкипанием раствора. Высокотемпературная реакция начинается при 710° — 800° с максимумом при 800° и соответствует диссоциации $Al_2(SO_4)_3$

Двойной характер этого эндотермического эффекта в некоторых образцах обязан диссоциации присутствующего в алуногене $Fe_2(SO_4)_3$, температура разложения которого ниже, чем у $Al_2(SO_4)_3$.

Рентгенограммы трех образцов алуногена (табл. 41) не совсем сходны между собой, может быть, вследствие некоторой дегидратации их в связи с хранением. Подчеркнутые линии, встречающиеся во всех рентгенограм-

Таблица 41

Рентгеновское исследование алуногена

№ линий	1		2		3	
	i	d_α	i	d_α	i	d_α
1	8	7,08				
2	7	5,49				
3	3	5,02	8	5,04	—	—
4	—	—	—	4,81	5	4,87
5	2	4,77	—	—	5	4,73
6	4	4,50	10	4,54	—	—
7	—	—	—	—	10	4,43
8	9	4,30	—	4,31	—	—
9	9	4,08	2	4,11	2	4,19
19	—	—	5	3,95	5	3,95
11	8	3,71	6	3,72	—	—
12	—	—	—	—	6	3,62
13	—	—	9	3,50	6	3,44
14	3	3,38	3	3,37	7	3,35
15	10	3,29	2	3,19	—	—
16	5	3,05	7	3,04	3	3,08
17	5	2,97	—	—	—	—
18	5	2,89	5	2,89	2	2,90
19	1	2,51	3	2,57	—	—
20	—	—	4	2,52	6	2,50
21	—	—	1	2,47	—	—
22	1	2,41	1	2,40	5	2,45
23	5	2,36	—	—	3	2,33
24	2	2,29	4	2,29	3	2,26
25	4	2,25	1	2,20	3	2,18
26	5	2,14	—	—	—	—

Таблица 41 (окончание)

№ линий	1		2		3	
	\dot{i}	d_{α}	\dot{i}	d_{α}	\dot{i}	d_{α}
27	4	2,07	—	—	2	2,10
28	4	2,05	—	—	—	—
29	4	2,02	3	2,03	4	2,01
30	4	1,995	1	1,970	5	1,976
31	7	1,943	—	—	3	1,917
32	3 дв.	1,897	8	1,883	2	1,880
33	2	1,832	6	1,848	4	1,843
34	—	—	4	1,795	1	1,792
35	—	—	—	—	1	1,754
36	6	1,716	1	1,727	2	1,729
37	—	—	—	—	3	1,701
38	1	1,709	6	1,677	4	1,686
39	6	1,643	2	1,649	4	1,651
40	4	1,629	—	—	2	1,625
41	5	1,603	—	—	—	—
42	3	1,560	2	1,578	2	1,588
43	—	—	1	1,557	1	1,545
44	2	1,514	2	1,527	2	1,525
45	5	1,494	—	—	1	1,507
46	—	—	—	—	3	1,468
47	4	1,449	—	—	1	1,426
48	3	1,430	—	—	—	—
49	1	1,400	—	—	1	1,400
50	5	1,367	2	1,380	3	1,372
51	4	1,328	2	1,342	1	1,337
52	4	1,312	2	1,319	3	1,295

2 — обр. 918. Термальное поле на

3 — обр. 1027-а. Кратер Левинсон

мах, вероятно, являются наиболее характерными для этого минерала.

Алуноген выцветов, как и многие другие сульфаты, образуется путем разложения лавы парами воды с сернистыми газами или образующимися в результате их конденсации сернокислыми растворами. Чаше он образуется при повышенной кислотности растворов ($\text{pH} < 3$) или же в тех случаях, когда породы уже превращены в каолинит. Алюминий для образования алуногена заимствован из породы.

Галотрихит-пиккерингит $(\text{FeAl}_2\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $(\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O})$.

Среди камчатских возгонов из группы сульфатов, наравне с алуногеном, большим распространением пользуется волокнистый минерал, судя по химическим и оптическим свойствам представляющий собой смесь галотрихита и пиккерингита. Эти два минерала имеют близкие физические свойства, отличаясь очень незначительно светопреломлением и двупреломлением, а потому решить вопрос, имеет ли здесь место изоморфная смесь галотрихита и пиккерингита или их механическая смесь, трудно. Большим распространением пользуются возгоны и выцветы с значитель-

ным преобладанием железистой молекулы над магниальной. С другой стороны, в выцветах на андезите вулкана Шевелуч встречен чистый галотрихит (в возгоне нет Mg^{2+}), а в возгонах на базальте Ключевской сопки чистый пиккерингит (в возгоне нет Fe^{2+}).

На вулкане Шевелуч галотрихит был встречен нами около Осенней fumarола на кратерной вершине. Он выкристаллизовывался на термальных площадках сольфатарного поля. Температура газа была 92° . Галотрихит был найден в сплошных корочках толщиной 1—1,5 см, а также в виде отдельных наростов. Минерал белого цвета, волокнистой структуры, обладает шелковистым блеском. Длина волокон не превышает 2—3 мм. Выцвет собирался в горячем состоянии. Он был мягким и казался как глина. После остывания выцвет приобретал твердость и становился шелковистым, а при долгом стоянии на воздухе делался более хрупким. Он имел кислый вяжущий вкус, хорошо растворялся в холодной воде. При нагревании в трубке интенсивно выделял воду и растворялся в ней. Реакция раствора кислая. Удельный вес галотрихита, определенный в смеси бромформа с ксилолом, равен 1,88. Под микроскопом минерал имеет волокнистую и лучистую структуру (фиг. 39). Угол погасания относительно длинной оси волокон равен 30° ; $2V$ отрицательный, малый; светопреломление: $Ng = 1,490$, $Np = 1,481$; $Ng - Np = 0,009$. В таблице 42 приведен состав возгонов с галотрихитом.

Таблица 42

Химический состав возгонов с галотрихитом, вес %

Компоненты	1	2	3	4	5
Al_2O_3	10,25	7,00	7,40	9,40	18,00
Fe_2O_3	1,62	Нет	Нет	Нет	—
FeO	6,16	6,80	7,10	5,30	—
CaO	Сл.	2,30	0,70	0,70	—
MgO	Нет	0,10	0,60	0,70	5,00
Na_2O	Нет	Нет	2,70	3,50	0,30
K_2O	Нет	Нет	0,90	0,60	—
SO_3	36,79	38,20	39,50	40,70	39,06
H_2O	45,18	45,60	41,10	39,10	35,60
Сумма:	100,00*	100,00*	100,00*	100,00*	97,96
Аналитик	С. И. Набоко	Н. Н. Постникова	А. И. Покровская	А. И. Покровская	Н. Н. Постникова

* Из анализов исключен нерастворимый остаток, представляющий собой частички лавы; они пересчитаны на 100.

1 — обр. 950—5. Осенняя сольфатара. Кратерная вершина вулкана Шевелуч.

2 — обр. 950—3. То же.

3 — » 965-7. »

4 — » 702. »

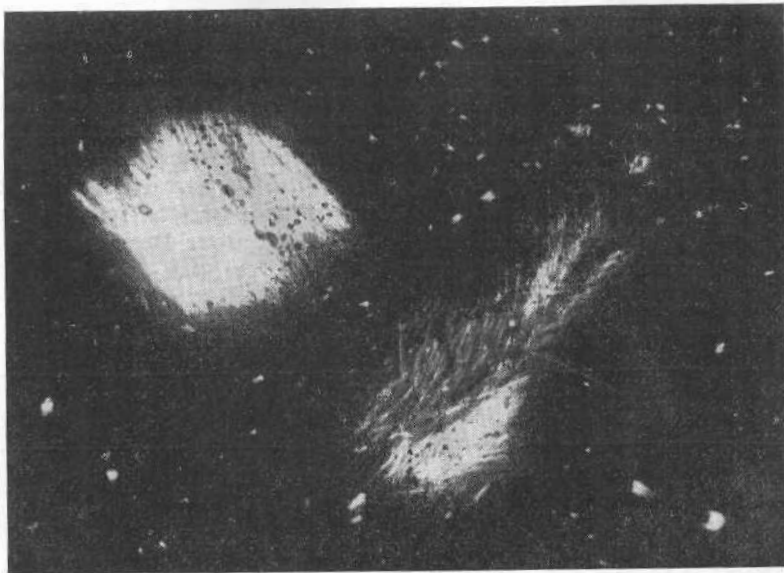
5 — » 921—83. Кратер Левинсон-Лессинга. Ключевский вулкан.

При пересчете химических анализов обнаруживаем избыток H_2O и SO_3 , несмотря на то, что образцы анализировались после годовичного хранения.

В образцах спектроскопически определены Cu, Ni, Ti, V, Sr. Спектрограммы снимались для плотного остатка растворимой в воде части. В воз-

гонах 965—7 и 702 наряду с железом и алюминием определены небольшие количества магния, а также щелочных металлов.

Микроскопическое изучение показывает, что в этих образцах преобладает тонковолокнистый, прозрачный минерал с косым погасанием (34°), низким светопреломлением и двупреломлением: $N_g = 1,476$, $N_p = 1,468$; $N_g - N_p = 0,008$. Одновременно, но более редко встречаются также слабо двупреломляющие зерна с низким светопреломлением, судя по химическому анализу — мирабилита. Магний, вероятно, входит в галотрихит, и если это так, то тогда по расчетам галотрихит содержит около 20% пиккерингитовой молекулы.



Фиг. 39. Галотрихит.
Сольфатара на куполах Кратерной вершины вулкана Швелуч. X46

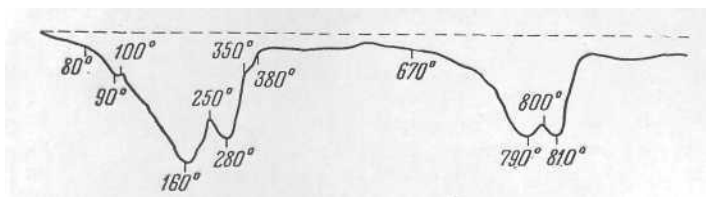
Чистый пиккерингит был встречен однажды в возгонах кратера Козей Ключевского вулкана. Этот возгон имел белый цвет, был волокнистым, полностью растворялся в воде, давая раствор кислого вкуса. При микроскопическом просмотре в возгоне присутствовал эпсомит и пиккерингит — тонковолокнистый минерал с косым погасанием и светопреломлением: $N_g = 1,483$, малым двупреломлением. Судя по приведенным данным и химическому анализу (табл. 42,5), пиккерингит не содержит галотрихитовой молекулы.

На фиг. 40 приведена термограмма галотрихита. Кроме того, Е. П. Вальшихиной получены кривая нагревания и одновременно кривая потери веса. На этой второй кривой большой эндотермический эффект $60-225^\circ\text{C}$, по-видимому, вызван плавлением галотрихита в собственной кристаллизационной воде и дальнейшим выкипанием раствора. Согласно кривой изменения веса, при этом теряется около 25% воды, что составляет не всю воду нашего образца (на 60% галотрихита должно быть около 29% H_2O). Если учесть, что в течение этого эффекта выделилась вода, в частности связанная с сульфатом натрия и железа (главные среди примесей), становится ясным, что вода галотрихита выделяется не в один прием. По-видимому, образуется моногидрат, начинающий терять воду при 225° . Усложнение второго прогиба при 250° , возможно, связывается инверсией Na_2SO_4 .

Эндотермический эффект при 320—340°, вероятно, обусловлен обезвоживанием моногидрата железа. Нельзя упускать из вида, что трактовка последних двух эндотермических эффектов довольно произвольная. При получении новых фактических материалов она, возможно, станет существенно иной.

Считая в нашем образце 64% галотрихита, мы должны на кривой изменения веса, в результате полного разложения этого сульфата, а также и сульфата железа, получить потерю веса приблизительно в 28%. В действительности она несколько выше 30%, что связано с завышенным содержанием в образце SO_3 .

Природа эндотермической реакции 650—820° не вызывает сомнений. Это диссоциация, вначале по преимуществу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а затем $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, поскольку температура разложения последнего выше. С этим связан



Фиг. 40. Термограмма выцветов с галотрихитом. Образец с Кратерной вершины вулкана Швелуч

и двойной характер рассматриваемого эндотермического эффекта. Естественно, что окисление закисного железа закончилось при более низких температурах, так как нагревание осуществлялось на воздухе (данные Е. П. Вальяшихиной).

Удаление воды из галотрихита влияло на его оптические свойства. После стояния в эксикаторе и потери 12,7% воды минерал остался волокнистым, но стал менее прозрачным, и у него увеличилось светопреломление ($N_g = 1,486$). После удаления при 110° 32,0% воды минерал продолжал оставаться волокнистым, но стал непрозрачным, светопреломление у него сильно возросло. Он стал с трудом растворяться в воде.

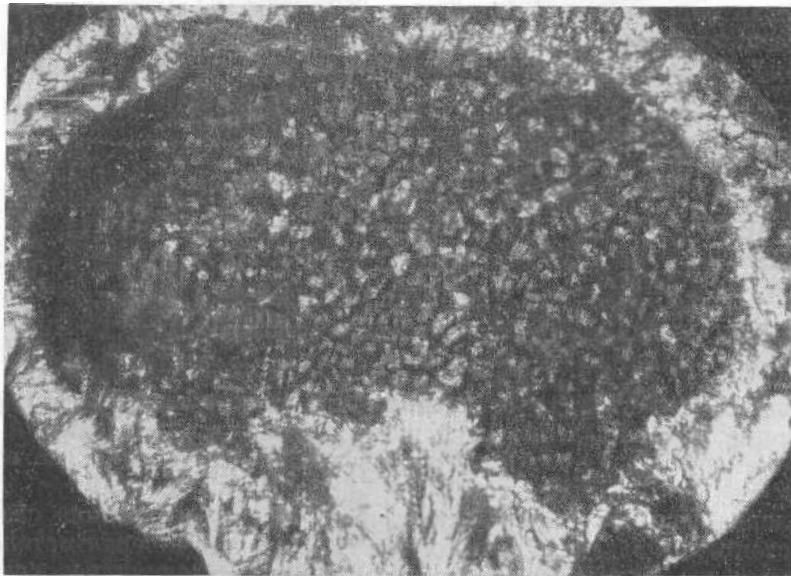
Нами была произведена перекристаллизация минерала, для чего возгон растворялся, отфильтровывался и раствор наносился в виде капли на предметное стекло.

Из раствора низкой концентрации, по периферии капли (фиг. 41), т. е. от окружности внутрь, росли перистые кристаллы, образуя кольцо. Внутри кольца оставалось чистое стекло. По мере увеличения концентрации раствора ширина кольца увеличивалась, пока вся площадь бывшей капли не наполнилась кристаллами. Во всех случаях кристаллы росли от периферии к центру и при своем росте угоняли в середину капли все механические примеси. Искусственные кристаллы отличались от естественных своей формой: вместо тонковолокнистых они были перистые. Светопреломление у них было ниже, чем у галотрихита из выцвета, однако двупреломление оказывалось выше. При стоянии на воздухе перекристаллизованный минерал бурел.

Выцветы, подобные нашим, были описаны А. Н. Заварицким среди минералов, собранных на Авачинском вулкане. Он описал как преобладающую составную часть выцветов тонковолокнистый минерал в иглах и волосках, иногда изогнутых, косо погасающих. На основании светопреломления и сопоставления химических анализов А. Н. Заварицкий установил принадлежность этого минерала к изоморфному ряду галотрихит — пиккерингит.

Аналогичные образования описал Б. И. Пийп (1937) в районе Узонских горячих ключей. По его мнению, гигроскопические выцветы, найденные в районе ключей и состоящие из сульфатов железа, глинозема, щелочей и щелочных земель, тоже представляют собой изоморфные смеси галотрихита и пиккерингита, к которым примешан алуноген.

Исходя из химических и оптических данных и близости ионных радиусов двухвалентного железа и магния, можно думать, что действительно имеется изоморфный ряд минералов, оканчивающихся, с одной стороны, галотрихитом и, с другой — пиккерингитом. Вертушков (1941)



Фиг. 41. Галотрихит, выкристаллизовавшийся из капли водной вытяжки возгона. X 10

среди минералов, возникших в результате колчеданных пожаров на Белореченском руднике, определил пиккерингит с 25% галотрихита и назвал его ферропиккерингитом. Минерал, встреченный нами на вулкане Шевелуч,— галотрихит с 20% пиккерингита — можно назвать магнезиогалотрихитом. Существование промежуточных членов этого ряда и вообще изоморфизма $\text{FeOAl}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ — $\text{MgOAl}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ необходимо доказать экспериментальными работами.

Мендоцит и калинит; натриевые и калиевые квасцы $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. На Кратерной вершине вулкана Шевелуч в центральном поле сольфатар, имеющих более высокую температуру (до 140°) с участков слабо разложенной лавы сняты бугорки белого мягкого возгона. В его составе, в отличие от большинства выцветов, находившихся на термальных площадках разложенной лавы, определено значительное содержание щелочных металлов. Один из анализов, выполненных по прошествии длительного времени после взятия образцов, показал следующие результаты (%): Al_2O_3 — 8,65; Fe_2O_3 — 3,88; FeO — 1,51; MgO — 4,02; Na_2O — 6,25; K_2O — 2,50; SO_3 — 38,92; H_2O — 35,22; сумма — 100,95.

При пересчете приведенного химического анализа с учетом оптических свойств на минералы алуноген, эпсомит, натриевые и калиевые квасцы,

обнаружился большой недостаток SO_3 и воды. В этом же образце значительно раньше, лишь спустя несколько дней после взятия пробы, мы определили суммарную воду, (45,1%), как раз достаточную для образования квасцов.

Микроскопический просмотр образца показал, что в нем преобладает тонковолокнистый минерал с более низким светопреломлением ($N_g = 1,458$), более высоким двупреломлением ($N_g - N_p = 0,025$) и с меньшим углом погасания, чем у сходных с ним галотрихита, пиккерингита и алуногена, изученных нами в других выцветах. Меньше было зерен и кубиков изотропного минерала, совершенно прозрачного, без спайности, с $N = 1,460$.

Волокнистые анизотропные моноклинные разности квасцов называются мендоцитом и калинитом в отличие от изотропных кубических разностей, носящих название натриевых и калиевых квасцов. Судя по волокнистой структуре и двупреломлению минерал из описываемого выцвета близок к искусственному мендоциту. Изотропные разности, относящиеся собственно к квасцам, встречаются редко. Обычно же, независимо от оптических свойств, исходя лишь из химического состава минералов, их называют натриевыми и калиевыми квасцами.

На Ключевском вулкане в эксплозивном кратере Левинсон-Лессинга прорыва 1945 г. Б. И. Пийп установил в белых, сухих и плотных корочках присутствие вместе с алуногеном квасцов. Квасцы, по Пийпу, анизотропные, волокнистой структуры, отличались от алуногена углом погасания, равным 30° , двупреломлением, равным $0,025-0,030$ и светопреломлением $N_g = 1,457-1,462$. Судя по анизотропности, это тоже мендоцит. В кратере Крашенинникова и в районе внешней бокки кратера Заварицкого квасцы вместе с другими сульфатами образовали хрупкие и пористые наросты, натеки и сталактитообразные агрегаты. Под микроскопом вещество представлялось аморфным, сильно загрязненным субмикроскопическими включениями. Светопреломление массы было около 1,500. После перекристаллизации Пийп получил опаловидные кристаллические агрегаты, оптические свойства которых указывали на принадлежность их к калиево-натриевым квасцам. В табл. 43 приведен анализ аналогичного образца и пересчет его на минералы.

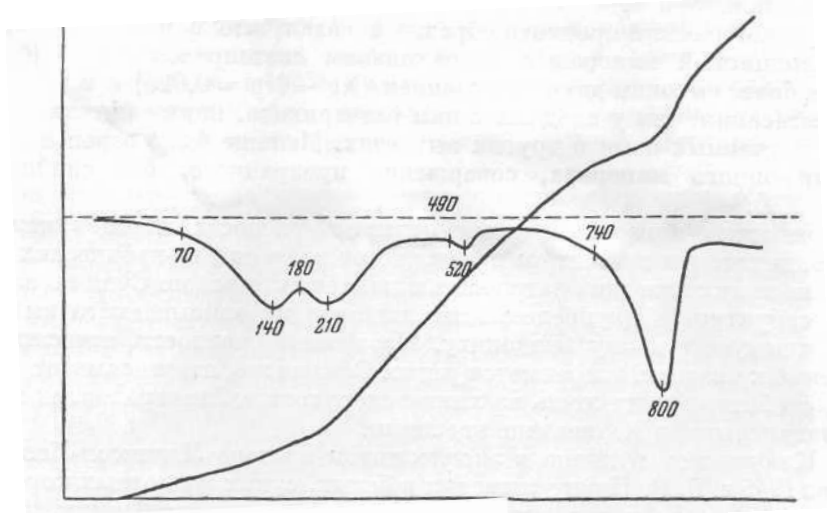
Таблица 43

Химический состав возгона, содержащего квасцы

Компоненты	Вес, %	Мол. колич.	Пересчет на минералы				Сульфаты Fe, Al	Недостаток H_2O
			Na-квасцы	K-квасцы	Гипс	Эпсомит		
Al_2O_3	10,69	105	84	12	—	—	9	—
Fe_2O_3	3,75	23	—	—	—	—	23	—
FeO	Нет	—	—	—	—	—	—	—
CaO	2,62	46	—	—	46	—	—	—
MgO	2,28	57	—	—	—	57	—	—
Na_2O	5,18	84	84	—	—	—	—	—
K_2O	1,10	12	—	12	—	—	—	—
SO_3	39,94	500	336	48	46	57	13	—
H_2O	33,21	1850	1848	264	92	399	—	753
Сумма:	98,77	2677	2352	336	184	513	36	753

Аналитик Н. Н. Шаврова.

При пересчете химического состава на минералы с учетом оптических определений получаем следующий состав возгона (%): натровые квасцы — 70%, калиевые квасцы — 10%, гипс — 5%, эпсомит — 15%.



Фиг. 42. Термограмма образца выщета, содержащего квасцы

На фиг. 42 представлена термограмма этого образца выщета, содержащего квасцы, а в табл. 44 данные рентгеновского изучения этого же образца. И рентгенограмма и термограмма усложнены присутствующими примесями других минералов.

Таблица 44
Данные рентгеновского изучения образца, содержащего квасцы

№ линий	\dot{i}	d_{α}	№ линий	\dot{i}	d_{α}
1	3	4,28	19	2	1,527
2	3	3,85	20	4	1,495
3	10	3,49	21	4	1,427
4	4	3,13	22	3	1,400
5	2	3,03	23	1	1,374
6	8	2,85	24	4	1,324
7	1	2,48	25	1	1,298
8	7	2,35	26	7	1,278
9	7	2,21	27	1	1,240
10	3	2,09	28	6	1,218
11	1	1,998	29	2	1,202
12	1	1,937	30	7	1,166
13	7	1,875	31	2	1,150
14	1	1,830	32	8	1,107
15	6	1,754	33	4	1,081
16	7	1,653	34	7	1,042
17	2	1,598	35	4	1,032
18	4	1,571			

Калиевые и натриевые квасцы — вообще довольно распространенные минералы на вулканах. Монтичелли и Ковелли упоминают о пористых жалиевых квасцах, встречающихся почти всегда в смеси с другими минералами на соляных кромках около сернокислых фумарол на Везувии.

Близ кратеров 1850 г. Скакки нашел и изучил конкреции, которые в основном состояли из квасцов с грубой волокнистой структурой и редких октаэдрических кристаллов этого же минерала. Спустя некоторое время Скакки, описывая извержение 1855 г., исследовал несколько корочек возгонов белого цвета, легко растворяющихся в воде, состоящих из квасцов и алуногена, но с недостаточным для этих минералов количеством воды.

Козария определил химический состав некоторых соляных масс белого цвета, собранных на фумаролах Везувия после извержения 1906 г. В них содержалось (в %): Al_2O_3 — 12,77; K_2O — 8,23; Na_2O — 2,57; SO_3 — 34,53; H_2O (по разности) 41,90. Пересчет химического анализа, произведенный им на соли, показал (%): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — 34,74, K_2SO_4 — 15,24, Na_2SO_4 — 5,88, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — 3,42, H_2O — 40,72. Отсюда последовал вывод, что подвергнутый анализу возгон с Везувия является новым минеральным видом. Дзамбонини отстаивает точку зрения, что это квасцы с примесью алуногена и сернокислых щелочей.

То, что соль полностью растворяется в воде, указывает, по Дзамбонини, на невероятность предположения, будто это основная соль.

Присутствие квасцов на Везувии с несомненностью было доказано Дзамбонини. В 1908 г. он собрал около фумарол образцы возгонов, в которых вместе с серой, гипсом, алуногеном, вольтаитом и метавольтином были мелкие белые скопления кристаллов, физические свойства которых (изотропность) и удельный вес, равный 1,748, так же как и химический состав их, дали право автору утверждать, что это калиевые квасцы. Общее содержание воды, равное 45,42%, вполне соответствовало минералогической формуле (Zambonini, 1935).

Калийно-натриевые квасцы образуются как продукт реакции кислых сернокислых растворов с отвердевшей лавой. Составляющие их элементы из породы переходят в раствор; потом, в связи с повышением концентрации раствора, вызванного потерей растворителя (вода испаряется), на поверхности термальных площадок выкристаллизуются выцветы сульфатов. Количественные соотношения натриевых и калиевых квасцов в выцветах находятся в зависимости от состава лавы. В выцветах на лавах, богатых натрием, в смеси квасцов преобладает натриевая молекула. В исследованном образце, например, отношение натриевых квасцов к калиевым равняется 7:1. На Везувии в возгонах на лавах, богатых калием, преобладают калиевые квасцы (Na_2SO_4 : $\text{K}_3\text{SO}_4=1:3$).

Мелантерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Еще Фербер в 1773 г. писал, что в кратере Везувия встречается зеленый купорос, который на воздухе разжижался, принимая желтовато-бурую окраску и консистенцию растительного масла. Монтичелли и Ковелли упоминают о зеленом сернокислом железе, смешанном с мелким песком, покрывающим места выходов некоторых фумарол в лавах 1882 г. Однако Дзамбонини считает, что до сих пор мелантерит не был найден в виде ясно выраженного минерала.

Нами мелантерит был обнаружен 5 октября 1946 г. на склоне Кратерной вершины вулкана Шевелуч в виде сплошной корочки на термальном песчаном участке, окружающем выступающую глыбу. Температура в этом месте на глубине 20 см была 92°. Поверхность, на которой отлагается минерал, имела температуру в 60°. Собранный минерал в горячем состоянии был мягким и мазался, как глина. На холоду он оставался эластичным.

Текстура его волокнистая, длина волокон 2—3 мм. Цвет минерала во влажном состоянии был светло-зеленым, на воздухе зеленый оттенок постепенно светлел. Вкус минерала кислый с металлическим привкусом, вязущий. Минерал хорошо и полностью растворяется в холодной воде. При нагревании он энергично выделяет воду и растворяется в ней. Реакция раствора кислая. Удельный вес, определенный сравнением со смесью из бромформа и ксилола, оказался равным 1,86. Сразу же после взятия пробы было определено количество воды и закиси железа. Вода выделившаяся за сутки при стоянии образца в эксикаторе, составляла 8,1%, при высушивании при 110°—27,60, выше 110°—17,70; FeO — 27,00 (аналитик Л. А. Башарина). Проба хранилась в фарфоровой пробирке, закрытой пробкой, залитой парафином. Спустя год анализ был повторен и дал следующие результаты (%): H₂O_{эксик.} — 1,14; H₂O^{-110°} — 27,58; H₂O^{+110°} — 16,28; FeO — 25,33. Сравнивая оба анализа, мы видим, что изменилось количество воды, теряющейся в эксикаторе.

Предварительно было проверено изменение оптических свойств в связи с потерей этой воды. Выяснилось, что минерал не изменил оптических свойств и, в частности, светопреломления. После удаления воды нагреванием при 110° минерал стал непрозрачным, изотропным, сильно увеличилось светопреломление, минерал стал с трудом растворяться в воде.

Химический состав образцов мелантерита с вулканов Шевелуч и Менделеева (остров Кунашир) представлен в табл. 45.

Таблица 45

Химический состав мелантерита, вес %

Компоненты	1	2
FeO	25,33	25,45
SO ₃	30,39	30,26
H ₂ O	44,86	44,29
Сумма:	100,58	100,00
Аналитик	Л. А. Башарина	В. Г. Сильниченко

1 — с вулкана Шевелуч.

2 — с вулкана Менделеева.

При пересчете химического состава получаем формулу мелантерита, близкую к теоретической.

Дополнительно в мелантерите с вулкана Шевелуч спектроскопически определены Cu, Sn, Cr, V, Na, Sr, Mn, Ni. Спектральному анализу подвергался плотный остаток растворимой в воде части.

Микроскопическое изучение показывает, что минерал имеет тонковолокнистую структуру, прозрачный; спайность хорошая; Ng = 1,481, двупреломление большое.

Мелантерит с вулкана Менделеева, образующийся на поверхности породы, обогащенной мельниковитом и пиритом имеет голубовато-зеленый цвет; представлен изометрическими и коротко-призматическими кристалликами. Под микроскопом в проходящем свете он бесцветный, двусный, положительный. Светопреломление: Ng = 1,485, Np = 1,471; Ng — Np = 0,014.

Химическая характеристика этого образца дана в табл. 45. Рентгеновское исследование показывает, что рентгенограмма мелантерита сходна с данными для искусственно полученной соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Рентгеновские данные приведены в табл. 46.

Таблица 46

Данные рентгеновского исследования мелантерита

№ линии	1		2		№ линии	1		2	
	i	d_{α}	i	d_{α}		i	d_{α}	i	d_{α}
1	7	5,43	13	5,5	14	8	1,973	8	1,96
2	10	4,91	100	4,90	15	8	1,875	8	1,87
3	3	4,57	8	4,55	16	5	1,705	6	1,70
4	3	4,07	8	4,02	17	2	1,633	5	1,63
5	9	3,80	64	3,78	18	3	1,567	3	1,56
6	5	3,23	20	3,23	19	3	1,538	3	1,53
7	Эш	3,18	6	3,09	20	4	1,512	3	1,50
		2,93	3	2,92	21	3	1,383		
8	9	2,74	11	2,75	22	3	1,353		
9	9	2,65	16	2,63	23	3	1,257		
10	3	2,46	3	2,50	24	4	1,219		
11	3	2,32	10	2,31	25	3	1,176		
12	2	2,09	2	2,11	26	2	1,124		
13	8	2,02	8	2,01	27	4	1,096		

Fe — излучение; $2R = 57,9$; $d = 0,6$.

1 — образец с вулкана Менделеева.

2 — искусственный мелантерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Дифференциальная кривая и синхронная ей кривая изменения веса при нагревании (фиг. 43) мелантерита с вулкана Головнина (остров Кунашир) очень сходны с кривыми для образца мелантерита, приведенного в работе А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной (1955). Трехчленный эндотермический прогиб на кривой для нашего образца соответствует интервалу $50-210^\circ$. Потеря веса к моменту завершения второй эндотермической реакции (260°) равняется 39,83%, т. е. мелантерит теряет в интервале $105-260^\circ$ шесть молекул воды. К окончанию третьей эндотермической реакции (350°) теряется 4,75 % веса — количество, близкое к одной молекуле (обезвоживание моногидрата). Общая потеря воды к окончанию эндотермического эффекта, равная 44,58%, близка к количеству воды в нашем образце (44,29). Экзотермические подъемы кривой в интервале $400-550^\circ$ вызваны окислением железа. Потеря веса, соответствующая последнему эндотермическому эффекту ($650-800^\circ$), составляет 30,42% и близка к содержанию в образце SO_3 (30,26%). Общая потеря веса 75,00%.

Эпсомит ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Эпсомит встречается в возгоне из кратера Козей (Ключевская сопка) и с агломератового потока Суелич (вулкан Швелуч). В возгоне из кратера Козей он находится вместе с пиккерингитом. Возгон был белоснежный, хорошо растворялся в воде. Под микроскопом среди волокнистого пиккерингита эпсомит выделялся изотермически-ми зернами, с более высоким двупреломлением. Минерал двусный, опти-

чески отрицательный, $N_m = 1,456$. Судя по химическому анализу (табл. 47), возгон в основном состоит из эпсомита.

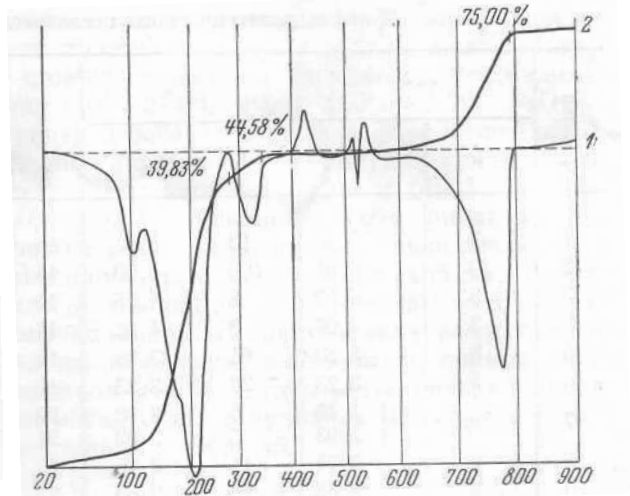
При пересчете химического состава на пиккерингит и эпсомит получается большой недостаток воды. Спектроскопически в возгоне дополнительно определены Cu, Co, Ni, Pb, V, Cr, Zr, Ga, Ba, Sr.

Таблица 47

Химический состав возгона, содержащего эпсомит. Кратер Козей

Компоненты	Вес. %	Мол. коллич.
Al_2O_3	8,88	87
Fe_2O_3	0,28	2
MnO	0,15	—
MgO	15,52	384
Na_2O	0,30	5
SO_3	50,59	632
Cl	0,80	23
H_2O	23,47	1304
Сумма:	99,99	—

Аналитик Набоко.

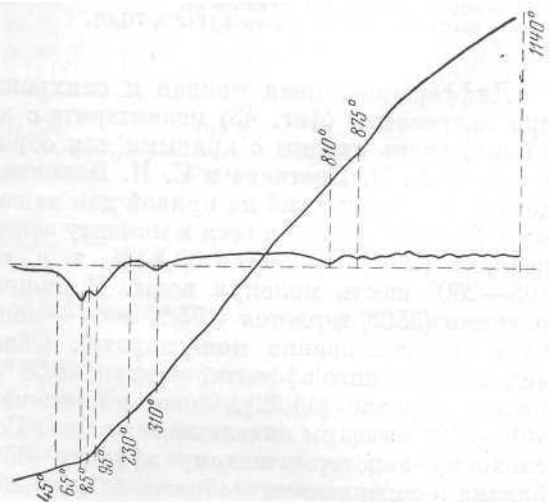


фиг. 43. Термограмма мелантерита (1) и кривая изменения веса (2). Вулкан Головинна

На термограмме (фиг. 44) видны три эндотермические остановки с максимумами при 65° , 95° и 310° , характерные для эпсомита.

В возгонах Шевелуча эпсомит совместно с гипсом и мирабилитом был в белом порошковатом возгоне, осаждавшемся тонким налетом на горячих песчаных участках агломератового потока 1946 г. В образце определено (в %): MgO —4,3, CaO —3,9, SO_3 —40,1, H_2O —32, остальное составляют Na и K. По оптическим свойствам эпсомит аналогичен вышеописанному с кратера Козей.

Сульфаты магния в возгонах и выцветах камчатских вулканов, как правило, более редки, чем сульфаты кальция, железа и других породообразующих элементов. Магнезиальные сульфаты присутствуют в возгонах, образующихся на еще неразложившейся лаве. Магний, так же как и кальций, переходит в раствор при сернокислотном разложении одним из



Фиг. 44. Термограмма возгона, состоящего из смеси эпсомита и пиккерингита

первых, но в отличие от кальция не образует труднорастворимых в воде сульфатов, а потому быстро уносится с фумарольных полей водяными потоками.

Кокимбит ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Минерал, близкий к кокимбиту, был неоднократно встречен в возгонах Кратерной вершины вулкана Шевелуч в виде небольшой примеси к другим сульфатам. Мономинеральных образований кокимбита мы не наблюдали,

Образец с кокимбитом был нами собран 28 апреля 1948 г. на сольфатаре Кратерной вершины. Погода была сухая, солнечная, и на поверхности термальных участков образовывались обильные выцветы белого и оранжевого цвета. Температура на глубине 15 см была 92° , на поверхности, где осаждался возгон, 60° . Образец на воздухе затвердевал, имел кислый вяжущий вкус, хорошо растворялся в воде. Реакция раствора была кислая.

Под микроскопом среди преобладающей массы мелкочешуйчатого алуногена (с хорошей спайностью, с угасанием 32° и $N_g = 1,475$) встречался светло-желтый минерал в форме округлых зерен, часто образующих цепочку и грозди. Иногда минерал обнаруживал радиально-лучистое строение, с аномальными цветами интерференции. Светопреломление его было: $N_g = 1,548$, $N_p = 1,542$.

Химический состав этого выцвета представлен в табл. 48.

Таблица 48

Химический состав выцвета с кокимбитом

Компоненты	Вес. %	Пересчет на 100% без нераствор. остатка	Мол. колич.	Кокимбит	Алуноген
Al_2O_3	12,71	13,0	127	—	127
Fe_2O_3	4,55	4,7	29	29	—
FeO	0,21	0,2	—	—	—
CaO	0,33	0,4	—	—	—
MgO	0,15	0,2	—	—	—
Na_2O	нет	—	—	—	—
K_2O	нет	—	—	—	—
SO_3	34,10	35,0	440	87	353
$\text{H}_2\text{O}^{-110^\circ}$	21,42	46,5	2580	261	2319
$\text{H}_2\text{O}^{+110^\circ}$	24,05				
Нераствор. остаток	2,24	—	—	—	—
Сумма:	99,76	100,00	3176	377	2789

Аналитик С. И. Набоко.

Из химического анализа можно заключить, что наравне с сульфатом алюминия присутствует сульфат трехвалентного железа. При пересчете химического состава на минералы получаем: кокимбита 13% мол., алуногена — 87% мол. (FeO , CaO , MgO — при пересчете на минералы из-за малых количеств в расчет не принимались). Щелочные металлы не обнаружены.

По оптическим свойствам и исходя из химического анализа, мы можем считать, что в возгоне вместе с алуногеном присутствовал кокимбит.

Скакки, оставив кристаллизовавшуюся растворенную в воде часть двух соляных корочек, образовавшихся близ фумарол извержения Везувия 1855 г., получил гексагональные призмы коричневого цвета, которые

на основании качественного анализа были определены как кокимбит. Но Дзамбонини, а еще раньше Арцруни высказали мнение, что данные Скакки недостаточны и что эти зерна представляют собой метавольтин. Лакруа нашел кокимбит на Вулькано (Zambonini, 1935).

Эвхлорин $(K,Na)_2SO_4 \cdot 2CuSO_4 \cdot CuO$. Эвхлорин был определен Пийпом в ассоциации с гематитом, тенардитом, тридимитом и афтиталитом в возгоне, снятом со стенки раскаленной трещины кратера Обручева. Минерал густо зеленого цвета, имеет вид вытянутых брусочков, расположенных кучками. Частично растворяется в воде; в водном растворе содержится SO_4^{2-} и Cu^{2+} . Под микроскопом минерал имеет вид прозрачных осколков ярко-зеленого цвета. Светопреломление их: $N_g = 1,628$, $N_m = 1,620$, $N_p = 1,592$; $N_g - N_p = 0,036$, $2V = 57^\circ$. Плеохроизм: N_g — густо-зеленый, N_p и N_m — желтовато-зеленый.

Эвхлорин был впервые обнаружен Скакки (Zambonini, 1935) в возгонах Везувия 1868 г., где он осаждался вместе с гидроцианитом, долерофанитом, эриокальцитом и меланоталлитом. В 1918 г. эвхлорин был найден Дзамбонини в раскаленной трещине внутрикратерного конуса, где он осаждался вместе с пальмиеритом. Минерал медленно растворялся в воде и давал нерастворимый осадок $Cu_3SO_6 \cdot 3H_2O$. Оптические свойства минерала, описанного Пийпом, действительно близки к свойствам эвхлорина с Везувия.

Халькантит $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$. Дитерихс, Кулаков и Святловский (1948) указывают на наличие в fumarолах кратера Гуйлы халькантита в виде дендритовых образований темного цвета, состоящих из сростков тонких пластинок. Минерал оптически отрицательный. Возгон растворяется в воде, водный раствор на железной поверхности осаждает металлическую медь. Качественный анализ раствора показал присутствие в нем Cu^{2+} , SO_4^{2-} и в виде примеси Na^{+} и K^{+} .

Мы сомневаемся, что это халькантит, поскольку последний вообще характеризуется небесно-голубым, синим или зеленоватым цветом, а по описанию авторов — этот возгон темного цвета.

Лангит $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$ (?).

В взрывном кратере Козее прорыва 1938 г. (Ключевский вулкан) спустя пять месяцев после его образования мы наблюдали в fumarоле на дне кратера образование землистого налета интенсивно-синего цвета. Реакция на Cu^{2+} и SO_4^{2-} дала положительный результат. Возгон не сохранился и микроскопически изучен не был.

Из синих сульфатов меди мы знаем бутит, пренит, лангит. Поскольку лангит уже упоминается на вулканах, условно будем считать наш синий сульфат меди лангитом.

Другие возгоны

В ряде образцов возгонов при их изучении не удалось более точно определить минералы. Приведем описание некоторых из них.

Образец 921—159. Поверхность внутренней вертикальной стенки взрывного кратера Левинсон-Лессинга (Ключевской вулкан) в верхней части была местами покрыта белым кристаллическим налетом солей. Стенка была холодной и слабо обвевалась парами, выделяющимися со дна кратера. Соли могли образоваться только из растворов, циркулирующих в рыхлом агломерате кратерного вала (псевдоfumarолы).

Выцветы сухие белые и сероватые, соленые на вкус, полностью растворяются в холодной воде. Химический состав этого выцвета приведен в табл. 49.

Таблица 49

Химический состав образца 921—159

Компоненты	Вес, %	Мол. колич.
MgO	7,08	176
Na ₂ O	22,90	370
K ₂ O	6,32	67
SO ₃	51,75	647
Cl	2,73	76
H ₂ O	8,46	469
С у м м а:	99,24	—

Аналитик Н. Н. Шаврова.

При микроскопическом исследовании образец оказался неоднородным. Имеется много зерен прозрачного слабо двупреломляющего минерала, с угасанием относительно удлинения 37—39°. Этот минерал двуосный, отрицательный, угол оптических осей большой, $N_g = 1,489$. Двупреломление его низкое. Возможно, что это астраханит. Присутствует много зерен слабодвупреломляющего минерала с $N = 1,464$. Что это за минерал, нам неясно.

Помимо него наблюдается довольно много мелких зернышек тенардита с обычными для него оптическими свойствами, хорошо отличающимися от астраханита более высоким двупреломлением.

Образец 921—142. Возгон был собран на шлаковом конусе кратера Заварицкого (Ключевский вулкан) на поверхности продольного фумарольного поля. Он светло-желтого цвета, соленый на вкус, полностью растворяется в холодной воде.

Под микроскопом четко выступают два минерала: преобладают прозрачные зерна минерала с хорошей спайностью, с косым по отношению к спайности угасанием (10—12°). Минерал двуосный, угол оптических осей небольшой, отрицательный; светопреломление: $N_g = 1,455$, $N_p = 1,435$; $N_g - N_p = 0,20$. Часто встречаются хорошие полисинтетические двойники. Значительно меньше прозрачных зерен изотропного и слабодвупреломляющего минерала с $N = 1,480$. Химический состав возгона приведен в табл. 50.

В приведенном анализе количество анионов далеко не соответствует количеству катионов. Кроме того, много воды. Связать оптические свойства и химический состав минералов трудно.

Образец 920—106. Собран 15 сентября 1947 г. в взрывном кратере Левинсон-Лессинга (Ключевский вулкан).

На перемычке между отдельными воронками взрыва площадки интенсивно парили. Порода в этих местах была разложена и превращена в глину. В ней на глубине 15 см обнаружены гнездообразные скопления

Таблица 50
Химический состав образца 921—142

Компоненты	Вес. %	Мол. коллч.
Al ₂ O ₃	1,12	11
Fe ₂ O ₃	0,04	3
CaO	0,07	2
MgO	0,18	5
Na ₂ O	16,30	263
K ₂ O	2,21	23
SO ₃	19,82	248
Cl	31,43	886
H ₂ O ^{-110°}	24,18	1890
H ₂ O ^{+110°}	9,72	—
Нераствор. остат.	2,50	—
С у м м а:	107,57	—
O ₂ =Cl	7,16	—
С у м м а:	100,41	—

Аналитик М. Е. Казакова.

Таблица 51
Химический состав образца 920—106

Компоненты	Вес. %	Пересчет на 100% без нераствор. остатка	Мол. коллч.
Al ₂ O ₃	11,21	12,6	124
Fe ₂ O ₃	нет	—	—
FeO	нет	—	—
CaO	23,36	26,3	465
MgO	2,98	3,3	82
SO ₃	14,02	15,8	198
H ₂ O ^{-110°}	12,26	42,0	2330
H ₂ O ^{+110°}	25,14		
Нераствор. остаток	10,16	—	—
С у м м а:	99,13	100,0	

Аналитик С. И. Набоко.

влажной, интенсивно желтой массы слегка кислого вкуса, обусловленного небольшой примесью растворимых сульфатов.

На воздухе образец отвердел. Под микроскопом он однороден: замутненные изометрические зерна, без спайности, изотропные; $N = 1,450$. В воде минерал растворяется частично, в соляной кислоте полностью.

Образец представляет собой, вероятно, основную серноокислую соль Са, Mg и Al (табл. 51). На кривой нагревания наблюдается одна эндотермическая остановка в температурном интервале $100-130^\circ$, две эндотермические в интервале $380-460^\circ$ и экзотермическая при 460° .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Группа fumarольных минералов объединяет все образования, возникающие на дневной поверхности в районах газовых выходов на действующих вулканах. Сюда входят собственно возгоны, кристаллизующиеся из вулканических газов при их охлаждении или в результате газовых реакций, и выцветы, кристаллизующиеся из конденсатов вулканических газов.

2. Специфика и разнообразие fumarольных минералов зависят от условий их образования — высоких температур ($1000-100^\circ$) и от атмосферного давления, а также от состава вулканических эксгаляций (хлориды, фториды, сульфаты, бораты).

3. На вулканах мира встречено 152 fumarольных минерала, на Камчатских — 68 (см. стр. 96), т. е. около 50% всех известных. Порядок распространения отдельных групп минералов показан в табл. 52.

Таблица 62

Распространенность отдельных групп минералов
в возгонах и выцветах

Группа минералов	На вулканах мира		На Камчатских вулканах	
	Количество	%	Количество	%
1. Самородные элементы	3	2	2	3
2. Сульфиды	13	9	2	3
3. Окислы	17	11	8	12
4. Хлориды	22	15	11	17
5. Фториды	13	9	6	8
6. Карбонаты	9	5	2	3
7. Бораты	8	5	2	3
8. Сульфаты	64	42	33	50
9. Фосфаты	—	—	—	—
10. Ванадаты	3	2	1	1

4. По условиям образования различаются, приведенные ниже, генетические группы минералов (см. также табл. 53).

5. Наибольшим распространением пользуется сера, отражая длительное сольфатарное состояние вулканов. Образуется она путем кристаллизации из паров серы и при окислении сероводорода и других промежуточных соединений. Характерно для нее разнообразие форм проявлений и модификаций.

Характеристика генетических групп минералов

Генетическая группа минералов	Условия образования	Примеры
I. Пневматолитовая	1. Прямой возгон непосредственно из газов при их охлаждении 2. Реакции: <ul style="list-style-type: none"> а) результат реакций в вулканических газах б) результат реакций вулканических газов с газами атмосферы 	Сера, галит, сильвин, молизит, тенардит, глазерит, ангидрит, тридимит Сера, гематит, пирит, тенорит Нашатырь
II. Метасоматическая	1. Взаимодействие газов с породой 2. Взаимодействие конденсатов с породой	Флюорит, ральстонит Гипс, галотрихит, пиккерингит, алуноген, квасцы, мелантерит, алунит
III. Вторичных минералов	1. Воздействие фумарольных газов на минералы возгона 2. Воздействие изменения температуры — дегидратация 3. Воздействие атмосферных агентов — гидратация, окисление	Магнетит, пирит Бассанит, ангидрит, гексагидрит Лимонит

Для эксгаляций из базальтов Ключевского вулкана характерны галлоидные минералы. Из хлоридов в количественном отношении на первом месте стоит нашатырь, образующийся, вероятно, при реакциях хлористого водорода с азотом воздуха и при сторании растительности, заваливаемой лавой. Температурный интервал устойчивости нашатыря 300—150°. С ранним периодом остывания лавы связано образование сложных хлористых соединений (возможно, изоморфных смесей): кремерзита, эритросидерита, ассоциирующихся с нашатырем и придающих ему оранжевый цвет. Не менее характерны для эксгаляций из базальтов Ключевского вулкана галит и сильвин, кристаллизующиеся непосредственно из газов при их охлаждении. Образование их приурочено к расплавленным участкам лавы (температура 500—800°). Примесью к нашатырю, галиту и сильвину являются молизит, хлоралюминит и хлормагнетит, определяемые в основном химически. Из хлоридов рудных элементов, в отличие от других вулканов, здесь встречены только медные — атакамит и гидрохлорокис меди меланоталлит.

Фториды в отличие от хлоридов образуются как при кристаллизации из газов (криптогалит, гиератит, малладрит), так и при реакциях газов с породой, чем и обуславливается их состав — фториды Ca, Mg, Al, Fe, Na, K (флюорит, ральстонит).

Наибольшим разнообразием минералов характеризуется группа сульфатов. Как прямой возгон образуется тенардит (чаще метатенардит), гла-

зерит, ангидрит и реже астраханит, полигалит, глауберит, сульфогалит и ванадиевые сульфаты. Возможно, в газах присутствовали сульфиты, окисляющиеся на воздухе до сульфатов. Большая группа сульфатов образуется при взаимодействии конденсатов сольфатарных газов с отвердевшей лавой. Выкристаллизовываются они при охлаждении растворов или увеличении концентрации в результате потери растворителя (при испарении). Наибольшим распространением среди них пользуются нормальные водные сульфаты — квасцы (натриевые и калиевые, а чаще их волокнистые, двупреломляющиеся разновидности мендоцит и калинит), галотрихит, ликкерингит, алуноген и из купоросов — эпсомит и мелантерит.

В количественном отношении на первом месте стоит сульфат кальция, который в зависимости от температуры проявляется в форме ангидрита — температура образования около 500° , бассанита — около 100° (полугидрат) и гипса — ниже 100° .

Борные минералы, осаждающиеся из газов, характерны только для эвсталяций из андезита Авачинского вулкана, где образуется сассолин. В возгонах из базальта Ключевского вулкана присутствие борных минералов (авогадрит и ферручит) предположительно. Кальцит и арагонит в значительных количествах кристаллизуются из термальных углекислых вод при выходе их на поверхность. В связи с резко окислительной обстановкой около фумарол сульфиды среди фумарольных минералов редки. Образуются они в районе сольфатар на некоторой глубине, а также при образовании минеральных грязей.

Из большой группы окислов на Ключевском вулкане определены тенорит, гематит и тримит. Они возникают частично при газовых реакциях между фторидами и парами воды, частично непосредственно из газов. С окислами ассоциируют ангидрит, тенардит, глазерит, указывая на их пневматолитовое происхождение. Силикаты около фумарол на поверхности не образуются; встречаемые в пустотах глыбы пород, выброшенных при извержениях, являются метасоматическими образованиями, возникшими на некоторой глубине, в условиях повышенного внешнего давления.

6. Условия, существующие при образовании возгонов — высокие температуры, атмосферное давление и обилие кислорода (воздушного), — обусловили специфику состава, парагенезиса и форм проявления минералов. В связи с быстрым охлаждением газов на поверхности, возгоны образуются в виде налетов, корочек из скрыто кристаллических минеральных смесей (субмикроскопические смеси галита и сильвина, тенардита и глазерита, нашатыря и кремерзита). Мономинеральные образования и хорошая раскристаллизованность редки и характерны только для серы (чаще всего призматические кристаллы с развитием бипирамид) и нашатыря (тетрагональные призмы, оканчивающиеся ромбоэдрами).

Выцветы, в связи с медленным охлаждением растворов и изменением концентрации, образуют более развитые кристаллические формы и, в частности, волокнистые и призматические кристаллы. Для них более характерны мономинеральные образования — выцветы алуногена на каолините, мелантерита на сульфидах железа, гнезда гипса, бассанита.

Оптические свойства у многих фумарольных минералов не постоянны (особенно светопреломление и двупреломление). В случае возгонки образуются твердые растворы, и пониженное или повышенное светопреломление обусловлено растворенным компонентом (KCl в галите, K_2SO_4 в тенардите). Колебания в оптических свойствах сульфатных выцветов обусловлены, с одной стороны, изменениями содержания в них воды за счет гидратации и дегидратации, а с другой — наличием изоморфных смесей (галотрихит-пиккерингит, алуноген-железистый сульфат, эпсомит-мелантерит и т. д.).

Количество воды в возгонах и выцветах часто не соответствует теоретическим формулам слагающих их минералов. Повышенное количество воды бывает в том случае, когда в выцветах присутствует свободная серная кислота. В случае ее отсутствия, водные сульфаты легко теряют воду.

Наблюдаемые на фумаролах температуры кристаллизации большинства сульфатов не соответствуют эмпирическим температурам устойчивости этих минералов. Как правило, нормальные водные сульфаты на сольфатарах образуются при температурах более высоких, чем известны при кристаллизации их из растворов.

7. Химический состав возгонов определяется составом легко летучих (Cl, SO₂, F, H₂O) и труднолетучих компонентов лавы. Главными элементами возгонов являются порообразующие элементы: Al, Fe, Ca, Mg, Na, K. Количественные отношения их в общей массе возгонов отличаются от отношений к лаве. В случае образования пневматолитовых минералов определяющим моментом состава возгонов является летучесть соединений металлов с хлором, фтором и серой в парах воды. В результате, в возгонах хлоридов повышается концентрация натрия, калия и железа (преобладают галит, сильвин, молизит), во фторидах — кремния, в сульфатах — натрия, калия и кальция (преобладают тенардит, глазерит и ангидрит). Состав возгонов почти полностью определяется составом летучих эксгалаций.

В образовании выцветов определяющим моментом является степень выщелачиваемости компонентов породы сернокислыми растворами (в условиях пропаривания) и кислотность циркулирующих растворов. Кристаллизация минералов из растворов вызвана повышением концентрации в связи с испарением растворителя и понижением температуры растворов. По мере взаимодействия растворов с лавой первыми образуются сульфаты кальция — гипс и бассанит, потом сульфаты щелочных металлов и алюминия, потом алюминия и железа. Одна группа минералов накладывается на другую. Состав выцветов, таким образом, определяется элементами эксгалаций из лавы и элементами твердой лавы.

8. Возгоны и выцветы в некоторой степени отражают особенности состава лавы. Камчатские лавы содержат натрия больше, чем калия (в среднем Na : K = 3 : 1), в возгонах и выцветах натрий также преобладает над калием. В возгонах из смеси галита и сильвина Na : K = 3 : 1, в возгонах из смеси тенардита и глазерита Na : K = 20 : 1, в смесях фторидов и сульфатов, как правило, натрий преобладает над калием, в смесях сульфатов Na₂O : K₂O = 3 : 1, в квасцах тоже 3 : 1. Наоборот, лава из Везувия содержит больше калия, чем натрия, и в возгонах там преобладает калий над натрием. В хлоридах K : Na = 6 : 1, в глазерите K : Na = 4 : 1, в выцветах преобладают калиевые квасцы.

Андезит Шевелуча обогащен ванадием и в возгонах встречены сульфаты ванадия; базальт Ключевского вулкана обогащен медью, и в возгонах встречаются атакамит и хлорокиси меди. Возгонка приводит к повышению концентрации этих металлов.

9. В возгонах и выцветах обнаружено 24 микроэлемента. Как правило, концентрация и разнообразие их больше в минералах высокотемпературных возгонов. Наблюдается приуроченность некоторых элементов к тем или иным минералам, что обусловлено как условиями (особенно температурами) образования, так и основным их составом. Для высокотемпературной серы характерно присутствие Se и Te, а также Cu, As, Pb, Zn. Низкотемпературная (около 100%) сера спектроскопически чистая (иногда определяется Си). Для галита и сильвина характерными являются Си, Pb, Ag, Li и Tl и обычные для возгонов Sr, Co, Ni. В высокотемпературных нашатырях определены Be, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Zr, Ga,

Tl, Cr, V, Ba, Sr, Sc. В белом прозрачном нашатыре присутствуют только следы Си. В смесях фторидов (флюорита, ральстонита, гиератита, малладрита) наблюдаются наибольшие разнообразия и концентрации микроэлементов. Для них характерны Be, Pb, Tl, Ag, Zn, Bi, Mo и обычные для большинства возгонов Cu, Co, Ni, Zr, Ga, V, Ba и Sr. В более высокотемпературных фторидах, как правило, они более часты.

В высокотемпературных сульфатах (тенардите, глазерите) определены Cu, Ni, Ga, Cr, V, Ba, Sr. В ангидрите — Be, As, Mo, Pb, Bi, V, Cu, Ag, Zn, Cd, Cr. В более низкотемпературных сульфатах кальция определены только Ba, Sr, Си, V, Cr, причем Ba и Sr для них очень характерны.

В выцветах сульфатов щелочных металлов, магния и алюминия находятся Cu, Ni, Zr, Ga, Cr, V; в сульфатах алюминия и железа (галотрихите и алуногене) определены Ga, Cr, Ni, Co, Sr.

Наиболее химически чистыми являются опалы, образовавшиеся из геля, остаточного продукта после разложения лавы сольфатарными газами и конденсатами, поскольку все микроэлементы были вынесены из лавы вулканическими газами и растворами и вошли в состав возгонов и выцветов.

Спектральные определения микроэлементов в породах Ключевского вулкана и в возгонах камчатских вулканов приведены в приложении I-V.

Глава VII

СОСТАВ И ГЕНЕЗИС ВОД ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЗОН АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

На Камчатке вулканические процессы накладываются на обычные условия формирования и движения подземных вод в горноскладчатых областях, в результате чего создаются особые типы термальных источников.

Распределение термальных источников, так же как и действующих вулканов, отчасти подчиняется двум тектоническим направлениям — северо-восточному, отвечающему главному направлению складчатости Камчатки, и северо-западному, связанному с алеутским направлением. Помимо этого оно связано с разломами местного характера широтного и радиального направления и концентрического типа, окаймляющими отдельные наиболее крупные вулканические сооружения. Повышенная сейсмичность области обуславливает появление нарушений и в настоящее время.

Наибольшее количество источников находится на восточном побережье, т. е. на более нарушенном и крутом крыле антиклинория, на котором расположена основная группа действующих и потухших вулканов. В этом районе на условиях формирования термальных вод наиболее сильно сказываются вулканические процессы, в результате чего возникают источники с особым составом воды и температурным режимом.

За последние годы нам удалось побывать на Киреунских, Кихпиничевских, Верхне-Гейзерных, Верхне- и Нижне-Кошелевских, Паужетских, Озерновских источниках, на гейзерах в Долине гейзеров на Камчатке и на источниках в районе вулканов Менделеева и Головнина (остров Кунашир) и получить некоторые данные по химизму и условиям формирования термальных вод.

Основное внимание уделено термальным источникам, непосредственно связанным с действующими вулканами, т. е. гидросольфатам; формирование их происходит часто на наших глазах ¹.

ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАМЧАТСКИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

В изучении термальных источников Камчатки резко выделяются четыре периода. Первый, начатый С. Крашенинниковым, заключался в разрозненных описаниях; отдельных групп источников. Монографией

¹ При составлении этой главы использованы работы Б. И. Пийпта (1937), В. В. Иванова (1955, 1956) и Г. В. Гансовской (1953).

Б. И. Пийпа (1937), подводящей итоги нашим знаниям по термам Камчатки на 1937 г. и содержащей оригинальные взгляды на происхождение их, закончен второй этап изучения термальных источников Камчатки. Многолетние работы Института Курортологии Министерства Здравоохранения СССР, возглавляемые гидрогеологом В. В. Ивановым, знаменуют третий этап изучения терм Дальнего Востока. Благодаря проведенным работам, к настоящему времени получено много нового по гидрохимии вод и объяснены условия формирования термальных источников Камчатки. Начатые в 1954 г. Лабораторией вулканологии АН СССР работы по геотермии и выявлению возможностей использования термальных источников и природного пара для народного хозяйства, которые сопровождаются бурением, открывают новые большие возможности в познании условий формирования и геохимии термальных вод. Эти работы положили начало четвертого периода и открыли перспективы в этой области знаний.

О НЕКОТОРЫХ ВЗГЛЯДАХ НА ПРОИСХОЖДЕНИЕ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Разногласия во взглядах на происхождение термальных вод в вулканических районах касаются в основном источника воды, источника минерального состава и, наконец, источника тепла, заключенного в них. В оценке генезиса воды издавна существуют три направления — вадозное (Бунзен, Пеала, Добре), ювенильное (Эли де Бомон, Эдуард Зюсс, Линдгрэн, Вильсон, Бетехтин, Пийп) и термометаморфическое (Готье). В последнее время склоняются к тому, что большая часть воды метеорная и к ней только частично примешивается конденсированная вулканическая вода (Тородсен, Аллея и Дей, Барт, Дональд, Вите и Браннок, Набоко, Иванов).

Источником минерального состава Эли де Бомон, Зюсс, Линдгрэн и другие считают преимущественно магматические эксгаляции и растворы, Бунзен, Лаукай и другие — окружающие породы, Добре — морскую воду. Ближе к истине находится представление, что только часть элементов попадает в воды при растворении вулканических эксгаляций, часть же попадает в нее при выщелачивании пород (Аллен и Дей, Барт, Набоко).

Нагрев вод в вулканических районах, по мнению большинства, происходит за счет вулканического тепла.

Начало вадозному представлению об источнике глубинных вод¹ положил Бунзен. Во время поездки в 1846 г. в Исландию он не мог не обратить внимания на связь горячих источников с вулканизмом, а с другой стороны, на обилие поверхностных вод, тесно связанных с районами горячих источников. Это привело Бунзена к заключению, что атмосферная вода проникает через многочисленные трещины на глубину, где она нагревается вулканическим теплом и затем под действием гидростатического давления и давления пара поднимается на поверхность. Растворенный материал в водах, по его мнению, обязан выщелачиванию веществ из пород.

Посетивший в 1855 г. Новую Зеландию Фердинанд Хохстеттер для объяснения генезиса вод полностью принял теорию Бунзена. Совпадает с ней и точка зрения Пеала. Для возникновения термальных источников, согласно обоим авторам, необходимо также наличие изверженных пород и трещин.

Добре в горячих источниках, гейзерах, соффиони и даже вулканах

¹ Для составления этого исторического обзора взглядов на происхождение источника от Бунзена до Линдгрена использована монография Аллена и Дея (Allen and Day, 1935).

видел причинную связь с морской водой. Это он доказывал распределением вулканов вдоль береговых линий и составом вулканических эксгальций, близких к составу морской воды. Ланг, придавая основное значение метеорным водам, допускает также, что в вулканических районах CO_2 и гидрокарбонаты могут указывать на участие вулканических эксгальций в формировании термальных вод. Такие элементы, как В, As, даже Cl и S, по Ланге, могли быть вынесены из пород, локально обогащенных ими. Метеорное происхождение вод доказывается, по автору, приуроченностью горячих источников с высоким дебитом и складчатым районом, где дислокации наиболее многочисленны и трещины имеют открытый характер.

Наряду с вадозной теорией появилась и развивалась теория магматического происхождения воды. Основоположником ее является Эли де Бомон (1847). Он был поражен сходством вулканических эксгальций, рудных жил и термальных источников. Из этого он сделал вывод, что минеральные жилы и термальные источники обязаны своим происхождением магматическим эманациям. Менее летучие компоненты осаждаются недалеко от магматического источника, а более летучие ближе к поверхности. Вода, минеральный материал и тепло горячих источников глубинные, магматические.

Большое значение для развития этого направления имели выдающиеся исследования того времени Сан-Клер-Девилья. В результате посещения вулканов Италии и Сицилии он один из первых изучил фумарольные газы и минералы. Основанная на аналитических данных, им выдвинута знаменитая теория фракционной дистилляции, по которой состав фумарол изменяется пропорционально расстоянию от центра извержения, а состав эманаций в определенном месте зависит от времени, прошедшего после прекращения извержения. Его теория не устарела и до настоящего времени, хотя в нее вводится ряд поправок.

В 1902 г. магматическая теория термальных источников была возрождена Эдуардом Зюссом. Основываясь на составе Карлсбадских источников и рудных жил, связанных с карлсбадскими гранитами, он выдвинул предположение о единстве источника веществ термальных вод и рудных жил и считал воды самой поздней стадии того же самого процесса, в результате которого образуются рудные жилы. По его мнению, рудные отложения лишь менее растворимая, а минеральное вещество термальных источников более растворимая часть магматических растворов. CO_2 , Cl, S, F, В, Р, найденные в газах фумарол и в особо горячих источниках, не могли быть, по Зюссу, из окружающих пород. Воды Карлсбадских источников он в основном считает гипогенными или ювенильными. Поверхностные или вадозовые воды могут смешиваться с верхними слоями ювенильных, но они случайны.

Термины *ювенильный* и *вадозный*, введенные Зюссом в геологическую литературу, получили широкое распространение.

После опубликования магматической теории Зюсса появилось много замечаний и возражений. В 1904 г. Шварц утверждал, что деятельность горячих источников Южной Африки лучше всего объясняется поверхностным происхождением воды.

Позже (1906 г.) Маклаурен собрал факты, которые указывали на зависимость деятельности Новозеландских гейзеров, в особенности знаменитого Вейминга, от объема поверхностной воды. Хагью (1911 г.) указывал, что осадков в виде дождя и снега в Иеллоустонском парке достаточно, чтобы объяснить горячие источники, как бы много их ни было. Причину различий температуры, минерализации и дебита он видел в различных количествах просачивающейся на глубину поверхностной воды.

Минеральный состав вод образовался из пород, так как все определяемые в водах элементы, кроме В и As, обнаружены также и в породах, причем в сходных же соотношениях. Газы, определяемые в источниках (CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 и CH_4), существуют и в поверхностных водах, поэтому они, по автору, имеют атмосферное происхождение.

Орстанд (1924 г.) в объяснении происхождения термальных вод Йеллоустонского парка полностью соглашается с Хагью. По его предположениям, глубина проникновения поверхностных вод достигает 3500 футов (1067 м).

Шнейдер (1913 г.), по наблюдениям в Исландии на мысе Рейкьявик, доказал, что на деятельность гейзеров оказывают сильное влияние приливы и отливы. Поверхностные воды, проникающие на глубину, нагреваются поднимающимися вулканическими газами, которые он, как и Брен, считает безводными.

Связь между минеральными источниками и рудными жилами возбудила интерес у рудничных геологов мира, особенно у американских, и вызвала диспуты.

Линдгрэн (1908 г.), принимая аргументы Эли де Бомона и Зюсса сходства состава вулканических эксталяций и термальных источников, приводит много примеров связи термальных источников с рудными жилами. Растворы, по Линдгрэну, отложившие на глубине руды, выходят на поверхность в виде термальных источников. В противоречии со взглядами Эли де Бомона находятся представления Линдгрэна о способах переноса магматического материала. Первый предполагает, что металлы из магмы улетучиваются в газовой фазе, а затем конденсируются в более холодных зонах. Линдгрэн же считает, что они переносятся в водных растворах. Он доказывал это тем, что в минеральных жилах содержатся нелетучие вещества, в основном кремнезем (Эли де Бомон считал, что кремний переносится в соединениях с фтором).

Магматическая вода, по Линдгрэну, может подниматься к поверхности под выталкивающим воздействием вулканических паров и газов.

Из русских ученых, примыкающих во взглядах к Эли де Бомону, Зюссу и Линдгрэну, в объяснении генезиса термальных источников следует упомянуть А. Г. Бетехтина и Б. И. Пийпа.

Б. И. Пийп (1937 г.) считает возможным существование ювенильных струй. По его мнению, минеральный и газовый состав термальных источников магматических районов может быть обусловлен, полностью или частично, ювенильными эманациями, поднимающимися из незаствывших еще магматических резервуаров. Метеорные воды, которые циркулируют в приповерхностных участках земной оболочки, смешиваются с поднимающимися ювенильными струями, в силу чего на поверхность всегда выходят смешанные вадозово-ювенильные источники. Степень смешения может быть различной, в зависимости от количества поднимающихся ювенильных эманаций, уровня грунтовых вод, глубины проникновения и обилия их. Б. И. Пийп присоединяется к мнению Линдгрэна, по которому от магматического очага отделяется магматическая вода, поднимающаяся в жидком состоянии. С другой стороны, он противоречит себе, когда считает, что восходящие из глубоко залегающих плутонических камер водные эманации незадолго до зоны циркуляции метеорных вод конденсируются в жидкие растворы.

А. Г. Бетехтин (1953) считает, что некоторым минеральным источникам по тем или иным причинам можно приписать ювенильное происхождение. Он связывает термальные источники с рудными жилами, однако считает, что такие минеральные источники далеки от гидротермальных растворов, из которых отлагаются руды, и это, в первую очередь, объясняется тем, что они значительную часть минеральных веществ отложили

по пути следования до выхода на дневную поверхность и поэтому представляют собой отработанные остаточные растворы. Второстепенное значение Бетехтин придает процессам взаимодействия с боковыми породами, в результате которых в растворы переходят растворимые продукты химических реакций, и вадозным водам, говоря, что не исключена возможность смешения с ними. Как пример приведен ювенильный источник Стимбот (Невада) с натрово-хлоридной водой, содержащей бор. Источник отлагает халцедон и кальцит с весовыми количествами киновари, сернистых соединений сурьмы, мышьяка, меди, свинца, цинка, железа, золота и серебра. Источник связан с гранодиоритом в области проявления третичного вулканизма. На глубине встречена жила кварца с киноварью крустификационного сложения.

Между прочим, геологи начали интересоваться источниками Стимбот, начиная с 1888 г., после того, как Беннером было установлено наличие в них ртути, сурьмы, золота и других металлов. В одной из последних статей (Donald, Whitte, Brannok, 1950) на основании детальных исследований и, в частности, измерений дебита и минерального состава термальных вод Стимбот и одновременных наблюдений над атмосферными осадками было доказано, что источник тепла и газов (CO_2 , H_2S) вулканический, вода же в основном метеорная. На основании данных по изотопическому составу вод Стимбот, Стимбот-крик и Атлантической установлено, что количество вулканической воды в Стимбот составляет 6% (по данным Доле) или 16% (по данным Урея). Источник минерального состава вод частично вулканический. Вулканическими, по мнению авторов, являются хлор-ион, карбонат-ион, сульфат-ион, борат-ион. Близкие представления о генезисе термальных источников в вулканических районах развивают большинство современных исследователей.

Барт (Barth, 1950) на основании обобщений данных, полученных при изучении термальных источников Исландии, считает, что основным фактором, определяющим наличие термальных источников, является вулканическое тепло, вспомогательным — обилие осадков и пористость формации горных пород. Разнообразие термальных источников в вулканических районах обусловлено топографическими условиями, типом пород и удаленностью от действующих вулканов. Щелочные источники приурочены к районам, которые хорошо снабжаются метеорными водами. Кислые источники связаны с современной вулканической деятельностью. Состав минеральных веществ, находящихся в термальных водах, зависит от температуры воды и ее pH. Источник минерального состава вод и газов частично вулканический (HCl , HF , H_2S , CO , SO_2 и некоторые катионы), частично окружающие породы.

Аллен и Дей (Allen a. Day, 1935) считают, что общим для всех стадий вулканизма является подземное тепло и газы. Тепло от магматического очага переносится газами и дополняется теплом конденсации пара. Ниже зоны циркуляции вадозовых вод породы пропитаны перегретыми магматическими парами. Зона пара в некоторых участках достигает поверхности. В Иеллоустонском парке Аллен и Дей различают следующие генетические группы термальных источников.

1. Сульфатные — приуроченные к районам малого питания вадозовыми водами. Минеральный состав вод зависит от атмосферного окисления вулканического сероводорода и кислотного выщелачивания пород.

2. Щелочные хлоридные — приуроченные к районам больших запасов поверхностных вод. В водах преобладают хлориды и карбонаты. Хлориды и углекислый газ улетучивались из магмы и растворялись в водах. Бикарбонаты образовались в результате растворения на глубине вулканического CO_2 в воде.

3. Смешанные — сульфатно-хлоридные. Образовывались они в результате окисления H_2S глубинного происхождения или смешения глубинных щелочных вод с продуктами поверхностного кислотного выщелачивания.

4. Травертиновые—связаны с известняками. Там, где количество поверхностных вод незначительно, они не проникают на глубину, а полностью испаряются, в результате чего образуются сульфатные районы. При больших запасах поверхностных вод они проникают на большие глубины и способствуют образованию щелочных районов.

Вильсон (Wilson, 1953), критикуя теорию Аллена и Дея на основании изучения термальных источников Новой Зеландии, снова вернулся к магматической теории. Доказательством магматического происхождения пара он считает наличие больших запасов его, выявленных при бурении в вулканических районах, близость состава вод термальных источников к фумарольным газам и наконец близость состава вод термальных источников по содержанию в них хлоридов, сульфатов, боратов и аммония, а в газах углекислоты, метана и водорода. Автор предполагает, что на глубине существует магматический пар как газообразная фаза магмы, находящийся под непроницаемыми породами, подобно скоплениям газа в нефтеносных районах. Первоначально паровая фаза имела состав, близкий к составу магмы, и при соответствующем давлении и температуре была ближе к жидкости, чем к газу. Выше первичной жидкости породы насыщены паром. Автор считает, что его теория может объяснить разнообразие состава вод. Отсутствие в источниках Кететехи HCl он объясняет тем, что при распространении пара под землей HCl удерживается с образованием $NaCl$. Сульфатное поле Тикетера, характеризующееся наличием сероводорода, серной кислоты и аммония, автор объясняет нахождением резервуара магматического пара неглубоко от поверхности. Кислые воды с высоким содержанием хлоридов и сульфатов, связанные с трещиной Тараверы, автор связывает с резервуаром магматического пара незначительных размеров и быстро остывающим. В районе много подземных вод, которые растворяют и выносят хлориды, и достаточно кислорода, чтобы H_2S окислился в сульфат. Формирование щелочных вод автор связывает с проникновением метеорных вод на глубину и растворением ими хлоридов и выносом на поверхность. Воды становятся щелочными при действии CO_2 на силикаты щелочей. Автор приводит ряд реакций, в результате которых происходит раскисление воды.

В объяснении генезиса термальных вод Камчатки в настоящее время определилось два направления. Некоторые вулканологи (Пийп и др.), придавая огромное значение влиянию магматических процессов на формирование глубинных вод, все разнообразие в их химическом составе ставят в зависимость от связи с интрузиями разного химического состава, не учитывая гидрогеологических условий и влияния вмещающих пород.

Так, Пийп, придавая в формировании источников большое значение магматическим эманациям в зависимости от близости выхода источников к тем или иным по составу изверженным породам, делит источники на ряд типов.

1. Связанные с плутоническими очагами кислой магмы (гранодиоритовые интрузии и риолитовые экструзии). Это слабо минерализованные натрово-сульфатные термы, более бедные ювенильной водой, с азотом. В газовых выделениях к азоту (азот Пийп считает магматическим) примешаны небольшие количества сероводорода, благородных газов, эманации радия и углекислого газа. Примером таких вод он считает Паратунские, Банные, Начикинские, Малкинские, Поланские (свежие), Озерновские и Нижне-Семячинские (метаморфизованные) термальные источники;

2. Связанные с вулканическими очагами основной магмы (андезиты, базальты и ничтожные по объему риолитовые дифференциаты) и с плуто-ническими очагами основной магмы. Это более минерализованные (сухой остаток до 7 г/л), богатые ювенильной водой натрово-хлоридные воды с углекислотой среди свободно выделяющихся газов; присутствуют метан, не всегда сероводород и значительные концентрации редких элементов — бор, мышьяк и др. Вокруг них образуются ключевые отложения. Примером таких источников, по Пийпу, являются Паужетские, Нижне-Галыгинские, Налычевские, Краеведческие, Узонские, Киреунские, Креруклинские (свежие воды), Пушинские, Шапинские (метаморфические воды).

Наоборот, некоторые гидрогеологи (В. В. Иванов, В. М. Овчинников и др.), подойдя к изучению термальных источников Камчатки с позиций общих закономерностей формирования подземных вод в горноскладчатых областях, не полностью учитывают специфические особенности обстановки, создаваемой активным вулканизмом ж наличием на глубине горячих магматических масс. Из всего многообразия термальных источников В. В. Иванов (1955) выделял на Камчатке три основных генетических типа термальных вод:

1. Сернисто-углекисло-метановые, кислые (фумарольные). 2. Углекислые термы. 3. Азотные термы.

1. Фумарольные термы генетически связаны с явлениями современного вулканизма. Формирование их происходит в окислительной зоне при нагревании поверхностных и грунтовых вод, а химический их состав определяется в первую очередь составом вулканических газов.

2. Углекислые термы связаны с насыщением подземных вод на глубине в восстановительных условиях углекислотой метаморфического происхождения. Химический состав вод определяется составом пород, в которых происходит циркуляция вод. Они приурочены к районам современного и молодого вулканизма, к закрытым и слабо раскрытым геологическим структурам.

3. Азотные щелочные термы формируются на глубине в восстановительной зоне за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения.

Слабоминерализованные термы (хлоридно-сульфатно-натриевого состава, по В. В. Иванову) генетически связаны с толщей вулканогенных пород, а щелочные термы повышенной минерализации (хлоридно-натриевого состава) генетически связаны с третичным морским осадочным комплексом.

После проведенных исследований на Курильских островах В. В. Иванов (1956) расширил круг связанных с активным вулканизмом термальных источников и к фумарольным термам, образовавшимся из вод поверхностного формирования, прибавил фумарольные термы глубинного формирования. Минерализация последних связана с поступлением в подземные воды на глубине менее измененных вулканических эманации, приносящих в них в отличие от первого типа не только серу, но и хлориды, чем и объясняется хлоридно-сульфатный состав этих терм,

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В ЗОНАХ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

Вулканические явления на поверхности составляют только небольшую долю давно начавшегося глубинного магматического процесса. Формирование термальных вод в областях активного вулканизма происходит безусловно в особых условиях и влияние вулканических процессов сказы-

вается не только на водах термальных источников, формирующихся на поверхности непосредственно в районах активных fumarol, но и формирующихся на глубине. Это влияние может проявляться по-разному.

1. Повышенный температурный режим области, вызванный наличием на глубине магматических масс, обуславливает нагрев и перегрев инфильтрационных вод. Высоконагретые воды более активно разлагают породы, в результате чего создается своеобразный минеральный их состав.

2. Образование или наличие магмы на глубине, так же как и ее движение, сопровождается прогревом окружающих пород, из которых высвобождаются газы H_2S , CO_2 , CH_4 и другие в порядке, зависящем от степени прогрева. Циркулирующие вадозные воды в температурных зонах возможного их существования конденсируют, растворяют и поглощают термометаморфические пары воды и газы, особенно CO_2 , становясь более активными во взаимодействии с породами.

3. Остывающая и кристаллизующаяся на глубине магма фракционно выделяет H_2O , HCl , HF , H_2S , SO_2 , CO , H_2 , CO_2 и другие газы. Эти эманиции обогащают горные породы, находящиеся в контакте с магмой, газами и легко растворимыми минералами, образуящимися как при прямом осаждении из газовой фазы, так и при взаимодействии газов с породами за счет элементов последних. Впоследствии инфильтрационные воды, соприкасающиеся с уже несколько остывшими контактами магматических масс, обогащаются галогенидами, сульфатами, боратами, арсенатами и абсорбированными вулканическими газами и в дальнейшем активно взаимодействуют с породами, разлагая силикаты и переводя слагающие их элементы в раствор.

4. Вулканические газы по порам и трещинам в породах двигаются в направлении меньших давлений и могут или проявляться на поверхности (сольфатары, мофеты) или не проявляться. Трудно отрицать возможность конденсации вулканических паров воды и растворения в образующемся конденсате вулканических газов. По существу, этим признанием утверждается возможность образования вулканической воды. Однако здесь надо представить себе, что конденсация вулканических паров происходит при тех температурных условиях, при которых уже возможно наличие жидкой фазы и, следовательно, наличие вадозных вод, с которыми и происходит смешение вулканической воды и растворение в них вулканических газов.

Формирование термальных источников за счет вадозных вод, конденсации и растворения в них вулканических газов может происходить как на глубине, так и на поверхности в местах выхода газов.

5. В местах выхода вулканических газов, в кратерах на склонах и в окрестностях действующих вулканов при благоприятном рельефе, обеспечивающем скопление атмосферных и грунтовых вод, на наших глазах образуются термальные источники, причем влияние вулканических эксгаляций на формирование их проявляется очень наглядно.

Таким образом, очевидно, что влияние вулканических процессов на формирование термальных источников не ограничивается гидросольфатарами. В районах молодого и современного вулканизма на поверхность выходят термальные источники, несущие на себе влияние скрытого глубинного магматизма, степень которого определить бывает трудно. Если даже в поверхностной зоне в короткий срок на состав вод (особенно катионов) сильно влияют вмещающие породы, то при длительной циркуляции вод это влияние будет еще более сильным.

Наиболее резко влияние активного вулканизма сказывается на газовом составе вод. К атмосферному азоту, растворенному в водах, примешиваются вулканические CO_2 , H_2S , CH_4 ; анионный состав вод обогащает-

ся за счет растворения вулканических газов (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , F^-); меньше влияют газы на катионную часть (NH_4^+ , H^+). Однако нельзя делать вывод относительно генезиса источника на основании состава анионной части, так как хлоридные воды могли образоваться при циркуляции инфильтрационных вод в породах морского комплекса, а также в ареалах активного вулканизма.

Критерием генезиса вод могут служить, в первую очередь, газовый состав и генетические коэффициенты — отношение хлора к бромю, хлора к фтору, щелочных металлов к хлору и другие и в некоторой степени изотопический состав. По гидрохимии минеральных вод Камчатки и Курильских островов В. В. Ивановым (1955, 1956) собран большой материал, который позволит ему в дальнейшем обосновать генетические типы. Мы не располагаем таким материалом, но поскольку мы занимались изучением активного вулканизма, постольку рассмотрим более детально формирование термальных вод в местах выхода вулканических газов на поверхность.

ИСТОЧНИКИ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ В МЕСТАХ ВЫХОДА ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ

В районе современных сольфатар при благоприятном рельефе, обеспечивающем скопление атмосферных и грунтовых вод, образуются термальные источники со своеобразным температурным режимом, минеральным и газовым составом. В первой части работы мы дали описание таких источников, названных нами гидросольфатарами, здесь мы покажем особенности их состава и условий формирования, наблюдаемые непосредственно у места их выхода.

1. Нагрев поверхностных и грунтовых вод вызывался вулканическими газами, энергично проходящими через эти воды. Часто было видно, как воды тающих снежников, попадая на fumarольную площадку, тут же нагревались до кипения проходящими через нее газами. Можно думать, что и на глубине нагрев вод некоторых бассейнов осуществлялся в основном проникающими в них газами.

2. Вулканические газы — пары воды, SO_2 , H_2S , CO_2 , HCl , HF , CH_4 , NH_3 , V , As , проходя через породы, содержащие воду, разделялись: часть из них конденсировалась и растворялась (H_2O , SO_2 , HCl , NH_3 , V , As), превращаясь в анионы (SO_4^{2-} , Cl^-) и катионы (NH_4^+); газы менее растворимые при температурах, близких к 100° , и атмосферном давлении (H_2S , CO_2 , CH_4) проходили сквозь воду и выделялись в свободном виде.

Такое же разделение газов могло происходить и на глубине; тогда на поверхность выходят оставшиеся после растворения в воде H_2S , CO_2 .

В результате разделения газов химический состав вод неполностью отражает состав вулканических газов. Преобладающий в них углекислый газ в воде почти не фиксируется; с другой стороны, находящиеся в относительно малых количествах SO_2 , HCl , NH_4 и другие газы, обладающие высокой растворимостью в воде, концентрировались и придавали ей аммонийный, сульфатный и хлоридный характер. Это всегда надо иметь в виду при оценке влияния магматических эманации на состав термальных источников.

3. Поскольку металлы в газовой фазе переносятся в незначительных количествах, тем более при температурах сольфатар, можно думать, что источник их в термальных водах в основном не вулканический. Об ограниченном переносе металлов газами можно судить по составам искусственных конденсаторов вулканических паров и газов.

На Килауэа в длительные активные периоды Халемаумау в мае 1912 г.

в трещину в застывшей корке лавового озера на глубину 30 см была опущена трубка. Лава имела температуру 1000°. После пятнадцатиминутной откачки сконденсировалось 300 см³ воды, мутной от взвешенных частиц серы. В конденсате было определено в г/л:

Al ₂ O ₃ — 0,010—0,080	SO ₃ — 0,480—0,508
CaO — 0,012	Cl — 0,206—0,290
Na ₂ O — 0,021—0,031	F — 0,492—0,565
K ₂ O — 0,010—0,011	

Сумма — 0,053—0,134

Сумма — 1,178—1,363

Из анализа видно, что с водяными парами летели в основном HCl, SO₂, HF, а не соединения их с металлами.

Если еще учесть количество окиси углерода и углекислого газа, которые преобладают над другими газами, но не растворились в конденсате, то будет очевиден незначительный перенос металлов в фумарольных газах. В газах, оставшихся после конденсации, SO₂ было мало, вследствие его растворения в воде (определено в двух пробах из пяти анализированных в количестве 1,5—12,8%). Хлор и фтор в газах совсем не обнаружены. Наоборот, CO₂ и CO, H₂ и N₂ полностью остались в газах (CO₂ — 22,8—73,9%, CO — 3,5—5,6%, H₂ — 6,7—10,2%, N₂ — 11,8—62,3%).

Из приведенных данных видно, что вследствие конденсации паров воды газы разделились: часть растворилась в конденсате, часть сохранилась в виде газа. С другой стороны, вследствие того, что S, Cl, C летели в соединениях с кислородом и водородом, в конденсатах мало металлов (только в случае наличия фтора в большом количестве появляется кремний).

4. Кислые термальные воды, образующиеся в результате конденсации паров воды, растворения и окисления сульфатных газов, на первом этапе образования содержали мало металлов. По мере активного взаимодействия с породами силикаты разлагались и металлы в виде растворимых сульфатов переходили в раствор, чем и обуславливался в основном катионный состав вод. Чем больше воды взаимодействовали с породами, что осуществлялось особенно наглядно в закрытых водоемах, тем они становились более минерализованными.

В результате формирования вод термальных источников за счет грунтовых и поверхностных вод на месте выхода вулканических газов путем их частичного растворения, окисления и взаимодействия с породами получились весьма своеобразные воды (табл. 54).

1. Высоконагретые. Температура соответствует точке кипения на высотах расположения источников.

2. Очень кислые. pH доходит до единицы, а бывает и ниже.

3. Преимущественно сульфатные с небольшим количеством хлора, реже сульфатно-хлоридные (Cl¹⁻ до 287 мг/л, SO₄²⁻ до 3842 мг/л, HSO₃¹⁻ до 2977 мг/л).

4. Спонтанные газы состоят из углекислого газа (до 90%) с примесью сероводорода, метана и азота.

5. Среди катионов наиболее характерными являются H¹⁺, NH₄¹⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺. Щелочные металлы присутствуют, но в меньших количествах, чем в других типах вод.

6. В водах мало брома, в связи с чем получается повышенный коэффициент Cl/Br, резко отличающийся от такового в натрово-хлоридных водах, формирующихся в породах морского комплекса.

7. Одновременно с хлором, даже когда его мало, в водах присутствует фтор. Отношение хлора к фтору колеблется в пределах 20 : 1, что близко

		Намчатка					о-в Кунашир		(Курильские острова)		
		Верхне-Копелевские	Восточно-Паужетские	Паужетские	Верхне-гейзерные	Мутновские	Вулкан Менделеева		Вулкан Головинна		
							Сев.-зап. соль-фатарное поле	Лечебный	Первый купол	Второй купол	Черепиховое поле, кальдер озеро
Анионы	F ⁻	0,20	0,10	0,08	—	—	—	—	—	—	—
	Cl ⁻	1,53	0,97	0,83	6,87	0,04	1,27	1,79	59,0	0,58	4,77
	Br ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SO ₄ ²⁻	82,16	96,77	97,70	86,60	99,87	68,98	93,86	38,60	50,59	90,21
	HSO ₄ ⁻	15,91	2,06	1,31	6,53	—	29,75	4,35	2,40	48,83	5,02
	CO ₃ ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	NO ₃ ⁻	0,20	0,10	0,08	—	NO ₂ 0,09	—	—	—	—	—
Сумма:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Недиссоциированные молекулы	H ₂ SiO ₃	0,0819	0,1712	0,1612	0,1958	0,2249	0,3657	0,4292	0,1245	0,4150	0,1400
	H ₃ AsO ₃	Нет	—	—	—	0,0012	—	—	—	—	—
	HBO ₂	0,0732	—	—	—	—	—	—	0,0272	—	—
	H ₂ S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	pH	2,62	3,4	3,3	6,25	1,7	1,65	2,63	2,50	1,31	2,55
	t°	98	98	97	98	100	98	90	—	—	—
Аналитик	Подольская	Бибицова		М. С. Су- етина	С. С. Кра- пивина	Е. Т. Ря- бичкина	Е. П. Ря- бичкина	Е. П. Ря- бичкина	Е. П. Рябичкина		

к соотношению их в фумарольных газах. В натрово-хлоридных водах, формирующихся в породах морского комплекса, при большом количестве хлора, мало или совсем нет фтора.

8. Мало натрия и калия, в связи с чем отношения $(Na + K/Cl)$ резко отличаются от такового в широко распространенных натрово-хлоридных водах, формирующихся в породах морского комплекса.

9. Много алюминия и железа; количество их значительно выше, чем во всех других типах вод, и находится в прямой зависимости от кислотности воды.

10. Присутствуют специфические компоненты, в частности, аммоний, количество которого достигает в некоторых случаях 275 мг/л, бор и мышьяк, столь обычные для вулканических эксгаляций.

11. Количество кремнекислоты колеблется в широких пределах. Больше всего ее в самых кислых водах; по мере уменьшения кислотности количество ее сперва уменьшается (при pH около 3), а потом снова увеличивается. В щелочных термальных водах содержание кремнекислоты, как мы знаем, снова достигает больших значений.

12. По сравнению с водами других источников вода гидросольфатар вулкана Кошелева обладает повышенной плотностью за счет повышенного содержания изотопов O_{18} и D.

Таким образом, гидросольфатары формируются на самой поверхности в окислительной обстановке на месте выхода вулканических газов за счет поверхностных вод при растворении в них сольфатарных газов и взаимодействия образовавшихся кислых вод с породами. Минерализация вод находится в прямой зависимости от активности сольфатар — концентрации сернистых газов и хлористого водорода в них и в обратной — от притока поверхностных вод, зависящих, в свою очередь, часто от времени года, и, наконец, от состава омываемых пород и длительности контакта воды с ними.

ИСТОЧНИКИ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ В ПОРОДАХ, ПЕРЕРОЖДЕННЫХ ПОСТВУЛКАНИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

Поверхностные воды, циркулирующие в старых сольфатарных полях, обогащенных алунитом, гипсом, серой и сульфидами, приобретают кислый характер, сульфатный состав, и в растворенных в них газах присутствует сероводород. По составу они приближаются к водам гидросольфатар, но резко отличаются температурным режимом. Условия формирования их иные и аналогичны формированию рудничных вод в зонах окисления. Представителем таких вод могут служить Кихпиньческие источники, находящиеся в верховьях р. Гейзерной на склоне вулкана Кихпиньч.

Лавы и туфы горы Белой перерождены в алуниты. Из алунитов вытекают источники с очень малым дебитом и с температурой 18°. Выходов горячих газов поблизости нет, так же как нет и термальных проявлений. Запах сероводорода очень сильный, несравненно сильнее, чем на активных сольфатарных полях. Из воды осаждается сульфурит. В отличие от кислых сульфатных вод гидросольфатар, они содержат значительные количества натрия и калия, отражая состав алунитов.

Формирование минерального состава таких вод протекает в особых условиях. Основные сульфаты и сульфиды в поверхностной зоне в присутствии атмосферной влажности и при обилии кислорода окисляются до кислых сульфатов, которые растворяются в циркулирующих грунтовых и поверхностных водах. Сероводород мог появиться в результате действия сульфурлирующих бактерий. Кислые сернокислые воды еще более ак-

тивно разлагают алуниты, переводя в раствор в виде сульфатов присутствующие в них Na, K, Al (табл. 55).

Таблица 55

Химический состав породы с вулкана Кихпиныч и воды Кихпинычских источников

Порода горы Белой		Вода источников	
Компоненты	Вес., %	Компоненты	Мг/л
		H ¹⁺	0,0009
K ₂ O	3,50	K ¹⁺	0,0058
Na ₂ O	3,04	Na ¹⁺	0,1555
MgO	0,80	Mg ²⁺	0,0200
CaO	0,30	Ca ²⁺	0,0382
FeO	Нет	Fe ²⁺	0,0080
Fe ₂ O ₃	0,45	Fe ³⁺	Нет
Al ₂ O ₃	27,60	Al ³⁺	0,0426
SO ₃	25,30	SO ₄ ²⁻	0,6089
Cl	Нет	Cl ¹⁻	0,0142
SiO ₂ ¹	29,66	* H ₂ SiO ₃	0,1167

Аналитики Н. Н. Постникова, М. С. Суетина.

Температура воды 18°, рН = 2,15.

¹ H₂O не приводится.

ЗОНАЛЬНОСТЬ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Мы рассмотрели условия формирования и особенности состава термальных вод в местах выхода на поверхность вулканических газов и измененных пород. Формирование термальных вод в более глубоких зонах скрыто от наблюдений, и о них мы можем судить по особенностям газового и ионного состава вод, формировавшихся на глубине. Район вулкана Менделеева на острове Кунашир представляет собой прекрасный пример деятельности термальных источников, имеющих воды различного химического состава, зависящего от условий формирования их в ареале магматического очага, выделяющего газы эксгаляции.

На высоте 400—500 м вокруг молодого данитового купола вулкана Менделеева находятся активные сольфатарные поля. В районе, северо-восточного сольфатарного поля на крутых склонах выходят сотни струй газов, температуры которых около 100°. Газовые смеси состоят из паров воды, углекислого газа, присутствуют в них сероводород и сернистый газ. Хлористого водорода мало (HCl = 15%, S = 85%). Ниже по склону на расстоянии полутора километров от купола на высоте 200 м в русле р. Кислой на термальной площадке, обеспечивающей скопление грунтовых и поверхностных вод, на месте выхода газов образуются водоемники с кислой сульфатной водой, содержащей углекислый газ (табл. 56). Состав воды близок к составу искусственного конденсата сольфатарных газов с вышерасположенного термального поля. Хлора в воде мало. Еще ниже, на высоте 110 м в расстоянии 1,5 км от гидросальфатар с борта Кислой речки вытекает Нижне-Менделеевский источник. Дебит его значительный и не зависит от атмосферных условий. Вода нагрета до 98°, кислая (рН 1,63), но отличается от воды вышерасположенных гидросольфатар повышенным содержанием, наряду с сульфатным ионом, иона хлора (табл. 56).

**Химический состав газов и вод термальных источников
на склонах вулканов Менделеева, Кошелева и Кихпинич**

	Вулкан Менделеева			Вулкан Кошелева				Кихпинич	
	Гидросоль-фатара	Нижне-Менделеевский	Горячий пляж	Верхне-Кошелевские	Озерновские	Сивучинские	Паужетские	Верхней-зеленая гидросольфатара	Гейзер долины Гейзеров

Состав газов, объемн.%

CO ₂	87,07	10,55	13,10	90,62	0,46	83,60	9,0	—	—
CH ₄	2,40	0,35	20,02	1,07	19,50	15,00	—	—	—
CO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂	0,70	0,40	—	—	—	—	—	—	—
N ₂	9,83	87,70	65,74	8,27	80,04	1,40	91,0	—	—
O ₂	—	1,00	1,14	—	—	—	—	—	—
Аналитик или литературный источник	К. М. Флоренский	К. М. Флоренский	К. М. Флоренский	С. С. Крапивина	Б. И. Пийп (1937)			—	—

Состав воды, экв.-%

Катионы

H ¹⁺	17,62	37,90	—	15,92	—	—	—	—	—
NH ₄ ¹⁺	—	2,91	0,01	34,56	—	1,90	—	35,15	—
K ¹⁺	0,64	6,08	8,97	2,66	0,60	48,97	3,41	1,37	5,24
Na ¹⁺	—	6,87	84,28	16,91	52,94	—	89,64	6,53	89,18
Ca ²⁺	1,64	15,02	6,16	14,78	43,86	32,87	6,31	29,21	4,56
Mg ²⁺	3,45	11,20	0,58	7,19	2,60	16,26	0,64	27,74	1,02
Fe ²⁺	3,86	14,13	—	0,13	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	17,60	0,41	—	7,39	—	—	—	—	—
Al ³⁺	55,65	5,36	—	0,40	—	—	—	—	—
Mn ²⁺	0,04	0,04	—	0,06	—	—	—	—	—
Ti ⁴⁺	—	0,08	—	—	—	—	—	—	—
Сумма:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Анионы

F ¹⁻	—	—	0,06	0,20	—	—	—	—	—
Cl ¹⁻	13,36	48,37	96,16	1,53	31,29	43,83	95,79	6,87	83,27
SO ₄ ²⁻	74,79	35,30	1,63	82,16	67,97	37,72	2,98	86,60	8,09
HSO ₄ ¹⁻	11,80	16,33	—	15,91	—	—	—	—	—
HCO ₃ ¹⁻	—	—	2,09	—	0,78	18,45	0,53	6,53	4,57
CO ₃ ²⁻	—	—	—	—	—	—	0,53	—	4,04
Сумма:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Вулкан Менделеева			Вулкан Кошелева				Кихпиныч	
	Гидросоль- фатара	Нижне- Менделе- евские	Горячий пляж	Верхне- Кошелевские	Озерновские	Сивучинские	Паужетские	Верхней- зерная гидро- сульфатара	Гейзер Доли- ны Гейзеров
Недиссоциированные молекулы									
H ₂ SiO ₃	0,3666	0,3372	0,3094	0,0819	0,1170	0,090	0,156	0,1958	0,3325
HBO ₂	—	0,0508	0,1048	0,0732	—	0,188	—	—	0,0841
H ₂ As ₂ O ₃	—	—	0,0008	—	—	0,0002	0,0015	—	—
H ₂ S	—	—	—	—	—	—	—	есть	—
Общ. мин., г/л	3,2929	4,2800	4,5885	1,1429	1,3471	1,622	3,166	0,3927	2,0220
pH	2,10	1,63	8,1	2,6	8,2	6,2	5,7	6,25	8,7
t°	97	98	98,9	98	84	46,5	99	98	98,9
Аналитик	Г. Ф. Про- кофьева	В. П. Ря- бличкина	С. С. Кра- пивина	Подоль- ская	—	—	Е. П. Ряблич- кина	М. С. Суети- на	С. С. Криви- вина

Генетическая связь источника с газовой деятельностью вулкана Менделеева очевидна; он по существу вытекает из-под сольфатарного поля. Разница в высотах выхода газов и воды 300 м. Вулканические газы, отделяющиеся на глубине из остывающей магмы, состоящие из паров воды, HCl, H₂S, SO₂, CO₂ и других, по пути проникновения к поверхности проходили через породы, насыщенные водой. Они нагревали воду, а хлористый водород и сернистый газ растворялись в ней, придав воде сульфатно-хлоридный характер. Нерастворившиеся в кислой воде при этих температурах и атмосферном давлении углекислый газ и сероводород проникли к поверхности и проявились на больших высотах в газовых струях. В местах разгрузки в пониженных участках высоконагретые сульфатно-хлоридные воды вышли на поверхность.

На высоте 40 м находится источник Кислый ключ с сульфатно-хлоридной водой, близкой по составу к Нижне-Менделеевским источникам. На самое побережье Тихого океана выходят перегретые натрово-хлоридные воды с азотом и небольшим количеством углекислого газа (табл. 56). По мнению В. В. Иванова, воды формировались на глубине в осадочных породах морского комплекса.

Однако здесь нельзя не обратить внимания на сходство в составе и условиях выхода по отношению к действующим вулканам Кошелева (остров Кунашир) и Кихпиныч (Камчатка) таких же перегретых натрово-хлоридных вод.

В кальдере вулкана Кошелева сосредоточены мощные сольфатары, нагретые до 98°, состоящие из паров воды, углекислого газа и сероводорода со следами сернистого газа. Из поверхностных вод (тающие снежинки) на месте их выхода в пониженных местах образуются водоемчики, лужи, ручьи. Проходящие сквозь воду газы нагревают ее до кипения, часть из них растворяется в воде, часть в виде пузырьков проходит сквозь нее. Воды Кошелевских гидросольфатар кислые (pH=2,62), сульфатные (SO₄²⁻ — 0,5923 г/л, HSO₄¹⁻ — 0,2320 г/л, Cl¹⁻ только 0,0084 г/л), аммонийные (NH₄¹⁺ — 0,0936 г/л), с магнием, кальцием,

железом и щелочными металлами, содержат бор (0,0732 г/л). Это типичные гидросольфатары, образующиеся в результате растворения вулканических газов в атмосферных водах на месте их выхода. Близкими являются источники у подножия вулкана (Нижне-Кошелевские и Восточно-Паужетские). Они тоже кислые, существенно сульфатные, с малым содержанием хлор-иона (0,0113 г/л), аммонийные (NH_4^{1+} — 0,194 г/л). Во всех трех упомянутых источниках спонтанный газ на 90% состоит из углекислого газа, к нему примешиваются метан, сероводород и азот. Кроме гидросольфатар в районе имеются термальные источники, не связанные с термальными полями, формирующиеся за счет инфильтрационных вод более глубокой циркуляции. К ним относятся Сивучинские термальные источники, находящиеся в 10 км от вулкана. Они выходят на склоне тектонической долины р. Четвертой, имеющей широтное простирание. Вода с температурой 48° слабо кислая (рН = 6,2), хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатная, с более повышенным количеством щелочных металлов, чем в гидросольфатарах (см. табл. 54).

Влияние вулканических экзгаляций скрыто от наблюдателя, но ярко проявляется на составе спонтанных газов, состоящих до 90% из углекислого газа, метана — до 10%, и сероводорода. В воде много бора (0,183 мг/л). Судить об источниках сульфатного иона, хлор-иона и карбонатного иона в воде трудно, однако можно думать, что они присутствуют в ней в результате растворения на некоторой глубине вулканических газов.

Сивучинские источники отличаются от описанных нами Нижне-Менделеевских источников меньшей кислотностью и содержат гидрокарбонат. Вулканический углекислый газ в менее кислой воде растворялся в большей степени и реагировал с ней с образованием угольной кислоты.

С северной стороны вулкана Кошелева находятся Паужетские и Озерновские термальные источники. Первые по геологическим условиям, большому дебиту, химическому и газовому составу и генетическим коэффициентам относятся В. В. Ивановым тоже к водам глубокой циркуляции, формирующимся так же, как и источники Горячего пляжа в осадочных породах морского комплекса. Их воды щелочные, натрово-хлоридные: Na^{1+} — 1,713 г/л, Cl^{1-} — 1,1007 г/л, сульфата относительно мало 0,0804 г/л. Спонтанный газ состоит преимущественно из азота с незначительной примесью углекислого газа.

В Озерновских термальных источниках с натрово-хлоридно-сульфатной водой влияние вулканических экзгаляций сказывается сильнее и проявляется в энергичном выделении из них сероводорода. Близко-го состава воды выходят на склонах вулкана Кихпиньч. Гидросольфатары с кислой сульфатной водой с удалением от вулкана сменяются щелочными натрово-хлоридными водами гейзерного проявления (табл. 56). Такая закономерность изменения состава вод в районах вулканов и приуроченность к их периферии перегретых щелочных натрово-хлоридных вод, вероятно, не случайна и частично объясняется влиянием вулканических экзгаляций при формировании их в определенных глубинных зонах и дальнейшим метаморфизмом вод.

Для того, чтобы понять особенности разнообразия химического состава термальных вод в районах действующих вулканов, необходимо учитывать две стадии их формирования: первичную и вторичную — процесс их метаморфизма при циркуляции в породах.

Будем исходить из предпосылки, что магма находится на таком этапе, когда из нее отгоняются все газы — H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , HF и другие, мигрирующие по трещинам и порам в породах в направлении меньшего давления, т. е. к поверхности.

В зависимости от глубины, на которой будет происходить конденсация и растворение вулканических газов, а также смешение их с инфильтрационными водами, будут формироваться воды различного химического состава. Эти факторы и обусловят зональность вод в районах активных вулканов.

Вся толща, в которой происходит формирование подземных вод, может быть в зависимости от глубины разделена на ряд зон.

I зона — глубинная. На глубине в восстановительной обстановке, где ограничены процессы окисления, будет происходить образование хлоридных вод. Гидрокарбонатный ион в кислой воде не появляется, H_2S не окисляется до сульфата. Кислая хлоридная вода при взаимодействии с породами, пройдя все стадии изменения ее катионного состава, находящегося в зависимости от изменения кислотности воды, становится менее кислой натрово-хлоридной. При условии продолжения проникновения через эти воды вулканических газов в них появится гидрокарбонатный ион и образуются хлоридно-гидрокарбонатные воды.

Хлоридные воды без гидрокарбонатов могут сохраниться в случае миграции вод на первом хлоридно-кислотном этапе от зон влияния вулканических газов.

II зона — приповерхностная. Характеризуется окислительной обстановкой, вызываемой проникновением на эти глубины воздушного кислорода. В этих условиях за счет растворения и окисления вулканических газов образуются сульфатно-хлоридные воды. Гидрокарбонатный ион в кислой сульфатной воде почти не появляется. CO_2 в качестве газа проникает к поверхности.

III зона — поверхностная. Характеризуется атмосферным давлением и резко окислительной обстановкой. Образуются сульфатные воды в результате окисления H_2S и других газообразных производных серы. HCl теряется как газ, предварительно растворившись в водах более глубокой циркуляции. Гидрокарбонатный ион в кислой сульфатной высокотемпературной воде не появляется. CO_2 в виде свободного газа составляет основной компонент газовых струй.

В щелочных водах CO_2 пропадает как газ, переходя в ион гидрокарбоната. Аллен (Allen, 1922) задался целью для Йеллоустонского парка вычислить состав газов гейзерных бассейнов со щелочной водой, исходя из состава газов сульфатных вод. По его расчетам вышло, что в гейзерных бассейнах растворялось 90% CO_2 газовых эксгаляций. Малое количество CO_2 и, наоборот, большое количество CH_4 , N_2 и Ar в газах щелочных гейзерных вод есть, по мнению Аллена, результат подземного поглощения CO_2 .

Отражая в своем химическом составе глубинную зональность формирования, термальные воды в районах активного вулканизма приобретают особый вид зональности. Пространственно они будут распространяться вокруг центров вулканической деятельности. На высоких уровнях — в кратерах и на склонах вулканических сооружений выходят кислые сульфатные воды, формирующиеся из грунтовых и поверхностных вод, растворявших отфильтрованные на глубине вулканические газы, в месте их выхода на поверхность земли. В более пониженных местах вокруг вулканического сооружения выходят кислые сульфатно-хлоридные воды, образующиеся из инфильтрационных вод, подсекших и растворивших вулканические газы на некоторой глубине в приповерхностной окислительной обстановке. В еще более пониженных и удаленных от центра выделения газов местах будут выходить хлоридные и углекислые термы, образовавшиеся за счет инфильтрационных вод более глубокой циркуляции, подсекших и растворивших вулканические газы в условиях более высо-

кого внешнего давления в восстановительной обстановке. В зависимости от температуры воды, обусловленной температурой вулканического газа и интенсивностью его выделения, будут образовываться или хлоридные высоконагретые или углекислые слабо нагретые воды. Такое зональное распределение вод мы наблюдали вокруг вулканов Кошелева и Кихпинич на Камчатке и Менделеева и Головнина на острове Кунашир.

Следовательно, на первой стадии формирования термальных вод при растворении в них вулканических эксгалаций, на глубине образуются кислые хлоридные воды, которые во время циркуляции по трещинам эволюционируют до щелочных. Однако это возможно в случае особого состояния магмы, когда из нее выделяются значительные количества галоидных газов. Признавая, что галоидная стадия кратковременна и не обильна, можно предполагать, что в преобладающих случаях при конденсации вулканических газов, состоящих преимущественно из H_2O , CO_2 , H_2S и при взаимодействии их с метеорными водами, на глубине образуются слабо кислые и нейтральные углекислые воды. Кислые сульфатные воды в этих случаях будут образовываться вблизи и на поверхности в результате окисления H_2S и других производных серы до сульфатов.

В вулканологической литературе по вопросу метаморфизма вод существуют большие разногласия.

По мнению Бунзена, кислые источники являются предшественниками щелочных. Аллен и Дей (Allen a. Deu, 1935) принципиально возражают против этого, но считают возможным образование гейзерных бассейнов со щелочной водой лишь после сульфатного периода только в том случае, когда температура была настолько высока, что уже в верхних слоях метеорная вода превращалась в пар. Со временем при понижении температуры вода опускалась на большие глубины, достигая менее летучих магматических эманаций и солей. Причем авторы больше склоняются к тому, что из магмы выделялись $NaCl$ и KCl , а не HCl , поэтому вообще на глубине образовывались щелочные воды.

По Барту (Barth, 1950), эволюция термальных источников зависит от различной скорости миграции отдельных компонентов в водах, зависящей от физико-химических свойств их. Барт считает, что эволюция источников идет от кислых к щелочным и от сульфатных к хлоридным и карбонатным. Это он объясняет следующим образом: поскольку серная кислота имеет более высокую температуру кипения, чем другие сильные кислоты, постольку она будет накапливаться в источниках на более ранних стадиях. Кислоты с более низкой точкой кипения, находящиеся в связи с ней, при высокой температуре испаряются. Последующие стадии горячих источников характеризуются уменьшением концентрации сульфатов и увеличением концентрации хлора, фтора, брома и карбонатов.

Мы предполагаем, что эволюция термальных вод глубинного происхождения и в случае, если магма эксгалирует наравне с другими газами большие количества HCl , будет идти от кислых хлоридных к щелочным хлоридно-гидрокарбонатным. При проникновении вод к поверхности в результате окисления растворенного в них сероводорода происходит покисление их и появление в них сульфатного иона. В случае выделения из магмы преимущественно H_2S и CO_2 , эволюция глубинных вод будет идти от слабо кислых и нейтральных гидрокарбонатных к кислым сульфатным по мере окисления сероводорода в приповерхностных этажах. При формировании термальных вод на поверхности в местах выхода вулканических газов эволюция вод будет идти от кислых к менее кислым по мере взаимодействия вод с породами.

Формирование состава термальных вод

Высоконагретые воды, обогащенные ионами хлора, сульфата и гидрокарбоната за счет растворения вулканических газов, активно взаимодействуют с контактируемыми породами и обогащаются породобразующими и микроэлементами. Таким образом, источником минерального состава термальных вод в районах активных вулканов частично являются вулканические экзгалазии (Cl , SO_4 , HCO_3 , NH_4 , F , B , As и, возможно, некоторые металлы), а частично горные породы, находившиеся в контакте с циркулирующими водами (основная масса металлов).

Катионный состав вод стоит в прямой зависимости от кислотности воды, ее температуры и концентрации ионов хлора, сульфата и гидрокарбоната.

На примере Верхне-гейзерных гидросольфатар прекрасно видна зависимость катионного состава воды от катионного состава вмещающих пород, причем соответственно переродились и сами породы (табл. 57).

Таблица 57

Катионный состав воды и вмещающих пород Верхне-Гейзерных гидросольфатар, % от суммы катионов

	Si	Ti	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ca	Na	K	Сумма
Андезит неизменный . . .	49,5	0,6	18,0	5,2	4,3	2,6	9,3	5,7	4,8	100,0
Вода	80	—	—	—	—	4	13	2	1	100,0
Андезит перерожденный . .	25,0	1,8	45,8	3,0	—	—	—	8,8	15,6	100,0

Следовательно, при воздействии на лаву термальной сернокислой воды, с рН около 5, кальций, магний и частично натрий перешли в воду, порода соответственно ими обеднилась и переродилась в алунино-каолинито-опаловую глину.

На вулкане Кошелева воды более кислые (рН = 3,62). В закрытых водоемчиках они перерождают андезит в минеральную грязь, которая обеднена кальцием, магнием, натрием, калием, тогда как воды соответственно ими обогащены (табл. 58).

Таблица 58

Катионный состав воды и вмещающих пород вулкана Кошелева, % от суммы катионов

	Si	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ca	Mg	Na	K	Сумма
Андезит неизменный	45,1	19,1	4,0	8,0	10,2	2,4	7,7	3,5	100,0
Вода	33,0	—	8,0	—	18,0	6,0	28,0	7,0	100,0
Минеральная грязь .	58,8	25,7	4,7	6,9	0,8	1,2	1,9	—	100,0

Наконец, еще более кислые сульфатные воды при взаимодействии с породами переводят в раствор и алюминий и железо, которыми соответственно обедняется перерожденная порода, превращаясь в опалолит (все компоненты породы, кроме Si, Ti, перешли в раствор).

Не только породообразующие, но и микроэлементы, в частности рудные металлы, переходят из пород в воду. Это наглядно видно из результатов спектральных анализов (табл. 59) пород и продуктов перерождения с сольфатарного поля вулкана Швелуч.

Таблица 59

Состав микроэлементов, присутствующих в андезитодой лаве вулкана Швелуч, в измененных породах (опалолитах) и выцветах

Породы	Be	As	Cu	Co	Ni	Pb	Zn	Ga	Cr	V	Ba	Sr	Ti
Свежий андезит . . .	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
Опалолит	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Выцвет	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	—	Сл.

Согласно приведенным данным, часть микроэлементов обнаружена в выцвете, представляющем сухой остаток солей из циркулировавших в глинистых образованиях растворов. В измененной породе — опалолите обнаружена только медь.

Кремний в водах камчатских и курильских термальных источников присутствует всегда. Наиболее обогащены кремнием самые кислые и самые щелочные воды. В водах с кислотностью 2—7 кремний содержится в минимальных количествах (фиг. 45). В среднем H_2SiO_3 содержится при:

pH < 2 336, мг/л (мах. 415);
 pH 2,0—3,5 170; »
 pH 5,7—7,6 120; »
 pH > 8 300 (мах. 380).

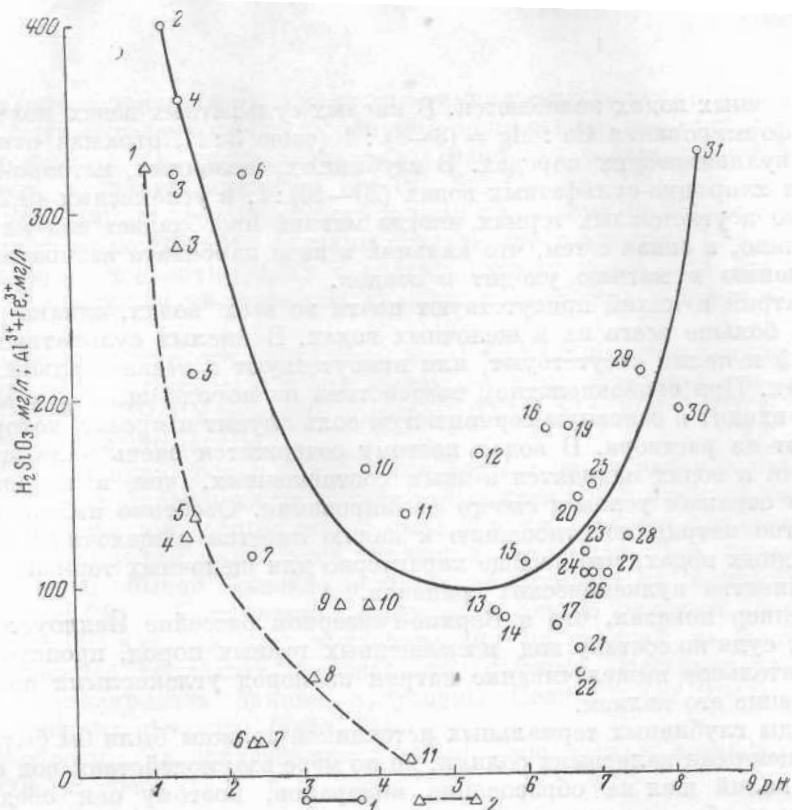
В кислых водах количество кремния находится в прямой зависимости от концентрации сульфатного и хлоридного ионов, в водах с кислотностью выше трех, в основном, от температуры воды (фиг. 46). H_2SiO_3 содержится:

в перегретых водах до 380, мг/л
 в кипящих водах (98—92°) до 218 »
 в горячих (75—85°) до 130 »
 в теплых (70—40°) меньше 100 »

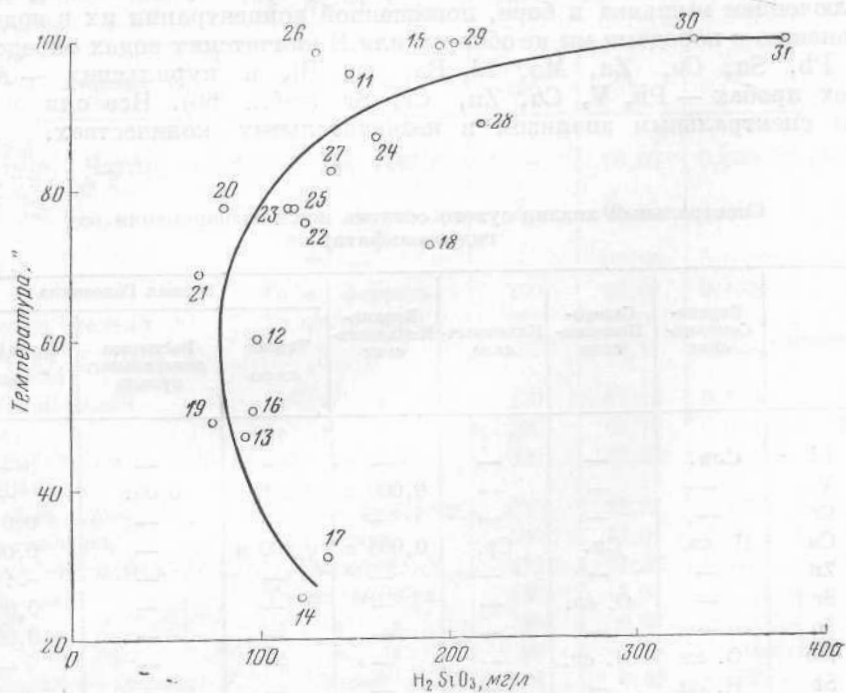
Вообще же в термальных водах Камчатки 500 мг/л H_2SiO_3 является предельной величиной.

Содержание в водах алюминия и железа стоит в прямой зависимости от кислотности воды. В водах с pH > 4 ни железа, ни алюминия обычно нет. Колебания Al и Fe в кислых водах в основном обусловлены концентрацией сульфатного и хлоридного иона.

Кальций и магний присутствуют в воде всегда и количества их часто не зависят от температуры, кислотности и состава воды. Почти во всех камчатских водах кальций преобладает над магнием, однако их отношения



Фиг. 45. Зависимость между составом воды и ее кислотностью:
 1 — изменение содержания H_2SiO_3 ; 2 — $Al^{3+} + Fe^{3+}$



Фиг. 46. Зависимость между содержанием H_2SiO_3 в воде и ее температурой

в различных водах колеблются. В кислых сульфатных водах поверхностного формирования $Ca : Mg = (3-8) : 1$ (чаще 3:1), отражая отношения их в вулканических породах. В глубинных, щелочных, натрово-хлоридных и хлоридно-сульфатных водах (20—40): 1, в углекислых (0,2—3):1. Только в углекислых термах иногда магний преобладает над кальцием возможно, в связи с тем, что кальций в виде карбоната избирательно по отношению к магнию уходит в осадок.

Натрий и калий присутствуют почти во всех водах, однако естественно больше всего их в щелочных водах. В кислых сульфатных водах натрий и калий отсутствуют, или присутствуют в незначительных количествах. При сернокислотном воздействии на породы щелочные металлы часто входят в основную сернокислую соль алунит и ярозит, которые выпадают из раствора. В водах поэтому содержится очень мало щелочей. Щелочи в водах находятся в иных соотношениях, чем в породах, тем самым отражая условия своего формирования. Особенно избыточное количество натрия по отношению к калию имеется в щелочных натрово-хлоридных водах, что вообще характерно для щелочных термальных вод большинства вулканических районов.

Феннер показал, что в Верхне-Гейзерном бассейне Йеллоустонского парка, судя по составу вод и измененных горных пород, происходит не избирательное выщелачивание натрия из пород углекислыми водами, а замещение его калием.

Воды глубинных термальных источников должны были бы быть более обогащенными калиевыми солями, но по мере взаимодействия вод с породами калий шел на образование минералов, поэтому они обеднялись калием и обогащались натрием.

Воды термальных источников в районах активных вулканов Камчатки и Курильских островов содержат ряд микроэлементов, но, за исключением мышьяка и бора, повышенной концентрации их в водах по сравнению с породами мы не обнаружили. В камчатских водах определены Sb, Pb, Sn, Cu, Zn, Mo, Li, Ba, Sr, Bi, в курильских — в четырех пробах — Pb, V, Si, Zn, Cr, Sr (табл. 60). Все они определены спектральным анализом в незначительных количествах.

Таблица 60

Спектральный анализ сухого остатка после выпаривания вод гидросульфатар

Элементы	Верхне-Семячинские	Северо-Кошелевские	Кихпининские	Верхне-Менделеевские	Вулкан Головинна		
					Теплое озеро	Восточнее центрального купола	Черепახовое поле
Li	Слн.	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	0,000 <i>n</i>	0,001	0,001	—
Cr	—	—	—	—	—	—	0,0 <i>n</i>
Cu	Н. сл.	Сл.	Ср.	0,000 <i>n</i>	0,000 <i>n</i>	—	0,00 <i>n</i>
Zn	—	—	—	—	—	—	~1%
Sr	—	О. сл.	—	—	—	—	0,0 <i>n</i>
Sn	—	—	—	—	—	—	0,00 <i>n</i>
Mo	О. сл.	Н. сл.	—	—	—	—	—
Sb	Н. сл.	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	Сл.	—	—	—	0, <i>n</i>

Благодаря присутствию в камчатско-курильских водах бора и мышьяка может быть выделена особая провинция термальных вод вулканического происхождения. Из рудных элементов наиболее характерными для вод активных вулканов являются Sb, Pb, Sn, Cu, Zn, Mo; однако вопрос об их источнике и приуроченность к тому или иному генетическому типу вод остается неясным. Мы склонны считать, что в основной массе они выщелочены из контактируемых с водами горных пород, что мы неоднократно показывали на примерах анализа вод, свежих и перерожденных пород.

В районах активного вулканизма воды термальных источников характеризуются перегретостью и высоконагретостью, своеобразным газовым (CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4) и ионным составом (Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , As, В) и высокой кислотностью.

Однако близкий состав могут иметь воды и не из районов активного вулканизма, а формирующиеся путем выщелачивания этих компонентов из пород, локально обогащенных ими. Кислотность же вулканических вод очень меняется в процессе эволюции источника. Для определения генезиса воды обычно большие надежды возлагаются на коэффициенты, в частности Cl/В. Соглашаясь с этим, необходимо отметить, что величина его даже для заведомо вулканических эксгалляций не постоянна, хотя и имеется тенденция повышенного значения. Небезынтересно будет проанализировать данные, полученные Селивановым (1947) для некоторых наших образцов (табл. 61).

Все образцы, за исключением первого, относятся к возгонам Билюкая, нашего сбора 1938 г.

Содержание Cl и Вг в возгонах,

(По Селиванову, 1947)

Таблица 61

Состав возгона	Место взятия	Температура, °	Cl	Вг	Cl/Вг
Нашатырь. Чистые белые кристаллы	Туйла; сбор 1936 г.	—	66,63	0,000828	80500
Нашатырь белый	Билюкай, поток, октябрь 1938 г.	465	65,86	0,04580	1440
То же	То же	»	63,56	0,00975	6520
» »	То же февраль	290	66,88	0,10200	656
Нашатырь желтый	То же октябрь	275	16,01	0,0053	12500
Нашатырь желтый, засоренный	» » »	265	16,11	0,02310	598
Нашатырь белый	» » »	240	62,15	0,11800	527
То же	» » »	290	66,71	0,01810	3710
Нашатырь плотный желтоватый	То же, 1938	300	62,25	0,12700	490
Нашатырь серый	Щелочная фумарола	350	52,25	0,8380	624
Галит+сильвин	Тиранус	500	57,01	0,0980	582
Молизит+нашатырь	Билюкай	475	27,35	0,1230	222
Фтористый	То же октябрь	150	7,83	0,0100	783
То же	» » »	90	0,66	0,00241	282
» »	» » »	90	0,39	0,06148	264
Пиккереит+эпсомит	Козей	214	0,492	0,00764	64
Сульфат Al, Fe, Mg	То же	200	1,06	0,01180	90
» » » »	» » »	214	2,23	0,0724	30

Как уже отмечалось, хлор является одним из характерных элементов для вулканических эксгаляций. Он присутствует не только в галогенидах, но и в существенно сульфатных возгонах, а также задерживается в лаве. Количество брома в образцах сильно колеблется и не всегда следует за содержанием хлора, а поэтому отношения хлора к бромю непостоянны. Наибольший Cl/Vr коэффициент в хлоридах, осадившихся непосредственно из газов, выделяющихся из свежего раскаленного базальтового потока. Эти данные наиболее интересные. Однако, если мы сравним их для разных образцов, то увидим и здесь большие колебания (от 80500 до 222).

В смеси галита и сильвина (NaCl + KCl), осадившейся из высокотемпературных газов ($T > 500^\circ$), Cl/Vr всего 588. В нашатырях, осадившихся в одинаковых условиях, колебания Cl/Vr очень значительные: наибольшая величина наблюдается для нашатыря с Туйлы за счет очень малого количества Vr. Образец перед анализом хранился на два года дольше, чем взятые с Билюкая. В нашатырях с потоков Билюкая колебания Cl/Vr от 12500 до 527, в результате различного содержания в галоидах брома (Cl около 60%; Vr от 0,0053 до 0,11800%).

Таблица 62

Содержание Cl и Vr в конденсатах и водах, мг/л
(По Башариной, 1956)

Характеристика и место взятия	t°	Cl	Vr	Cl/Vr
Конденсат сольфатарных газов с вулкана Шевелуч	296	2720	2,65	1026
То же	185	365	4,46	82
» »	280	10244	2,71	4297
» »	210	2055	6,01	340
Вода натрово-хлоридная щелочная из гейзера Великана	989	8588	13	660
Вода гидросольфатар Кошелевского вулкана	98	84	Не обнаружен	Большой

В минералах, образовавшихся при взаимодействии газов с породами, коэффициент Cl/Vr значительно меньше и не имеет таких больших колебаний, как у хлоридов (в сульфатах Cl/Vr от 30 до 282). Пониженный коэффициент Cl/Vr в сульфатах должен быть отнесен за счет малого количества хлора (Cl от 0,39 до 2,38%; колебания Vr в пределах 0,00241—0,0724%). В самих лавах Cl/Vr тоже низок.

В конденсатах сольфатарных газов (Башарина, 1956) колебания Cl/Vr не меньше, чем в возгонах (от 82 до 4297), и обязаны переменным количествам хлора — 365—10244 мг/л. Количества брома в них близкие — 2,71—6,01 мг/л.

В водах гидросольфатар Кошелевского вулкана при незначительном содержании хлора бром не был обнаружен.

В щелочных натрово-хлоридных водах, вытекающих из подножий вулканов, при большом содержании в них хлора, отношение Cl/Vr около 300, что близко к отношению в воде морской. Это соотношение для В. В. Иванова было одним из доказательств формирования данных вод в третичных породах морского комплекса. Для вулканических эксгаля-

ций Cl/F сильно варьирует, поэтому он не может быть решающим относительно степени влияния вулканических эксгаляций, хотя и имеется определенная тенденция к его повышенным значениям в вулканических эксгаляциях.

Вторым генетическим коэффициентом может быть Cl/F. В вулканических газах совместно с хлором содержатся те или иные количества фтора. В табл. 63 приводятся данные немногочисленных анализов. К сожалению, в газах определений фтора очень мало, что связано с трудностями анализа в его присутствии. Из этих немногочисленных данных мы видим, что в вулканических газах Cl/F колеблется в пределах (6—30) : 1 (табл. 63). В водах гидросольфатар при незначительных количествах хлора фтор: присутствует и отношения Cl/F близкие к тем, какие мы наблюдали в газах. (6—24) : 1. В натрово-хлоридных щелочных термальных водах при большом количестве хлора фтора нет. Фтор как самый активный элемент мог больше,

Таблица 63

Содержание хлора и фтора в газах и в водах гидросольфатар, г/л

Место взятия пробы	Cl	F	Cl/F
Паужетские гидросольфатары	0,0113	0,0006	18:1
Нижне-Кошелевские »	0,0097	0,0004	24:1
Верхне-Кошелевские »	0,0084	0,0006	14:1
Восточно-Паужетские »	0,0067	0,0004	17:1
Заповедные »	0,0076	0,0012	6:1
Ключевой вулкан. Вулканические газы (Башарина, 1953)	0,0117	0,009	13:1
Среднее из 7 анализов			
Вулкан Швелуч. Конденсат вулканических газов с купола Суелич (Башарина, 1956), среднее из двух анализов . .	1,549	0,0049	31:1

Таблица 64

Изотопический состав вод термальных источников *

Наименование источника	Суммарная плотность, γ	D, γ	O ¹⁸ , γ
Гидросольфатара вулкана Кошелева	+4,1	+1,8	+2,3
Вода гейзера Долины гейзеров	+2,6	+7,6	-5
Оксигенные термальные источники	-0,5	+3,6	-4,1

* Превышение плотности определено по отношению к плотности московского речного стандарта и выражено в частях на миллион.

чем хлор, теряться при эволюции источника, перейти в нерастворимые продукты реакций. Таким образом, коэффициент Cl/F меняется. Однако одновременное присутствие хлора и фтора в водах может говорить о вулканическом влиянии.

Отношения тех или иных катионов к анионам, например Na/Cl, по нашему мнению, не могут явиться определяющими факторами степени вулканического влияния, поскольку поведение катионов подвержено сильному колебанию, зависит от кислотности вод и меняется в процессе взаимодействия вод с породами.

Обычно большие надежды возлагаются на данные измерений изотопического состава вод. Отметим, что в этом случае необходимо знать изотопический состав вулканических газов и, в частности, магматической воды. Этих данных, к сожалению, нет.

Первые измерения изотопического состава камчатских вод дали незначительные результаты.

Определение изотопического состава вод было произведено в источниках, формирующихся непосредственно на выходе сольфатарных газов

Таблица 65

Классификация термальных источников в вулканических районах, составленная в соответствии с данными Дональда (Donald, E. White a. W. W. Brannock, 1950)

Термальные источники	Тепло	Вода	Минеральный состав	Газы
I. Невулканические	От нормального геотермического режима Земли	Метеорная	Из окружающих пород	Из атмосферы (N ₂ , Ar)
II. Промежуточные	Вулканическое	Метеорная	Из окружающих пород	Из атмосферы и окружающих пород
III. Вулканические	Вулканическое	Частично вулканическая (конденсированный пар), частично метеорная	Частично вулканический (Cl ⁻¹ , F ⁻¹ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , NH ₄ ¹⁺ , B, As и часть CH ₄), частично из окружающих пород (Si, Al, Fe, Na, K и др.)	Вулканические (CO ₂ , H ₂ S, CH ₄) как небольшая примесь метаморфические и атмосферные (N ₂)

(Верхне-Кошелевские), в источниках, формирующихся на глубине в районе действующих вулканов (Долина Гейзеров), и, наконец, в источниках вне зоны активного вулканизма (Оксинские).

Вода гидросольфатары вулкана Кошелева имела аммонийно-натрово-кальциево-сульфатный состав и температуру 98°, вода гейзеров — хлоридно-натровый состав и температуру 98°, вода Оксинских источников натрово-сульфатный состав и температуру 56°.

Наибольшее превышение плотности, связанное с присутствием тяжелого кислорода, имеет вода гидросольфатары (табл. 64). Вода Оксинских источников имеет повышенное количество дейтерия. Наоборот, количество дейтерия в воде гидросольфатары минимальное. Такое различие в изотопическом составе вод могло частично объясняться примесью конденсированных вулканических паров, которые, судя по повышенному содержа-

Классификация вулканических термальных источников

Источники	Среда в области формирования вод	Температура воды	Состав		
			анионов	катионов	газа
I. Глубинного формирования:					
1. Хлоридные	Восстановительная	Часто перегретые	Cl, B, As	Si, Na, K	N ₂ , мало CO ₂
2. Хлоридно-гидрокарбонатные	Восстановительная	Менее горячие	Cl, HCO ₃	Ca, Mg, Na, K, Si	CO ₂ , N ₂
II. Приповерхностного формирования: сульфатно-хлоридные	Окислительная	Горячие	Cl, SO ₄	Si, Al, Fe, Ca, Mg	CO ₂ , H ₂ S, CH ₄
III. Поверхностного формирования — сульфатные	Окислительная	Горячие	SO ₄	NH ₄ , Si, Al, Fe, Ca, Mg	CO ₂ , H ₂ S, CH ₄

нию тяжелого кислорода в ряде минералов и пород, могут быть обогащены тяжелой водой за счет тяжелого кислорода. Нужно ожидать, что термальные источники с частичным содержанием вулканической воды должны обладать повышенной плотностью, т. е. содержать повышенное количество тяжелых изотопов кислорода.

В заключение мы приводим классификацию термальных источников в вулканических районах и собственно-вулканических источников (табл. 65, 66). В ней отражена зональность формирования собственно вулканических вод.

Глава VIII

ОСАДКИ ИЗ ВОД ИСТОЧНИКОВ, ИХ ХИМИЗМ, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ГЕНЕЗИС

Около устьев и в русле термальных источников осаждаются из вод осадки. Состав их зависит, в первую очередь, от состава воды источника, а переход из раствора в нерастворимые продукты от реакций, возникающих в результате изменения термодинамических условий в связи с попаданием воды из более глубоких частей земли на ее поверхность.

В связи с длительным действием термальных источников в их районе образуются довольно мощные отложения, часто входящие в геологические образования, являясь свидетелями бывших поствулканических проявлений. Иногда окологлауковые отложения обогащены рядом микроэлементов, в частности, рудных, что естественно привлекает внимание рудников с точки зрения возможности проведения аналогии с гидротермальными месторождениями и объяснения их генезиса.

МИНЕРАЛОГИЯ ОТЛОЖЕНИЙ

Самородные элементы. Сульфурит и сера. Из сероводородных и сульфатных вод осаждается тонкодисперсная аморфная сера, получившая по Рикке название сульфурит. Он образуется в русле источников при выходе сероводородных термальных вод на поверхность. В этот момент осаждается из нагретой воды тонкий серный ил желтого и реже черного цветов. Растворенный в воде на некоторой глубине сероводород при выходе воды на поверхность окисляется, вода мутнеет и из образующихся коллоидных растворов в результате коагуляции осаждается аморфная сера.

В русле Нижнеменделеевского кислого ключа на острове Кунашир сера начинает осаждаться на некотором расстоянии от устья. Обильно выпадает сера из Алехинских сероводородных источников на том же острове (фиг. 47).

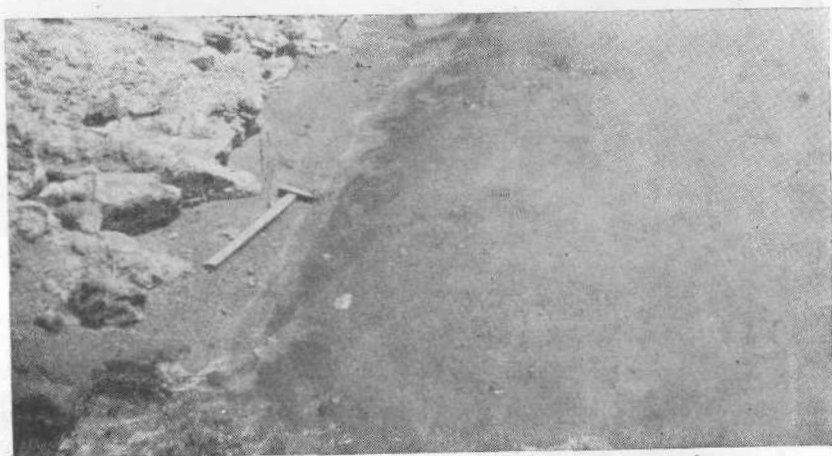
Осаждающаяся сера спектроскопически чистая: в ней определена только медь (0,000 п%).

В руслах ручейков Озерновских термальных источников на Камчатке, кроме тончайшего желтого серного ила, образуются белые, длинные нитевидные волокна, похожие на бережни, состоящие из серы.

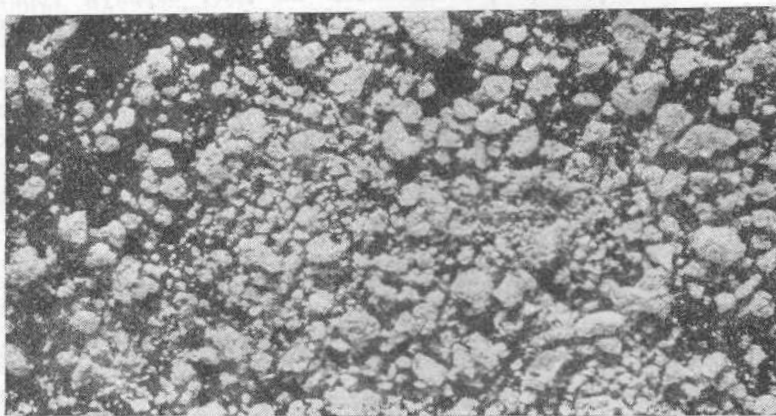
Осаждение серы, приводящее к промышленному скоплению, происходит в некоторых кратерных озерах вулканов и в настоящее время. В кальдере Головина на острове Кунашир у подножия молодого дацитового купола находится кипящее озерко (фиг. 48), заполнившее, вероятно,



Фиг. 47. Осадок сульфурита из воды Алехинских источников;
остров Кунашир



Фиг. 48. Сольфатарное озеро в кальдере вулкана Головнина.
Фото А. Т. Куракина



Фиг. 49. Серный ил со дна сольфатарного озера. Вулкан Головнина

воронку взрыва. У подножия купола и на дне озера обильно выделяется сольфатарный газ. Проходя через воду, газ нагревает ее участками до 90° , частично растворяется в ней, придавая воде сульфатно-хлоридный характер. Сера осаждается, вероятно, в результате окисления сероводородной воды. Кроме того, сернистый газ донных сольфатар в присутствии большого количества воды, вероятно, переходит в сернистую кислоту, с которой реагирует сероводород, что тоже приводит к образованию серы.



Фиг. 50. Отложения гейзерита. Паужетские термальные источники

Возможно, что газовой струей выносятся и частички твердой и жидкой серы. В водной среде сера образуется в тонкодисперсном состоянии. Действительно, вода в озере мутная, опалесцирующая. Из коллоидных растворов вокруг газовых пузырьков и твердых илестых частиц сера путем коагуляции выделяется в виде сферических телец, которые, достигнув определенных размеров, осаждаются на дно, образуя серные илы (фиг. 49), а частично выносятся газовыми пузырьками на поверхность озера, образуя скопления черной серной пены.

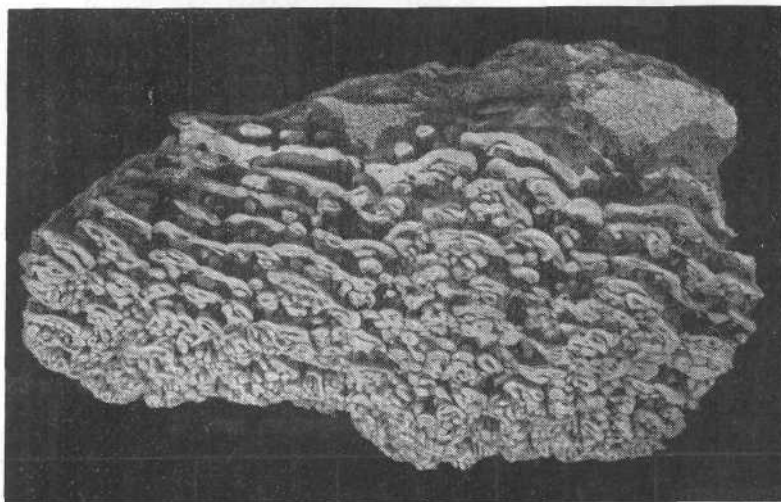
Вероятно, черная аморфная сера в сферических и полусферических тельцах образовывалась под действием поверхностного натяжения в ее первоначально коллоидных пленках. Наличие внутренних полостей в них, заполненных газами, подтверждает тот факт, что отложение коллоидной серы происходило часто около газовых пузырьков. Сферические тельца образовывались во взвешенном состоянии, полусферические на какой-нибудь поверхности.

Окислы. Окислы кремния — гейзериты. Из вод термальных источников гейзерного проявления с перегретой, щелочной, натрово-хлоридной водой, богатой кремнекислотой осаждаются гейзериты, состоящие на 90% из водной кремнекислоты. На Камчатке гейзериты известны в Долине Гейзеров и в районах Паужетских и Банных источников. Обычно это кремневые площадки (фиг. 50) или скопления около отдельных грифонов. Больших кремневых сооружений, около гейзеров

Долины Гейзеров, подобных тем, какие наблюдаются около гейзеров в Исландии и в Йеллоустонском парке в Северной Америке, здесь нет. Возможно, это в некоторой степени характеризует относительную их молодость.

Гейзериты представляют собой тонкослоистые образования, поверхность которых имеет разную форму (фиг. 51).

Название гейзера «Жемчужный» в Долине Гейзеров было удачно дано Т. И. Устиновой за форму поверхности гейзерита, который, действительно,



Фиг. 51. Гейзерит из отложений гейзеров Долины гейзеров

цветом и формой напоминает рассыпанный жемчуг. У гейзера Великана гейзерит имеет форму прекрасных цветков и кружев, вызывающих изумление причудливостью, тонким замысловатым рисунком и законченностью в тех местах, где поверхность гейзерита на террасе возвышается над водой.

Около других гейзеров гейзерит имеет мелкоскорлуповатую, раковинистую, игольчатую, зубчатую, ячеистую формы. Объяснить это разнообразие форм не легко. Замечено, что периодически орошаемые участки гейзерита приобретают причудливые формы, обтекаемые, струйчатые, тогда как постоянно находящиеся в воде отличаются гладкой скорлуповатой поверхностью. Цвет гейзеритов колеблется незначительно, обычно он кремовый, белый, сероватый, розоватый, только в редких случаях зеленоватый. В зеленых гейзеритах спектроскопически определены медь и ванадий. В белых и кремовых образцах эти элементы не установлены. В розовые и бурые цвета гейзерит окрашивает находящееся в нем железо.

В табл. 67 и 68 приводятся химические составы вод и гейзеритов гейзера Великана (Долина Гейзеров) и гейзеров Паужетского и Банного районов.

Спектроскопически в гейзеритах с Долины Гейзеров определены Be, Sb, Cu, Ga, V, Ba, Sr, Zr, Ag (табл. 69).

В одном случае в нижней и верхней частях образца гейзерита определены одни и те же элементы, в другом случае в нижней части по сравнению с верхней дополнительно содержатся Be, Si, V, Ba, Sr. Эта часть образца отличалась и цветом, гейзерит был светло-голубым. Различный состав зон гейзерита должен отражать изменение во времени, состава воды, но мы пока не имеем достаточных данных, чтобы об этом судить.

Таблица 67

Химический состав воды гейзеров, г/л

Компоненты	1	2	3
K ¹⁺	0,0599	0,0590	0,0382
Na ¹⁺	0,5972	1,0480	1,3100
Mg ²⁺	0,0037	0,0035	0,0128
Ca ²⁺	0,0256	0,0656	0,0169
Cl ¹⁻	0,8588	1,7130	0,1124
Br ¹⁻	0,0013	0,0025	—
SO ₄ ²⁻	0,1135	0,0804	0,5260
HCO ₃ ¹⁻	0,0810	0,0370	0,1660
CO ₃ ²⁻	0,0384	—	0,0830
H ₂ SiO ₃	0,3825	0,1560	0,2260
HBO ₃ ²⁻	0,0841	—	—
Аналитик и литературный источник	С. С. Крапивина	Б. И. Пийп (1937)	Б. И. Пийп (1937)

1 — вода гейзера Великана,

2 — вода гейзера района Паужетских источников,

3 — вода гейзера района Больших Банных ключей.

Таблица 68

Химический состав гейзеритов, вес.

Компоненты	1	2	3	4
SiO ₂	88,37	61,85	85,36	85,29
TiO ₂	0,05	—	Сл.	—
Al ₂ O ₃	0,61	12,30	1,45	2,14
Fe ₂ O ₃	3,76	3,00	0,08	0,17
FeO	—	0,08	0,96	—
MnO	—	—	0,02	—
MgO	0,06	1,82	0,21	0,50
CaO	1,33	2,66	1,20	6,75
Na ₂ O	—	1,97	0,55	—
K ₂ O	—	1,97	0,19	—
P ₂ O ₅	0,12	—	—	0,02
As ₂ O ₃	0,21	—	—	0,52
B ₂ O ₃	0,17	—	—	0,21
SO ₃	0,11	1,06	0,17	0,06
H ₂ O ^{-110°}	} 5,15	} 12,73	5,18	Не опред.
H ₂ O ^{+110°}			3,74	
Сумма:	99,94	99,44	99,11	95,66
Аналитики литературный источник	Г. Ф. Прокофьева	Н. Н. Шарова	Н. Н. Постникова	Г. А. Гонсовская (1951)

1 — гейзерит Великана (Долина Гейзеров).

2 — кремневая каменная мука с гейзера Великана (Долина Гейзеров).

3 — гейзерит с Паужетских источников.

4 — гейзерит с Банных ключей.

Химический состав вод термальных источников Камчатки, г/л
(по Пийпу, 1937)

Компоненты	1	2	3	4
K ¹⁺	0,1438	0,1940	0,0682	—
Na ¹⁺	1,0555	1,6250	0,3563	—
Ca ²⁺	0,2490	0,1036	0,0465	0,0084
Mg ²⁺	0,0324	0,0576	0,2529	0,0140
Fe ²⁺	—	0,0070	0,0103	Сл.
Al ³⁺	—	—	—	Отсутств.
Cl ¹⁻	1,5945	1,5108	0,2538	0,0142
SO ₄ ²⁻	0,4452	0,5177	0,0148	0,0950
CO ₃ ²⁻	—	0,1148	0,9973	Отсутств.
HCO ₃ ¹⁻	0,5185	1,1812	—	0,0122
НAsO ₄ ¹⁻	0,0109	—	—	—
B(OH) ₃	0,3929	—	—	—
H ₂ SiO ₃	0,0223	0,065	0,104	0,0400
CO ₂ связ.	—	—	0,7314	—
CO ₂ своб.	—	—	0,5906	--
CO ₂ ост.	—	—	2,0160	—

- 1 — вода Налачевских источников.
2 — вода Пушкинских источников.
3 — вода Шапинских источников.
4 — вода Нижне-Кошелевских источников.

В русле ручьев, вытекающих из гейзеров, отлагается тонкомучнистый налет того же цвета, как и гейзерит.

Тонкая каменная мука осаждается на площадке гейзера Великан в углублениях, заполненных водой из Великана. Хотя гейзерит и кремневая мука осаждались из одной и той же воды, состав их оказывается различным.

В то время как гейзерит состоит почти из чистой водной кремнекислоты (из других окислов существенной примесью являются только Fe₂O₃ — 3,76% и CaO — 1,33%), в каменной муке присутствуют еще Al₂O₃, Na₂O, K₂O и MgO. Это различие в химическом составе отражает различные условия их осаждения.

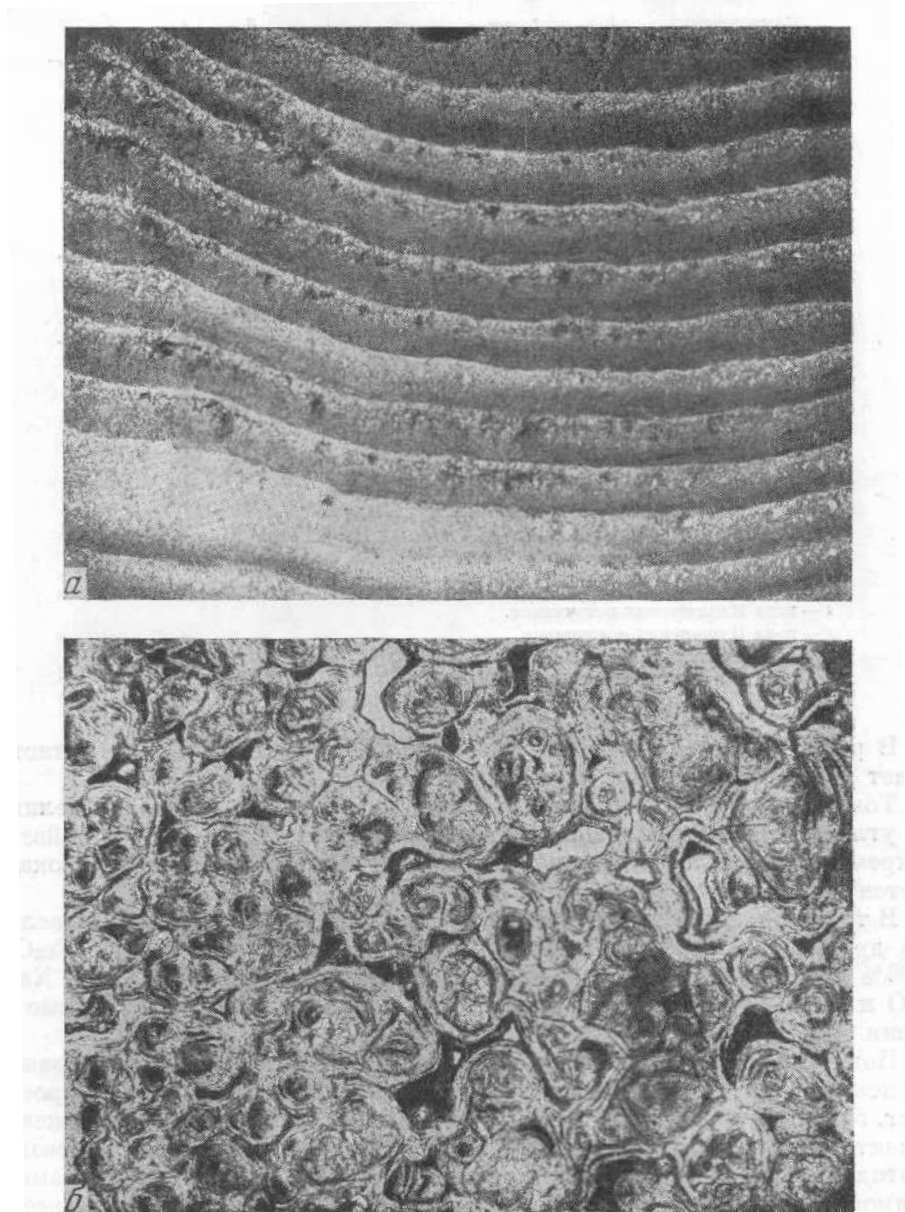
Под микроскопом в шлифе из гейзерита гейзера Великан, вырезанном перпендикулярно поверхности отложения, видно слоистое строение (фиг. 52, а). В разрезе, далеко не охватывающем всей мощности отложения, насчитывается 22 зоны. Границы между зонами извилистые, но резкие, благодаря присутствию бурых глинистых частиц, которые дендритами от прямой границы идут вниз. Мощность отдельных слоев близкая, но все же иногда более широкие полосы сменяются более узкими.

Вещество гейзерита под микроскопом изотропное, реже слабо двупреломляющее, соответствующее опалу со светопреломлением, колеблющимся у Жемчужного в пределах 1,412—1,445, у Великана — 1,412. Гейзерит Великана рентгеноаморфен.

Термическая кривая гейзерита плавная. На кривой для каменной муки наблюдаются две эндотермические остановки — при 60—160° и

490—580° — отражающие реакции выделения воды из гидратов алюминия.

Гейзерит отлагается из воды гейзеров, которая отличается от вод всех других термальных источников наиболее высокой температурой (гейзер-



Фиг. 52. Структура гейзерита:

а — перпендикулярно наслоению, X 76; б — параллельно наслоению, X 76

ный тип источников предполагает наличие перегретых вод), повышенной щелочностью и наиболее повышенным количеством растворенной в ней кремнекислоты (до 380 мг/л). Осаждение гейзерита происходит, вероятно, в результате охлаждения воды и понижения, в связи с этим, 204

растворимости кремнекислоты. Однако обращает на себя внимание и то, что гейзерит, как правило, образуется около гейзеров, хотя есть термальные источники с кипящей водой и близким количеством растворенной в них кремнекислоты. Кроме того, как показывают опыты, гейзерит не образуется из воды гейзера при нормальном ее охлаждении.

Возможно, само действие гейзеров является причиной выпадения кремнекислоты. Можно высказать следующее предположение: периодическая взрывная деятельность гейзеров обусловлена бурным переходом перегретой воды в пар по мере подъема ее к дневной поверхности и его охлаждения. Это вызывает выделение золь кремнекислоты, который в виде пыли осаждается в окрестностях гейзера. Выпадающий золь хлоридов натрия и калия тут же мог растворяться в находящейся в контакте с паром воде. С этой точки зрения, интересно в дальнейшем сделать анализ воды, падающей вниз с бьющего фонтана. Если наше предположение правильно, она должна отличаться повышенным содержанием хлоридов натрия и калия по сравнению с количеством их в воде, взятой из грифона в момент его наполнения, и пониженным содержанием H_2SiO_3 .

Можно рассчитать количество высаживающейся таким путем кремнекислоты: гейзером Великан, извергающимся в среднем через четыре часа по 13000 л воды за один пароксизм, в сутки выбрасывается 780000 л воды. Предположив, согласно расчетам С. А. Дурова (1948), что 4% воды переходит в пар, можно заключить, что в сутки перейдет 31200 л. Из этого количества воды, перешедшей в пар, должно выпасть 1200 г кремнекислоты. Если даже 10% ее осядет на площадке Великана, то и тогда это составит 43 кг в год (часть ее уносится текущим во время извержения ручьем воды, часть тонкой пылью² осядет в районе большого радиуса). Таким образом, на площади 100 м² вокруг грифона Великана за год осядет слой гейзерита мощностью в 0,1 см.

В более ранней работе (Набоко, 1954) мы высказывали предположение, что в образовании гейзерита, возможно, участвуют бактерии.

На это нас натолкнула форма гейзерита (особенно Великана), когда над водой подобно коралловым постройкам возвышаются островки гейзерита, и различие в составе гейзерита и кремневой муки.

Окислы кремния из углекислых вод могли образовываться и путем вытеснения в щелочных водах кремнезема из легко растворимых силикатов щелочных металлов. С понижением температуры в этих растворах появляется анион CO_3^{2-} (за счет углекислоты) и происходит выделение SiO_2 .

Карбонаты. Травертины. Из вод термальных источников, богатых гидрокарбонатами кальция и углекислым газом, при выходе их на поверхность выпадают карбонаты с образованием травертинов. Травертины часто слагают дно русла ручьев и грифонов и иногда достигают значительной мощности. Все они в основном состоят из карбоната кальция (кальцита и реже арагонита) с незначительной примесью других минералов. На Камчатке травертины встречаются и изучены на Налачевских, Путинских, Шапинских и Нижне-Кошелевских термальных источниках. Колебания в составе их в основном обусловлены большей или меньшей примесью кремнекислоты (от 0,35 до 32%).

В табл. 69 приводится состав вод, а в табл. 70 — выпадающих из них травертинов.

Налачевские выходы ключей сосредоточены на отдельном участке, покрытом бурым травертином. Вода изливается из грифонов, имеющих форму котла. Наибольший «котел» имеет диаметр основания 24 м, глубину 2 м. Травертин выделяют все грифоны, но наибольшее количество его осаждается на конусе котла. Там, по данным Пийпа, можно наблюдать

**Химический состав травертинов Камчатки, вес.%
(по Пийпу, 1937)**

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	0,35	13,11	6,09	32,00	9,20	11,74
TiO ₂	Отсутств.	—	—	—	—	—
MnO	0,51	—	—	—	—	0,37
Al ₂ O ₃	Отсутств.	0,63	3,11	2,74	3,06	0,53
Fe ₂ O ₃	1,73	0,12	1,86	0,19	4,90	0,29
FeO	—	—	—	—	—	1,03
CaO	52,25	45,60	46,95	32,14	44,29	48,20
MgO	0,39	1,04	1,19	0,82	1,61	1,09
Na ₂ O	Отсутств.	—	—	—	—	—
K ₂ O	Отсутств.	—	—	—	—	—
As ₂ O ₅	1,30	—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₅	0,005	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	0,18	0,07	0,21	0,22	—
CO ₂	40,45	36,48	37,58	25,98	35,08	35,00
SO ₃	1,12	0,60	0,51	0,13	0,06	0,32
H ₂ O ^{+110°}	2,01	2,24	2,64	5,79	1,58	{ 1,82 1,18
H ₂ O ^{-110°}						
Сумма:	100,11	100,00	100,00	100,00	100,00	101,57

Аналитик Н. Н. Постникова

- 1 — Налачевский травертин.
 2 — Путинский травертин. Натек источника «А».
 3 — То же. Натек источника «В».
 4 — Шапинский травертин. Натек центрального ключа.
 5 — Шапинский травертин. Натек Заречного ключа.
 6 — Нижне-Кошелевский травертин.

не только условия образования его, но и все стадии метаморфизма под влиянием температуры и водной среды.

Температура воды Налачевских источников достигает 75°. Состав воды натрово-хлоридный с сульфатом и гидрокарбонатом, общая минерализация 4,12 г/л. Спонтанный газ состоит преимущественно из углекислоты: CO₂ — 90,8; небольшая примесь метана — 0,6, кислорода — 0,2 и азота 8,4%. Вода источников богата также бором (B(OH)₃ — 0,3929 г/л) и мышьяком (HAsO₄ — 0,0109 т/л). Главная масса травертина состоит из углекислого кальция; примеси составляют 8%. За исключением магнетита, входящего, вероятно, изоморфно в состав кальцита, все окислы содержатся в других минералах, образующих механическую примесь. В осаждающемся травертине мышьяковистые минералы — гайдингерит и скородит — образуют аморфную и скрытокристаллическую массу, пропитанную окислами железа.

Пуш и н с к и е термальные источники, судя по невысокой температуре (до 40°), слабому дебиту и наличию больших залежей древних собственных отложений, находятся, по данным Б. И. Пийпа, в стадии замирания. Вода по составу углекисло-натрово-хлоридная, богатая бором, сильно минерализованная (сухой остаток 5,168 г/л). Расчет химического состава травертина на минералы: (для первого образца) кальцита — 80,4; $MgCO_3$ — 2,1; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 1,5%. Остальные 16% составляют окислы железа, опал и другие примеси. Для второго образца — $CaCO_3$ — 83, $MgCO_3$ — 2,4, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 1,0%, 13,6% других примесей.

Б. И. Пийп (1937) в древних отложениях источников этого района установил арагонит со светопреломлением N_g около 1,680, $N_p = 1,530$; с малым отрицательным углом оптических осей.

Щ а п и н с к и е выходы термальных вод располагаются в поле старых отложений источников. В центре небольшого участка расположены два слившихся между собой плоских купола из натеков, к западу от них находится теплое озеро, из которого вытекает теплая речка. Вода ключей, по В. Н. Лебедеву (Пийп, 1937), имеет охристый оттенок от взвешенных в ней хлопьевидных частиц окислов железа. Вода содержит большое количество углекислоты и магнезии, однако это не отразилось на составе травертина, осаждающегося из этой воды — углекислого магния в нем всего 0,3—1%.

Преобладающей массой травертина является углекислый кальций — 57—79%, остальные 42,21% составляют окислы железа, опал и гипс.

Н и ж н е-К о ш е л е в с к и е термальные ключи, по нашим данным, начинаются на склоне верховьев р. Третьей, на котором расположена термальная площадка с мелкими ручейками горячей (температура —98°) воды. Один из наиболее мощных ключей вливается в теплое озеро. Дно ручья, особенно вблизи устья, выложено коркой кремневого пористого травертина, с сетчатой поверхностью (фиг. 53). Состав воды углекислый, магниально-натрово-кальциевой. Температура воды 76,5°, $pH=7,2$. Травертин состоит на 83% из углекислого кальция, 13% — опала, остальные примеси составляют 4%. Спектроскопически в нем определены Na — 0,006%, Ba — н. сл. Sr — сл. Под микроскопом установлен кальцит со светопреломлением: $N_o = 1,658$, $N_e = 1,486$.

Независимо от количественных отношений Ca и Mg в воде, в травертинах всегда Ca значительно больше, чем Mg (в 132—28 раз).

В водах Налачевских и Пушинских источников кальций преобладает над магнием, в Щапинских, наоборот, кальция в пять раз меньше, чем магния, в травертинах же во всех случаях кальций значительно преобладает над магнием и не в 2—7 раз, как в воде, а в 28—134 раза.

Одной из основных примесей, присутствующей в карбонате кальция, оказывается кремнезем в виде опала (SiO_2 до 32%). Присутствуют также Al_2O_3 (до 3%) и Fe_2O_3 (до 5%) в виде гидроокислов. Щелочные металлы не образуют труднорастворимых солей и в травертинах совсем не определяются, хотя в воде натрий и калий являются основными катионами.

В термальных гидрокарбонатных водах находятся растворимые соли кальция и магния, вероятно, в виде $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Количество их в растворе стоит в прямой зависимости от содержания углекислого газа. При проникновении гидрокарбонатной воды на поверхность, в зону низких давлений, в высокотемпературной воде происходит диссоциация HCO_3 с выделением CO_2 . Улетучивание CO_2 влечет за собой разложение бикарбонатов и выделение в осадок карбонатов — кальция и магния, как трудно растворимых в воде соединений.

Железо в гидрокарбонатной воде могло быть в виде $Fe^{II} (HCO_3)_2$. При уменьшении парциального давления углекислого газа, в связи с его

выделением углекислая закись железа переходит в осадок в виде гидрата двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$, который окисляется на



воздухе до гидрата трехвалентного железа $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ и примешивается к кальциту, окрашивая травертин в бурые цвета. Вместе с гидратами железа выпадают и мышьяковистые соединения.



Фиг. 53. Отложения травертина. Нижне-Кошелевские гидросольфаты

Кремний в водах мог быть в виде легкорастворимого силиката щелочных металлов. При понижении температуры за счет углекислоты происходит реакция $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ и кремнезем переходит



в осадок в виде опала, примешиваясь к карбонатам.

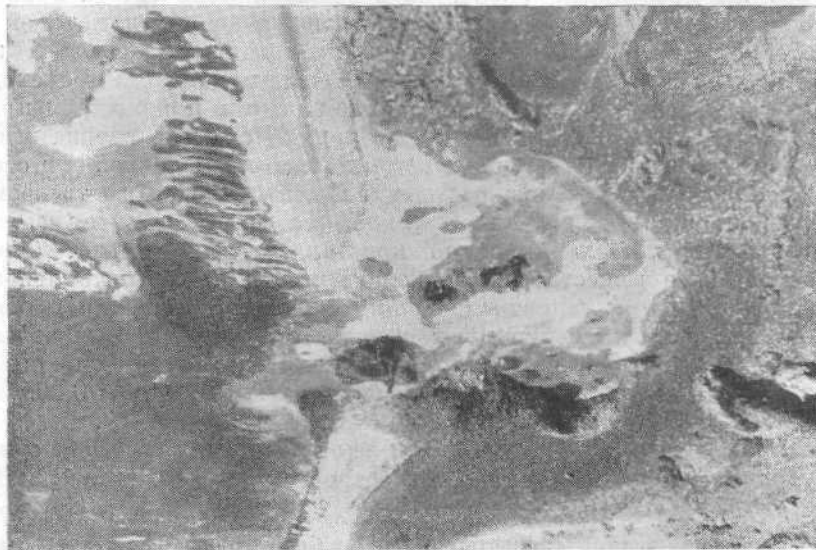
Мышьяковистый осадок. В районе Налачевских источников около некоторых грифонов осадки имеют вид красной пластичной глины, которая при высыхании становится охристо-желтой, порошковатой. Осадок богат мышьяком. Химический его состав (вес. %): As_2O_3 — 21,41; Sb_2O_6 — 0,17; SiO_2 — 13,14; MnO_2 — 0,71; CO_3 — 3,42; Al_2O_3 — 0,62; Fe_2O_3 — 23,80; V_2O_3 — 0,15; CaO — 13,02; MgO — 0,06; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — сл.; H_2O^+ — 8,70; H_2O^- — 14,46; сумма — 99,72 (аналитик В. Е. Кутейников).

Под микроскопом, по Пийпу, осадок представляет собой бурое аморфное вещество, при более тщательном просмотре оказывается субмикроскопическим, светопреломление его равно $1,633 \pm 0,002$.

Б. И. Пийп пересчитал химический состав осадка на минералы и получил: гайдингерита ($2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) — 35,79, скородита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) — 8,80, ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) — 0,52, окислов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) — 27,33, пиролюзита MnO_2 — 0,78, SiO_2 — 14,37, кальцита (CaCO_3) — 8,93, магнезита (MgCO_3) — 0,17, (V_2O_3) — 0,38%. Он считает, что богатое мышьяком вещество в малых количествах выпадает вместе с травертином и вместе с окисью железа остается механически рассеянным, сообщая осадку охристо-бурю окраску. Скопления же его образуются в результате вымывания травертина.

Подобные мышьяковистые образования (скородит) наблюдаются в виде образований из горячих источников Йеллоустонского парка.

Гидраты окисей алюминия и железа. Гидраты алюминия и железа осаждаются из кислой сульфатной и сульфатно-хлоридной воды, образуя на дне ручьев обильные отложения оранжевых глин.



Фиг. 54. Осадок гидроокиси алюминия. Ручей Кислой речки. Вулкан Менделеева (Остров Кунашир)

Особенно наглядно осаждение глинистого осадка происходило в Кислой речке, стекающей с вулкана Менделеева на острове Кунашир. Каменистое дно речки участками покрыто глиной ржавого цвета, участками свободно от нее. Осадок отсутствовал в тех местах, где речка протекала мимо сольфатарного поля и в нее втекали, термальные кислые воды. На некотором расстоянии от таких мест на дне речки появлялся осадок глины. В месте впадения ручья горячей воды с сольфатарного поля вода в реке имела $\text{pH} = 3$, а осадок на дне отсутствовал. На некотором расстоянии, в местах, где наблюдалось образование ржавого осадка, в воде $\text{pH} = 4,6$.

Размер участка реки с чистым дном зависел от количества притекающей в речку термальной воды. Кислая сульфатная и сульфатно-хлоридная вода (pH меньше 2), богатая алюминием и железом, попадая в реку, смешивалась с ее водой, кислотность при этом уменьшалась, и когда pH повышался до 5, из воды выпадали гидраты железа. Они образовывались, например, в результате гидролиза сульфата железа по реакции $\text{FeSO}_4 + 2\text{H}(\text{OH}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ одновременно окислялось до $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Глинистый осадок местами снова растворялся. Около термальной площадки, например, несколько выше Нижне-Менделеевского кислого ключа, ручеек термальной, кислой ($\text{pH} = 1,7$), сульфатной воды втекает в речку.

Ржавое дно речки, покрытое глинистым осадком, треугольником по течению очищается от осадка; pH воды в месте чистого дна равнялось 3. Гидраты железа снова перешли в раствор в виде сернокислой соли.

В табл. 71 приводятся данные химических анализов глинистых осадков.

Обращает внимание колебание в глинах содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Их количества зависят от кислотности воды и ее состава. Из кислых сульфатных вод с рН немного выше 3 осаждались белые осадки (фиг. 54), состоящие из гидрата окиси алюминия и лишённые примеси гидратов окиси железа. Из вод с рН около 4 осаждались бурые осадки, в которых все же преобладал Al_2O_3 , но в больших количествах присутствовала Fe_2O_3 (табл. 71, 2). На дне речки умеет с водой, в которой рН = 4,62, был осадок, состоящий преимущественно из гидратов железа (табл. 71,3). В Кислой речке осаждение гидратов железа происходило в связи со смешением кислых вод с водой реки и понижением при этом кислотности воды. В сульфатных водах при рН около 3 сперва выпадали осадки, обогащенные Al_2O_3 , по мере уменьшения кислотности и особенно при рН около 5 усиливалось осаждение гидратов железа, в то время как гидраты алюминия принимали в этом процессе незначительное участие. Под микроскопом в глинах не видно кристаллических частиц, бурое не просвечивающее вещество имеет колеблющееся светопреломление.

Тонкодисперсные гидратизированные осадки, состоящие в основном из Al_2O_3 и Fe_2O_3 , концентрируют в некоторой степени микроэлементы. В глине, осадившейся на дне кислой речки, дополнительно определен химически мышьяк ($As_2O_3 = 0,68$) и спектрально $Ga = 0,00л$, $Mo = 0,00п$, $V = 0,0п$, $Cu = 0,00л$, $Zn = 0,0л$, $Zr = 0,0п\%$.

Сульфаты. Я р о з и т. Образование осадка, состоящего из сульфата, нам удалось наблюдать впервые на острове Кунашир. В русле Нижне-

Таблица 71

Химический состав глинистых осадков из проточной воды термальных источников, вес. %

Компоненты	1	2	3
SiO_2	48,40	36,04	6,39
TiO_2	Отсутств.	1,26	Отсутств.
Al_2O_3	38,04	26,28	3,32
Fe_2O_3	—	17,18	60,03
FeO	—	1,16	—
CaO	—	0,54	—
MgO	—	0,29	—
Na_2O	—	2,72	0,10
K_2O	—	0,20	—
SO_3	0,98	—	12,44
H_2O	13,77	14,00	17,35
Сумма:	100,89	99,67	99,63
Аналитик	Н. Н. Постникова	Н. Н. Постникова	В. Г. Сильвиченко
рН воды:	ок. 3	ок. 4	4,62—5,0

1 — глинистый белый осадок в русле Кислого ключика в районе вулкана Менделеева (остров Кунашир).

2 — глинистый осадок в русле термального ключа в районе Нижне-Кошелевских источников (Камчатка).

3 — глинистый осадок в русле Кислой речки в районе вулкана Менделеева (остров Кунашир).

Менделеевского кислого ключа отлагаются ячеистые плотные отложения желтовато-бурого цвета, состоящие из ярозита (фиг. 55). Вода вытекает в этом месте из-под борта Кислой реки и течет по горизонтальной площадке метров 25, потом водопадом спадает в реку. На выходе она имеет температуру 92,2°; вода кислая (рН = 1,63), сульфатно-хлоридная, средне минерализованная (4,28 г/л), обогащенная закисью железа (табл. 72).

Таблица 72

Химический состав воды и отложений Нижне-Менделеевского кислого ключа

Компоненты	Состав воды, г/л	Компоненты	Состав отложений	
			вес. %	мол. колич.
H ¹⁺	0,0235	Na ₂ O	3,17	52
NH ₄ ¹⁺	0,0328	K ₂ O	3,16	34
Na ¹⁺	0,0967	CaO	0,04	—
K ¹⁺	0,1480	MgO	Нет	—
Ca ²⁺	0,1871	Al ₂ O ₃	1,08	18
Mg ²⁺	0,0847	Fe ₂ O ₃	37,28	233
Al ³⁺	0,0300	FeO	Нет	—
Fe ³⁺	0,0050	MnO	»	—
Fe ²⁺	0,2450	TiO ₂	»	—
Mn ²⁺	0,0009	Cl	»	—
Ti ⁴⁺	0,0007			
Сумма катионов:	0,8544	Br	Нет	—
		SO ₃	25,33	316
Cl ¹⁻	1,0650	CO ₂	—	—
Br ¹⁻	0,0006	—	—	—
SO ₄ ²⁻	1,0521	SiO ₂	14,80	247
HSO ₄ ¹⁻	0,9835	H ₃ BO ₃	Нет	—
Сумма анионов:	3,1012	P ₂ O ₅	Нет	—
CO ₂ ²⁻	0,0250	As ₂ O ₃	0,80	—
H ₂ SiO ₃	0,3372	H ₂ O	12,45	700
HBO ₂ ¹⁻	0,0508	Сумма:	99,11	
HPO ₄ ²⁻	0,0002			
рН	1,63			

В. Г. Сильниченко

Аналитик Е. П. Рябичкина.

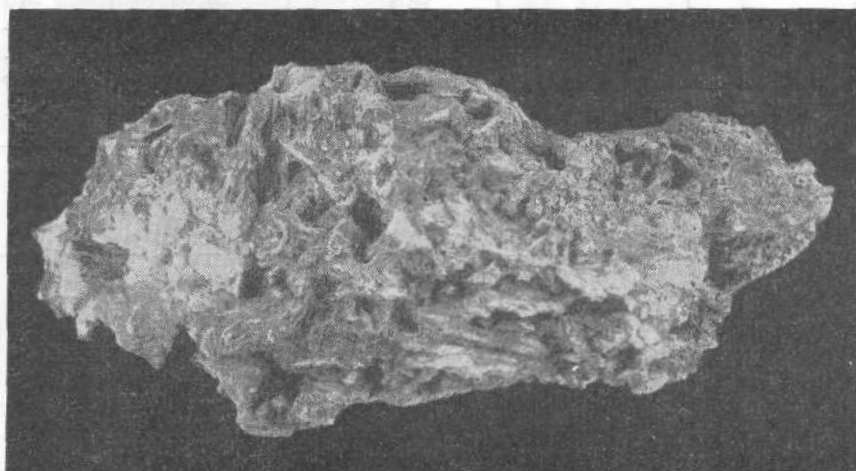
Через воду проходят редкие пузырьки газа. Газ, по анализу К. П. Флоренского, в основном состоит из азота (87,45%) с небольшим количеством углекислого газа (10,55%), метана (0,60%), водорода (0,40%) и кислорода (1%). В метре от устья на дне осаждается сульфурит. Вода растекается по площадке и течет, медленно охлаждаясь. В расстоянии 10 м от ее выхода из-под отложений она имеет уже температуру 82° и здесь осаждается тонко дисперсная глина. Дальше на расстоянии 10—25 м температура воды уже 70° — осаждается ярозит. Изменение кислотности воды уловить не удалось, рН везде было около 2.

Отложения, выпадающие на дно из воды ключа, ячеистые, бурого и желтого цвета, твердые (фиг. 56). Некоторые пустоты в них заполнены гипсом. Видны окаменелые трубочки бамбука.



Фиг. 55. Отложения ярозита. Нижне-Менделеевский термальный источник. Остров Кунашир.
Фото А. Т. Куракина

При пересчете химического состава отложений на минералы получаем: ярозит (73 мол.%) и опал. Ярозит по составу кали-натровый — $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$. Алюминий присутствует в незначительных количествах.



Фиг. 56. Ячеистый ярозит, выделившийся из кислой сульфатной воды при ее окислении. Нижне-Менделеевский источник. Натур. вел.

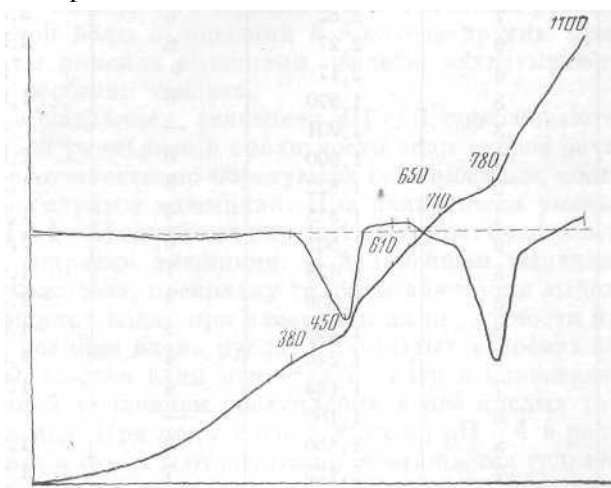
замещая железо в пропорции 1 : 34. Спектроскопически в этих отложениях определены (%):

As—0,н	V—0,00н
Pb—0,н	Mo—0,000н
Ga—0,00н	Zr—0,00н

Под микроскопом в этом материале преобладает минерал в виде мелких зернышек, квадратиков и удлинённых призмочек. Плеохроизм у него от светло-желтого до бурого. Минерал одноосный, или с малым углом оптических осей, отрицательный. $N_p = 1,727$.

Часто мелкий агрегат зернышек ярозита вытянут в тонкую цепочку— это он замещает травинки и стебли бамбука. Вместе с ярозитом в отложениях присутствует много зернышек опала.

На термограмме (фиг. 57) кали-натрового ярозита зарегистрированы два равноценных эндотермических эффекта в интервалах $380-450^\circ$ и $710-780^\circ$. Первый, согласно исследованиям А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной (1955), соответствует потере кристаллизационной воды, второй— диссоциации сернокислого железа. Экзотермический эффект, вообще характерный для ярозитов, в нашем образце соответствует температуре $610-650^\circ$, по выражен слаб.



Фиг. 57. Термограмма ярозита

Дебайеграмма нашего образца ярозита близка к дебайеграмме натрового ярозита (табл. 73).

Кали-натровый ярозит осаждался из кислой воды ($pH = 1,63$), содержащей сульфаты и хлориды закиси железа, аммония, кальция, магния, натрия и калия при ее охлаждении с 92 до 70° и одновременном окислении. Сульфат железа, натрия и калия мог пойти в нерастворимый продукт реакции в случае образования основной соли. Сульфат закисного железа, содержащийся в воде, при выходе ее на поверхность, окислился. При этом для образования нормального сульфата окисного железа оказалось недостаточно аниона SO_4^{2-} , в результате чего и образовалась основная соль. Осаждение ярозитов из воды Нижне-Менделеевского источника сходно, с осаждением ярозитов из рудничных вод, описанных Хитаровым и Муликовской (1940). Согласно их данным, из пробы минерализованной кислой сульфатной воды, богатой железом, собранной в выработке, пройденной в пиритизированных сланцах, после годового хранения из воды выпал осадок ярозита.

По мнению авторов, ярозит выпал в результате окисления воды и перехода закиси железа в окись.

Отличие наших условий от описанных Н. И. Хитаровым и Е. П. Муликовской (1940) в том, что из вод термальных источников, богатых сульфатом закиси железа, ярозит выпадал при одновременном охлаждении и окислении воды.

Данные рентгенографического исследования К-На-язозита

№ линий	1		2	
	I	d_{α}	I	d_{α}
1	5	5,09	9	5,02
2	3	3,64	2	3,65
3	5	3,39	5p	3,37
4	10 дв.	3,07	10	3,10
5	5	2,85	6	2,75
6	7	2,52	6	2,51
7	9	2,27	8	2,21
8	4	2,17	β	(β)
9	8	1,970	8	1,967
10	3	1,931	—	—
11	2	1,900	5	1,891
12	9	1,822	8	1,822
13	7	1,535	4	1,548
14	9	1,503	5	1,492
15	5	1,478	7	1,465
16	8	1,336	4	1,337
17	3	1,290	1	1,295
18	8	1,246	4	1,234
19	7	1,189	4	1,186
20	6	1,160	—	—
21	8	1,150	2	1,145
22	7	1,125	7	1,123
23	5	1,088	1	1,090
24	8	1,052	—	—
25	3	1,043	3p	1,030
26	6	1,014	6p	0,995

Условия съемки: Fe — иалуч., 2R = 57,3, d = 0,6.
 1 — Ярозит Нижне-Менделеевского источника; 2 — На-язозит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Состав вод отчасти обуславливает состав осадков из них. Из сероводородных вод осаждаются сульфурит, из перегретых щелочных вод, богатых кремнекислотой — окислы кремния, из гидрокарбонатных — карбонат кальция, из сульфатных — основные сульфаты — алунит и ярозит, из кислых вод, содержащих алюминий в железо,— гидроокислы алюминия и железа.

2. Состав осадков только частично отражает состав вод. В нерастворимые соли из гидрокарбонатных вод независимо от наличия и даже преобладания магния идет карбонат кальция. Из кислых вод осаждаются то гидраты алюминия, то гидраты алюминия и железа вместе, то гидраты преимущественно железа. Состав осадков часто не зависел от количества растворенных в воде алюминия и железа, а обуславливался изменением кислотности растворов. Щелочные металлы входят в осадки только в случае образования алунита и ярозита, хотя присутствуют во всех водах.

Хлор совсем не переходит в осадок, поскольку не образует нерастворимых солей.

3. Осадки из вод образуются под влиянием изменения физико-химических условий, вызывающих нарушение равновесия.

Изменение давления сказывается при продвижении гидркарбонатных вод из более глубоких частей на поверхность. При этом происходит диссоциация HCO_3^- и выделение CO_2 . Растворенные в воде бикарбонаты кальция и магния разлагаются и переходят в осадок в виде карбонатов. Растворенная в воде углекислая соль закиси железа переходит в осадок в виде гидрата закиси железа.

$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$, который окисляется на воздухе до гидрата окиси железа. Растворенный в воде силикат щелочных металлов выпадает в осадок в виде окислов кремния.

Изменение кислотности, вызванное разбавлением кислой воды менее кислой или под влиянием обменных реакций при взаимодействии кислой воды с породами и в случае других причин, в осадок уходят гидраты окислов алюминия, железа, захватывающие ряд других компонентов, особенно мышьяк.

В водах, обладающих значением $\text{pH} < 3$, удерживаются алюминий и железо. По мере уменьшения кислотности воды сперва начинает выпадать алюминий и соответственно образуются белые осадки, состоящие преимущественно из гидратов алюминия. При дальнейшем уменьшении кислотности ($\text{при } \text{pH} = 4 - 5$) начинают выпадать и гидраты железа, которые примешиваются к гидратам алюминия. В дальнейшем выпадают преимущественно гидраты железа, поскольку гидраты алюминия выделились раньше. В перемещающихся водах при изменении их кислотности происходит дифференциация осадков вдоль русла; в закрытых водоемах образуются ленточные глины. Состав глин меняется в связи с изменением кислотности воды, вызванной усилением поступления в нее кислых газов или добавления кислых вод. При подкислении воды до $\text{pH} = 4$ в раствор переходят гидраты железа и глина соответственно обогащается гидратами алюминия.

Понижение температуры воды вызывает уменьшение растворимости некоторых солей, что влечет за собой переход их в осадок. Таким путем частично выпадает из щелочных перегретых вод кремнекислота в виде опала.

Изменение концентрации растворов при испарении воды вызывает осаждение кремнекислоты в виде опала. На поверхности омываемых водой камешков и на прибрежной полосе ключа выделяются налеты — выпоты солей, состав которых зависит от химического состава воды. Среди них определены галит и сильвин, мирабилит, сульфаты алюминия и железа, гипс и опал. Кроме последних двух, остальные соли были временными образованиями, в связи с хорошей их растворимостью.

Коагуляция коллоидных растворов привела к образованию вокруг газовых пузырьков и твердых частиц налетов сульфурита.

Коллоидные растворы образовывались в результате окисления сероводородной воды. Образование некоторых опалов обязано также выпадению кремнезема из коллоидных растворов.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают всех случаев, вызывающих образование осадков.

Причиной осаждения солей может быть ряд химических реакций, смешивание растворов и поступление в них новых компонентов, изменение концентрации растворов и т. д.

4. Гидратированные осадки и осадки из коллоидных растворов концентрируют малые элементы такие, как As, Mo, Zn, Cu, V, Pb, Cd, Ga, Ba, Sr и др.

Глава IX

ПОСТВУЛКАНИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЛАВ

Во время извержения и продолжительное время после него вулканические газы и образующиеся при более низких температурах растворы, проходя через породы по трещинам и порам, взаимодействуют с ними и изменяют их в том или ином направлении. Характер изменения пород зависит как от состава самих пород, так и от состояния (газовые, жидкие), температуры, состава, концентрации и кислотности растворов.

ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Впервые изменение пород под воздействием фумарол было описано Бунзеном (Bunsen, Descloise, 1846), который установил, что в результате фумарольной деятельности из породы выносятся основания, переходящие в раствор в виде сульфатов или хлоридов. Кремнекислота выделяется в виде опала. Глинистые породы преобразуются в алунит, алуноген или квасцы, известняки в гипсы. Наши исследования уточнили представления ранних исследователей и показали, что характер минералообразования зависит не только от состава первоначальной породы, но в большей степени, от состава, концентрации и кислотности самих растворов.

Максвел (Maxwell, 1898) описал изменение пород под влиянием фумарол в Гавайях, где воздействие кислых паров на породы вело к развитию красных охр и богатых кремнекислотой образований. Максвел воспроизвел в лабораторных условиях воздействие сернистых газов и паров на лаву.

Из 39,9 г лавы после четырехмесячного воздействия на нее сернистых газов и паров воды 1,221 г перешло в раствор. В растворе химически были обнаружены кремний, алюминий, щелочные металлы и сульфат. Железа в растворе не оказалось, а потому Максвел сделал вывод, что латеритовые отложения в Гавайях формировались в результате химического изменения лавы под воздействием сернистых газов. Как увидим из дальнейшего описания, это происходит не всегда так.

Коломба (Colomba, 1901) изучал измененные породы на небольшом кратерном конусе Вулканелло на острове Вулькано. Пузыристая основная масса лавы полностью заместилась водной кремнекислотой. Вкрапленники авгита перешли в порошок, состоящий из SiO_2 —85,75, Fe_2O_3 —3,26, CaO —0,98, MgO —1,40, H_2O и SO_3 —8,43%; вкрапленники полевого шпата в порошок, состоящий из SiO_2 —74,93, Al_2O_3 —5,29, CaO —1,11, SO_3 —1,58%, потеря при прокаливании составляла—15,01%.

Онорато (Onorato, 1928) описал измененные породы около месторождения серы Монте-Сольфароса в Римской провинции. Трахиты и пепловые

туфы здесь были обесцвечены, все металлы в виде сульфатов вынесены из породы, осталась в ней только кремнекислота.

Пейне и Мау (Paune a. Mau, 1946) очень детально исследовали измененные под влиянием фумарол породы на Килауэа. В местах, где через породы проникал сернистый газ с парами воды, базальт превращался в белую массу. Неизменный базальт имел интергранулярную структуру с фенокристаллами Лабрадора и идингситизированного оливина, в основной массе находились Лабрадор, авгит, пиджонит, магнетит и ильменит.

Измененная же порода представляла собой желтую массу, состоящую из гидратов полоторных окислов и аморфной кремнекислоты с различным количеством воды (от 12 до 16%). В породе были определены меланофлогит и неизвестный титансодержащий минерал. Из химических анализов, приведенных в работе, следует, что изменение происходило за счет увеличения в породе SiO_2 , SO_3 , TiO_2 и H_2O . Около некоторых сернистых фумарол базальт был перерожден в белую породу, состоящую из смеси гипса, меланофлогита и небольшого количества опала. Судя по химическому анализу, весь кальций пошел на образование гипса — около 13% сернистого ангидрида ушло на связь с ним, остальная часть его вошла в меланофлогит ($\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Лавы, измененные под воздействием газов, состоящих из паров воды, имели красный цвет и пористую текстуру. Под микроскопом 95% всей породы состояло из субгомогенного двупреломляющего материала красного цвета, образовавшегося, возможно, за счет гематита.

Из приведенного в работе химического анализа видно, что в перерожденной породе уменьшилось количество кремния, кальция, магния, натрия и калия и увеличилось количество алюминия; закись железа окислилась. Количество титана, серы и хрома увеличилось.

Работа Пейне и Мау интересна в том отношении, что в ней характер изменения породы ставится уже в зависимость от состава газов. Однако, нам кажется, что в приведенных ими примерах изменение пород происходило во всех случаях при участии серноокислых растворов, но различной концентрации.

На Камчатке изменение пород под воздействием фумарольных газов впервые было описано А. Н. Заварицким (1931).

Им изучены три образца измененных пород с вулканов Ключевской группы. Обломки андезитовой лавы с Зиминой сопки бурого цвета снаружи были покрыты корочкой мелковолоконистого гипса и белым налетом, состоящим из галлуазита и алунита. Большая часть фенокристаллов, микролитов и основной массы в породе превращена в неоднородное изотропное вещество, представляющее собой смесь галлуазита с аллофаном и частью опалом; в породе встречены также халцедон и алунит. Второй образец — алунитизированная порода, по А. Н. Заварицкому, представляет крайний тип изменения. Под микроскопом видно полное разложение породы. Обломки изотропной массы представляют собой опал; алунит слает цемент.

Перерождение андезито-базальтов в алуниты на Зимином вулкане подробно описано В. Ф. Попковым (1948). Вкрапленники и микролиты плагиоклаза превращены в алунит, пироксен в опал. Алунитизация основной массы начиналась с пустоток. Подобная алунитизация неоднократно наблюдалась нами на разных вулканах и описывается ниже.

Большее внимание в литературе уделено описанию изменения пород в районах термальных источников, особенно, серноокислых. Аллеи и Дей (Allen a. Day, 1935) при изучении горячих ключей Йеллоустонского парка установили, что химическое действие сернистых растворов на породы различного состава не одинаково: в частности, серпенины изменя-

лись быстро, в дацитах изменялись быстро полевой шпат и стекло. Риолиты находились в различной стадии разложения до практически полного замещения их оксидами кремния. На Лассен Пик Дей и Аллен (Day a. Alley, 1925) отметили два типа процессов разложения пород, зависящих от различной кислотности растворов. Первый — образование каолинитов и солей, свободных от алюминиевого сульфата, второй, протекающий при большей кислотности растворов, — скопление кремнезема с образованием солей алюминия.

Б. И. Пийп (1937) на Камчатке при изучении термальных источников уделил некоторое внимание и разложенным породам, в частности, он описывает, что в кальдере вулкана Узон на активной фумарольной площадке и около кислых источников базальты превращены в голубые каолиновые массы с ничтожным количеством опала, а риолиты в белую массу, состоящую также из каолиновых минералов, но с повышенным содержанием опала. Наши исследования показали, что в опалолиты могут превратиться любые силикатные породы.

Все литературные данные относятся только к изменению пород под воздействием сернистых газов и серноокислых растворов, и это закономерно, поскольку в этих случаях перерождение пород протекало особо интенсивно и имело широкое распространение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Чтобы понять как разные газы изменяют породы, неоднократно предпринимались попытки лабораторно воспроизвести природные явления.

Пейне и Мау (Payne a. Mau, 1946) весьма успешно провели опыт воздействия на лаву газовых смесей следующего состава: 1) пары, воды + воздух, 2) пары воды + углекислый газ, 3) пары воды + воздух + углекислый газ, 4) пары воды + воздух + сернистый газ, 5) пары воды + воздух + сернистый газ + углекислый газ. Для опыта они брали совершенно свежую лаву еще в горячем состоянии из текущего со скоростью 100 футов в час потока Мауна-Лоа. Охлажденная порода измельчалась в ступке и просеивалась через сито № 60—30.

Образец весом 50 г подвешивался в платиновом ситчатом цилиндре в двухлитровой колбе с обратным холодильником. Поддерживалось постоянное кипение воды нагреванием на масляной бане.

Через пять отдельных образцов пропускали перечисленные выше газовые составы, каждый раз в продолжение шести месяцев. Из приведенных в работе анализов неизменной лавы и пяти образцов, измененных под воздействием газов, видно, что при отсутствии сернистого газа порода изменилась мало. Произошло некоторое увеличение содержания окисного железа с соответствующим уменьшением закисного железа, очень малое уменьшение количества щелочных и щелочно-земельных металлов и обогащение водой. В случае воздействия на лаву сернистого газа с парами воды и отчасти углекислым газом — наоборот, произошло очень сильное изменение породы. В измененном продукте за счет увеличения количества сернистого ангидрида и воды содержание всех других компонентов уменьшилось. Это очень похоже на то, что авторы наблюдали на Килауэа около сольфатар.

Нами совместно с лаборантом Н. Д. Табаковым был проделан в лаборатории небольшой опыт воздействия на лаву хлористого водорода.

В кварцевую трубку диаметром 5 см, поставленную на штативе вертикально, помещался на платиновой проволочке образец пористого андезито-базальта (с кратера Билукай). Через нижнее отверстие подводилась стеклянная трубочка, через которую пропускался газ HCl (фиг. 58).

Газ получался действием серной кислоты на сухую поваренную соль по реакции $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Хлористый водород подводился снизу в кварцевую трубку (3), в которой находился образец (5).

Кварцевая трубка была помещена в трубчатую электропечь (4), температура в которой измерялась термометром. Для одновременного пропускания с HCl паров воды колба с поваренной солью и серной кислотой подогревалась. Подача воздуха к смесям H_2O и HCl осуществлялась через тройник.

Результаты опытов приведены ниже.

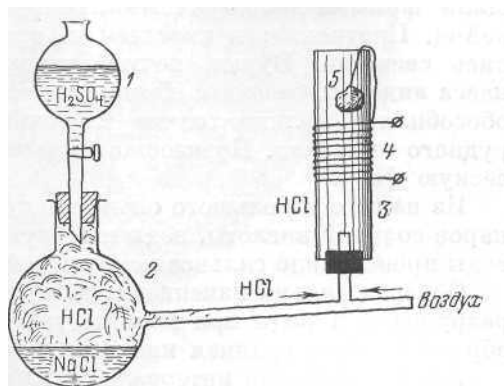
1. При пропускании HCl при нагревании. Температура около образца 76° . Через 40 минут на верхней части образца осел интенсивно-желтый налет. Качественным анализом установлено присутствие в налете трехвалентного железа и хлора. Под микроскопом

желтый налет состоял из трех минералов: преобладал желтый, высокодвупреломляющий ($N_m = 1,615$); в меньшем количестве был желтый, изотропный минерал ($N = 1,471$). В изотропном минерале много включений двупреломляющего минерала с гексагональными и прямоугольными разрезами. Тут же были единичные зерна прозрачного, бесцветного, без спаянности минерала с высоким двупреломлением ($N_g = 1,513$). Сама порода осталась черной.

2. При пропускании HCl + пары воды при температуре 76° вниз потекла желтая жидкость, в которой определены Cl и Fe^{3+} . Пары воды конденсировались и растворяли образующийся хлорид железа. Образец быстро разрушился и рассыпался в порошок. Цвет породы остался черным.

3. При пропускании HCl, паров H_2O и воздуха при температуре вокруг образца до 300° через несколько минут полетел FeCl_3 . На предметном стеклышке, помещенном над кварцевой трубкой, оседал интенсивно-желтый налет. Под микроскопом преобладал светло окрашенный в желтый цвет прозрачный минерал с прямоугольными разрезами, прямым погасанием, с большим двупреломлением ($N_g = 1,658$). Реже встречался изотропный минерал с колеблющимся светопреломлением. Химически в возгоне установлено присутствие Fe^{3+} и Cl^- . На образце налет не осаждался. Через некоторое время на предметном стеклышке, помещенном над кварцевой трубкой, желтый возгон заменился игольчатым рудным минералом черного цвета — гематитом. Образец лавы в верхней и нижней частях побурел и потерял прочность (стал рассыпаться). В трубке у самого выхода на стенках остался желтый налет, растворимый в воде, состоящий из Fe^{3+} и Cl^- ; Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ в возгоне качественно не обнаружены.

4. При пропускании HCl и воздуха без паров воды при температуре 350° в течение шести суток образец сильно изменился. Уже через сутки он покраснел, правда, сперва только в нижней части. На пятые сутки нижняя часть образца начала светлеть, верхняя



Фиг. 58. Схема опытов по воздействию HCl на лаву:

1 — каплевая воронка с H_2SO_4 ; 2 — колба с поваренной солью; 3 — кварцевая трубка; 4 — электропечь; 5 — образец лавы

же стала интенсивно красной. В первые дни на предметном стеклышке непрерывно осаждались желтые и оранжевые возгоны и игольчатый рудный минерал. Образец в нижней своей части потерял прочность. После шестисуточного воздействия паров HCl из красной части образца определена сумма окислов железа. В свежем образце было 9,52%, после воздействия HCl количество $FeO + Fe_2O_3$ уменьшилось почти на 2%.

Под микроскопом в образце лавы видно, что мелкие зерна оливина стали черными непрозрачными, вокруг крупных зерен появилась рудная кайма. Плаггиоклаз и пироксен на этой стадии изменения породы остались свежими. Бурая, почти непросвечивающая основная стекловатая масса андезито-базальта обесцветилась, стекло стало прозрачным и в нем обособились мелкие тонкие таблички, квадратики и округлые зерна рудного минерала. Произошло выделение железа из стекла в кристаллическую фазу.

Из нашего небольшого опыта следует, что при воздействии на базальт паров соляной кислоты, воды и воздуха, а также HCl и воздуха без паров воды происходило сильное покраснение образца за счет окисления железа.

Образец сильно изменяется и, в частности, происходит механическое разрушение породы при температурах ниже 100°. В условиях влажности образовывалась соляная кислота, которая и разрушала породу.

В температурном интервале от 70 до 350° хлор извлекал из лавы железо (возможно, и другие металлы) и выносил его в виде хлорида, который на воздухе переходил в гематит. Результаты опытов нас не удовлетворили. В дальнейшем необходимо их повторить, и сопровождать химическими анализами продуктов изменения.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРОД ОКОЛО ФУМАРОЛ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГАЗОВ

Изменение пород проходящими через них газами вообще незначительное и проявляется на малых площадях. В случае присутствия в газах фтора оно оказывается более интенсивным.

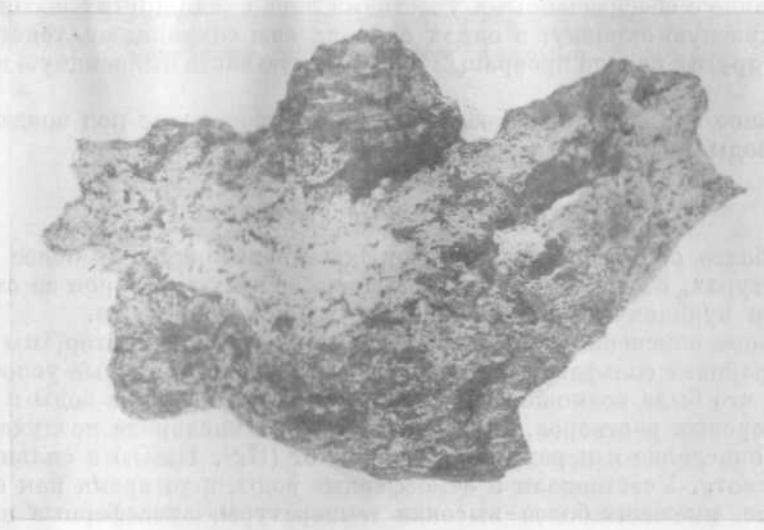
На всех лавовых потоках побочных кратеров Ключевского вулкана на черном фоне базальта резко выделялись белые и кремовые поля, сложенные породами, перерожденными под действием газов, содержащих фтор, в агрегат фтористых минералов. Базальт обесцветивался, и в одних случаях сохранялась текстура породы (фиг. 59), в других — базальт превращался в рыхлую массу.

Химический состав свежего базальта и базальта, перерожденного под действием газов, содержащих фтор, приведен в табл. 74.

Из приведенных анализов следует, что перерожденная лава по сравнению со свежим базальтом обеднена окислами кремния и железа. Остальные породообразующие элементы содержатся в ней приблизительно в тех же относительных количествах, в каких они были в свежей лаве. Такое изменение породы легко объяснить, поскольку SiF_4 и FeF_3 летят при относительно низких температурах, тогда как фториды других металлов возгоняются при значительно более высоких температурах (NaF при 1195°, KF при 1545°).

В первую стадию разложения порода сохраняла структуру, но минералы и стекловатая масса частично замещались изотропными фтористыми минералами. Первой подверглась замещению стекловатая основная масса породы, обесцветиваясь около пор пятнами, плаггиоклаз замещался фторидами раньше других минералов, причем замещение начиналось с отдельных зон зональных вкрапленников. Замещение пироксена происходило по трещинкам.

Во вторую стадию разложения порода теряла первоначальную структуру и плотность и распадалась в агрегат, состоящий из изотропных, фтористых минералов с преломлением, колеблющимся от 1,330 до 1,400.



Фиг. 59. Базальт, измененный фтористыми газами. Билукай. 1948 г.

Изменение пород под воздействием фтора не имеет широкого развития и ограничено небольшими участками в кратерах и на лавовых потоках. Ввиду плохой растворимости фторидов они сохранялись длительное

Таблица 74

Химический состав неизменного и перерожденного базальтов с потока Билукай, вес. %

Компоненты	Базальт	
	неизмененный	перерожденный
SiO ₂	51,08	8,35
TiO ₂	1,00	—
Al ₂ O ₃	17,07	24,53
Fe ₂ O ₃	3,58	2,58
FeO	5,28	—
CaO	10,45	16,35
MgO	6,75	4,95
Na ₂ O	2,93	—
K ₂ O	1,34	3,09
F	—	22,40
Cl	—	6,70
H ₂ O	0,30	22,40
Аналитик	Н. И. Шаврова	О. А. Алексеева

время: так, на лавовом потоке Киргурича спустя 20 лет после его излияния белые участки перерожденных пород резко выступали на черном фоне базальта. Однако ввиду мелкоагрегатного и часто пылевидного состояния фторидов они в геологических образованиях не всегда фиксируются.

Наравне с обесцвеченными участками лава около других выходов газа имела красную окраску; в одних случаях еще сохранилась текстура породы, в других порода превращалась в рыхлую часто пылевидную красную массу.

Сильное покраснение лавы, мы думаем, происходит под воздействием паров воды и кислых газов.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРОД РАСТВОРАМИ

Наиболее сильное изменение породы происходит при более низких температурах, обеспечивающих появление водных растворов за счет конденсации вулканических паров и атмосферной влажности.

Сильное изменение пород, имеющее площадной характер, мы наблюдали в районах сольфатар и гидросольфатар. Температурные условия там таковы, что была возможна частичная конденсация паров воды и образование поровых растворов. В условиях обилия кислорода воздуха происходило окисление и переход слабых кислот (H_2S , H_2SO_3) в сильную серную кислоту. Участвовали и атмосферные воды, в то время как от лавовых масс, имеющих более высокие температуры, атмосферные воды отгонялись. Породы в местах проявления сольфатар и гидросольфатар сильно изменены и превращены в рыхлые массы из опала, глинистых минералов (каолинита, гидроокислов железа) и алунита. На термальных площадках образовывались обильные выцветы из сульфатов породообразующих элементов, попавших в раствор из породы при ее сернокислотном разложении.

Характер изменения пород, а следовательно перевод породообразующих компонентов, которые впоследствии шли на образование выцветов, стоял в прямой зависимости от кислотности растворов ($pH = 3$).

Изменение пород кислыми растворами — опалолитизация. На сольфатарных полях, где выделяющиеся газы содержат значительные количества сероводорода и сернистого газа, идет бурное их окисление, образование серной кислоты и, следовательно, более кислых и концентрированных растворов. Лава (андезит) в районе сольфатар полностью разложена и перерождена в белые плотные и сыпучие массы, обогащенные опалом или нацело состоящие из него.

В первую стадию разложения порода полностью сохраняет плотность и структуру. Плагноклаз вкрапленников опалолитизировался зонально, начиная с зон, обогащенных анортитовой молекулой, до полного изменения. Опалолитизация основной массы начиналась около пор. Пироксены замещались волокнистым хлоритом (?), потом опалом. По трещинкам скапливались окислы железа. Во вторую стадию разложения порода, сохраняя частично порфиновую структуру, становилась рыхлой, а затем расщепалась. Происходило полное ее обесцвечивание.

Химическое разложение породы заключалось в последовательном переводе в раствор всех компонентов, кроме кремния. В связи с изменением концентрации сернокислых растворов, наступающей при испарении растворителя (воды), на термальных площадках выкристаллизовывались сульфаты породообразующих элементов, которые только на время вступали в парогенезис и при первых атмосферных осадках растворялись и выносились с поля сольфатар. Исключение составляли сульфаты кальция,

которые в виде плохо растворимых гипса, ангидрита и бассанита наравне с серой оставались в опалолитах.

Для представления о химическом изменении андезита приведем анализы свежей и перерожденной породы (табл. 75).

Таблица 75
Химический состав свежего андезита и опалолита, вес. %

Компоненты	1	2
SiO ₂	57,28	80,50
TiO ₂	0,51	1,80
Al ₂ O ₃	16,65	7,68
Fe ₂ O ₃	6,41	0,80
FeO	0,23	0,38
MgO	7,13	0,29
CaO	5,45	1,14
Na ₂ O	3,73	2,40
K ₂ O	1,20	0,26
H ₂ O ^{-110°}	—	2,30
H ₂ O ^{+110°}	0,16	1,70
S	—	0,65
Сумма:	98,75	99,90
Аналитик:	—	Н. Н. Постникова

1 — свежий андезито-базальт (Меньшов, 1955).
2 — порода, перерожденная в опалолит.

Спектроскопически в опалолите определены медь, хром, никель, галлий. По сравнению со свежей лавой в нем меньше микроэлементов, наравне с породообразующими они перешли в раствор.

Из данных анализов (табл. 75) следует, что перерожденная порода, по сравнению со свежей, значительно обеднена окислами алюминия, железа, кальция, магния, натрия и калия и обогащена окислами кремния, титана, водой и сернистым ангидридом. Она состоит на 85 % из опала, к которому примешиваются глинистые минералы и гипс.

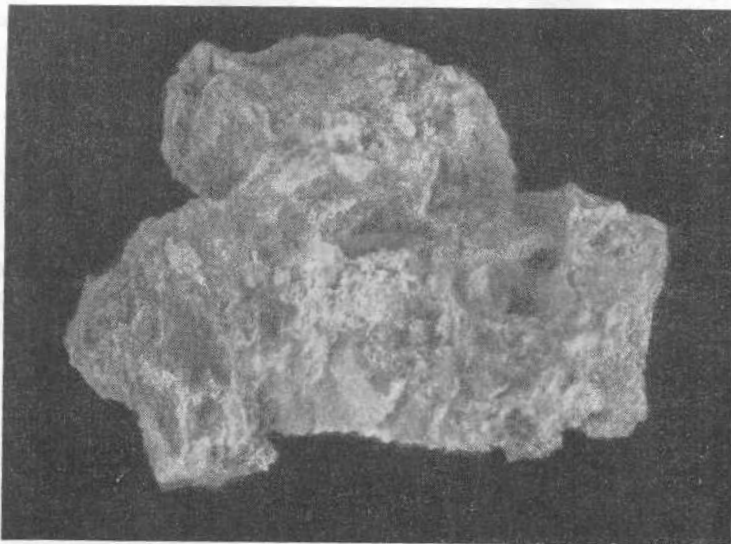
Опал изотропный и слабо двупреломляющий, со светопреломлением, колеблющимся от 1,460 до 1,440. Термограмма представляет собой плавную линию за счет непрерывного выделения воды. Чистый опал имеет ноздреватую текстуру (фиг. 60), образуя гнезда в каолините. Он слабо двупреломляющий (фиг. 61), имеет струйчатую и сферолитовую структуру, возможно за счет натяжения при кристаллизации.

Изменение лав и туфов кислыми растворами в районах сольфатар идет до образования геля кремневой кислоты, переходящего при обезвоживании в опал. В кальдере вулкана Головнина на активных сольфатарах в некоторых участках при нарушении наружной плотной корки вытекала густая, горячая, студенистая масса кремневой кислоты. После ее охлаждения в стеклянной баночке с притертой пробкой образовывался сухой мелоподобный, тонкий порошок — силикагель.

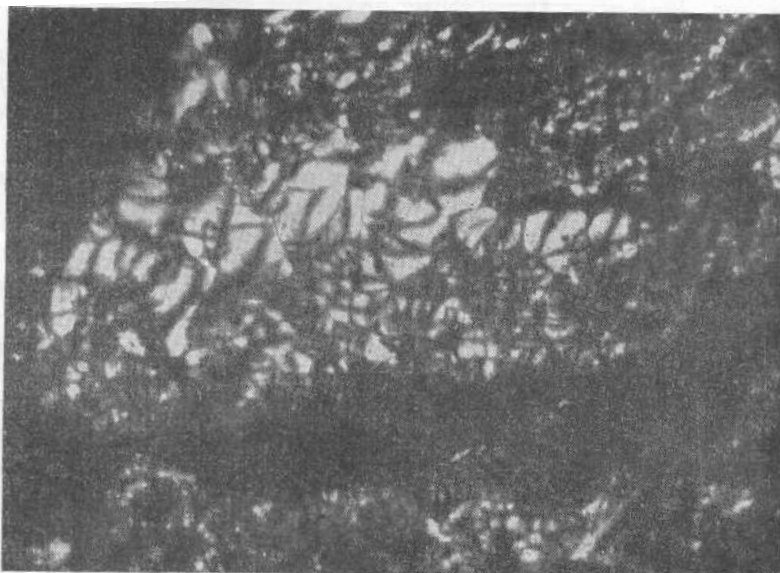
Химический анализ силикагеля (аналитик В. Г. Сильниченко) показал: SiO₂ — 45,65; TiO₂, — 0,38; Al₂O₃ — 0,17; Fe₂O₃ — 0,01; CaO —

отсутств.; MgO — отсутств.; SO₃ — 2,30; H₂O — 52,00%; сумма 100,51%.

Вода выделяется в несколько приемов: при 80° уходит 46,05, при 105° еще 1,07, при 120° — 0,42; выше 120° выделяется 3,30%. При пересчете



Фиг. 60. Опал. Сольфатара на куполе Каран. Вулкан Шевелуч



Фиг. 61. Структура опала. Сольфатара на куполе Каран. X 45
При двух николях

на 100% без низкотемпературной воды в образце оказывается около 7% H₂O, что близко к опалам. Силикагель рентгеноаморфен. Под микроскопом прозрачные изотропные зерна имеют светопреломление 1,437.

Горячий, студенистый гель кремневой кислоты, содержащий до 52% воды, подвижен и может заполнять трещины с образованием жилок.

В студенистом геле происходит в дальнейшем процесс превращения кремневой кислоты в более сложный по структуре скелет мелоподобного силикагеля, состоящего из переплетения волокон. Масса имеет большое количество пор, заполненных водой. При обезвоживании силикагеля образуется опал с 4—7% воды. При старении опалов появляются кварц и кристобалит. Оба минерала были установлены рентгеноструктурным анализом (табл. 76) в опалах с сольфатарного поля купола Каран вулкана Шевелуч.

Таблица 76

Данные рентгеновского анализа опала с сольфатары купола Каран (вулкан Шевелуч)

№ линий	Опал с купола Каран		Опал		Кварц		Кристобалит	
	<i>I</i>	<i>d_α</i>	<i>I</i>	<i>d_α</i>	<i>I</i>	<i>d_α</i>	<i>I</i>	<i>d_α</i>
1	6 широк.	4,05	широк. пол.	4,07	—	—	—	—
2	10	3,35	—	—	10	3,32	—	—
3	5	2,53	—	—	—	—	9	2,52
4	7	1,825	—	—	10	1,815	—	—
5	6	1,552	—	—	10	1,538	—	—
6	5	1,382	—	—	6	1,382	7	1,372

Из данных табл. 76 следует, что в образце кроме опала (широкая линия 4,07) присутствуют небольшие количества кварца и кристобалита.

Опал с купола Каран под микроскопом имеет струйчатую и сферолитовую структуры, участками двупреломляет. Двупреломление опалов, возможно, вызвано натяжением при обезвоживании геля кремневой кислоты.

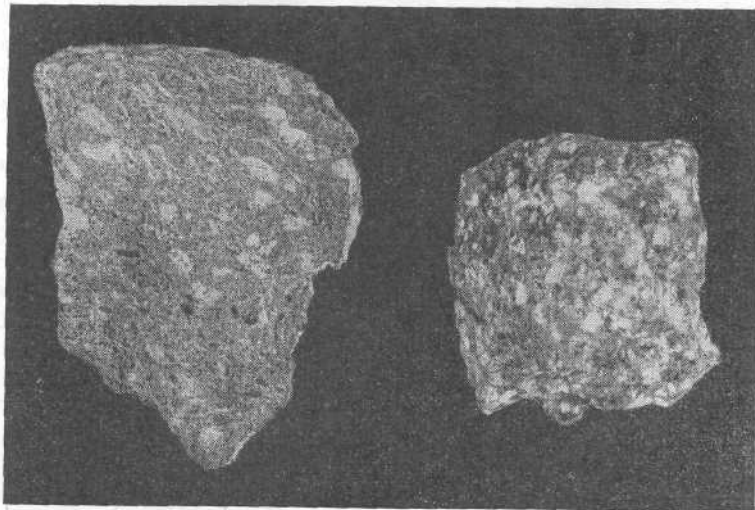
Опалолитизация в районах сольфатар на вулканах имеет площадной характер и широкое распространение. Возможно, что образование вторичных кварцитов некоторых месторождений происходит таким путем.

Изменение пород слабокислыми растворами — аргиллизация. На сольфатарах со слабой концентрацией сероводорода и сернистого газа, где образовывались менее кислые сернокислые растворы (рН = 5—6) происходила аргиллизация. Лавы на пути проникновения таких паров и сернистых газов были разложены и превращены в цветные глины.

Среди глин нередко находятся еще не вполне разложившиеся глыбы лавы, на которых можно видеть все стадии сернокислотного разложения, от осветленных плотных пород, с порфировой структурой, но с нацело каолинизированными плаггиоклазами вкрапленников до бесструктурных глин. Глины двух цветов — белые с голубым и серым оттенками и красные с оранжевым оттенком.

На некоторых глыбах видны все оттенки цветов: периферия глыбы белого цвета, внутренняя же часть еще красная с реликтами порфировой структуры. Осветление и вынос железа отражают воздействие более кислых растворов (рН = 3—4), которые растворяют железо, но не затрагивают алюминий.

Среди глинистых минералов преобладает каолинит. К нему примешиваются гидроокислы железа, опал, гипс и сера. Петрографическое изменение андезитов выражается, в первую очередь, в разложении полевых шпатов вкрапленников, часто избирательно, по отдельным зонам, как



Фиг. 62. Слева свежий андезит, справа перерожденный в глину. Купол Каран (вулкан Швелуч). Натуральная величина

было описано ранее. Плагноклаз при микроскопическом изучении в проходящем свете оказывается мутным, замещается каолинитом. Цветные компоненты породы замещаются позже плагноклазов и в определенном порядке: амфибол, за ним замещается пироксен зеленоватым, волокнистым, слабо двупреломляющим хлоритом (?). По трещинкам в породе появляются окислы железа. В эту стадию разложения порода сохраняет плотность и первоначальную структуру. В дальнейшем, сохраняя порфиновую структуру (фиг. 62), порода становится мягкой, деформируется при нажиме. Вкрапленники плагноклаза полностью замещаются каолинитом, в основной массе становится много окислов железа. В последующую стадию разложения порода делается рыхлой, бесструктурной, полностью состоящей из глинистых минералов. В табл. 77 приводится состав свежего андезита и образовавшейся из него белой глины с купола Каран (вулкан Швелуч).

Из анализов свежей породы и перерожденной видно, что в последней все элементы, кроме алюминия (а в некоторых глинах и железа), находятся в уменьшенных количествах, причем кальций и магний почти полностью вынесены из породы, натрий и калий частично остались в породе за счет образования алуниита. Окислов кремния в глинах меньше, чем в неизменном андезите, однако после исключения H_2O и SO_3 и пересчета химического анализа на 100% содержание SiO_2 в глине приближается к его количеству в неизменной породе.

Судя поэтому, что в кислых водах сольфатар и в конденсатах паров и газов в районе гейзеров определена кремнекислота, а на гидросольфатах на наших глазах из кислых вод при их нейтрализации осаждались гидроокислы алюминия и железа, можно думать, что при аргиллизации происходили и вынос кремния и привнос алюминия и железа.

Таблица 77

Химический состав андезита и продукта его изменения — каолинита, вес. %

Компоненты	1	2
SiO ₂	57,98	42,10
TiO ₂	0,50	0,96
Al ₂ O ₃	16,65	38,04
Fe ₂ O ₃	6,41	0,40
FeO	0,23	—
MnO	—	—
CaO	7,13	0,40
MgO	5,45	0,18
Na ₂ O	3,73	—
K ₂ O	1,20	1,14
SO ₂	—	3,72
H ₂ O	0,16	13,30
С у м м а:	99,44	¹ 100,24
Аналитик	—	М. Е. Казакова

1 — свежий андезит (Меняйлов, 1955).
2 — каолинит.

Для представления о поведении микроэлементов приведем результаты спектрального анализа тех же образцов свежей андезитовой лавы и перерожденной в каолинит.

Таблица 78

Данные спектрального анализа андезита и продукта его изменения — каолинита

Порода	Be	As	P	Cu	Co	Ni	Pb	Zr	Ga	Cr	V	Ba	Sr
Свежий андезит	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Ср.	Ср.
Порода, перерожденная в каолинит	—	—	Ср.	Сл.	—	—	—	Слн.	Ср.	О слн.	Слн.	О слн.	—

Из табл. 78 следует, что перерожденная в каолинит порода по сравнению с андезитом обогащена титаном, фосфором, цирконием, галием, хромом, ванадием, барием. Обогащение могло происходить за счет адсорбции тонкодисперсным глинистым веществом.

Подобная описанной аргиллизация наблюдалась нами и в районах гидросольфатар Верхне- и Нижне-Кошелевских, Верхнегейзерных и других, а также в районах термальных источников и гейзеров Паужетского района и Долины Гейзеров. Аргиллизация пород происходила под воздействием кислых сульфатных вод источников и особенно в местах пропаривания, где наиболее интенсивно образовывались сернистые

**Пересчет каолининовой глины с купола Каран
(вулкан Шевелуч) на минералы**

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Пересчет на минералы			
			Алунит	Каолинит	Опал	Другие минералы
SiO ₂	42,10	701	—	676	25	—
TiO ₂	0,96	12	—	—	—	12
Al ₂ O ₃	38,04	373	33	338	—	2
Fe ₂ O ₃	0,40	3	—	—	—	3
FeO	—	—	—	—	—	—
CaO	0,40	7	—	—	—	7
MgO	0,18	5	—	—	—	5
Na ₂ O	1,14	17	11	—	—	6
K ₂ O						
H ₂ O ^{-110°}	0,98	739	66	638	—	3—5
H ₂ O ^{+110°}	12,32					
SO ₃	3,72	46	44	—	—	2
Сумма:	100,24	1903 *	154	1652	25	72
Молек. отнош.:			8	87	1	4

Таблица 80

Химический состав каолининовых глин, вес. %

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	53,34	37,44	36,30	40,93	38,68
TiO ₂	0,57	0,46	1,25	2,40	1,56
Al ₂ O ₃	30,05	29,04	27,51	26,34	26,14
Fe ₂ O ₃	0,86	15,20	18,04	8,36	12,80
FeO	0,38	—	1,81	0,06	—
MnO	0,02	—	—	Нет	—
CaO	Нет	0,80	—	0,65	0,50
MgO	»	0,25	—	1,64	0,23
Na ₂ O	»	Нет	—	—	—
K ₂ O	»	»	0,06	0,50	—
H ₂ O ^{-110°}	2,64	2,88	2,82	8,47	2,40
H ₂ O ^{+110°}	10,70	11,32	11,40	10,43	16,52
SO ₃	1,16	—	0,35	—	—
Сумма:	99,72	97,39	99,54	99,78	98,83
Аналитик:	Н. Н. Постникова		Н. Н. Шаврова		Н. Н. Постникова

1 — белая глина. Верхне-Кочелевские гидросольфатары.

2 — красная глина. Паужетские гидросольфатары.

3 — красная глина. Нижне-Кочелевские гидросольфатары.

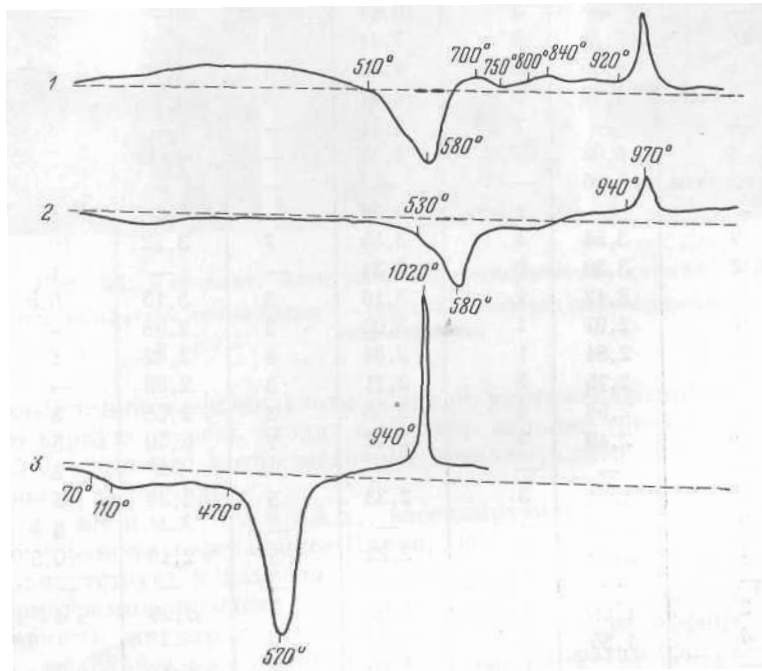
4 — серая глина. Долина Гейзеров.

5 — серая глина. Паужетские гидросольфатары.

поровые растворы. Образованные цветные глины тонкодисперсные, бесструктурные, прилипают к языку. Судя по химическим, термическим и оптическим данным, каолинит является в них одним из главных глинистых минералов (см. табл. 79 и 80).

Из пересчета химического состава на минералогический видно, что в глине (табл. 79) 87% мол. каолинита, 8 — алунита, 4 — опала.

На термической кривой глины с купола Каран ярко выражен эндотермический эффект при 510—580° (фиг. 63, 1), отвечающий обезвоживанию минерала и его аморфизации и экзотермический эффект, начинающийся



Фиг. 63. Термограммы белых глин:

1 — образец с купола Каран (вулкан) Шевелуч; 2 — Верхне-Кошелевских гидросольфатар; 3 — Паужетских гидросольфатар

при 920°. Приведенная кривая характерна для каолинита и подтверждает каолинитовый характер исследованного образца глины.

Под электронным микроскопом в этом же образце видны листочки, а в некоторых случаях и размазанные гексагональные пластинки (фиг. 64, 2). Формы, характерные для галлуазита, отсутствуют. Неопределимы на снимке зерна в форме шариков, приближающихся к кубикам; возможно, что это алунит.

Рентгенограмма (табл. 81, 2) оказалась типичной для каолинита, часть обнаруженных линий характеризует примесь алунита.

Белая глина из района Паужетских гидросольфатар, обладающих кислой сульфатной водой (рН = 3,3), имеет типичную для каолинита термическую кривую (см. фиг. 63, 3), с эндотермическим эффектом при 570° и экзотермическим при 1020°.

Под микроскопом видны таблички и чешуйки прозрачного, слабо дву-преломляющего минерала с $N = 1,566$. Под электронным микроскопом кроме размазанных листочков, видны квадратики, принадлежащие, вероятно, алулиту (фиг. 64, 3). Рентгенограмма этой глины (табл. 81, 2) близка к эталону каолинита. Часть линий, вероятно, принадлежит монтмориллониту.

Данные рентгеновского исследования образовавшихся каолинитов

№ линии	1		2		3		4	
	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}
1	—	—	5	10,14	—	—	—	—
2	10	7,21	6	7,21	4	7,21	5	7,06
3	5	4,85	7	4,80	4	4,78	—	—
4	8 разм.	4,46	9	4,47	9	4,45	6	4,39
5	—	—	7	4,31	—	—	3	4,21
6	6	4,02	7	4,08	—	4,03	7	4,02
7	2 разм.	3,96	—	—	—	—	—	—
8	—	—	1	3,78	—	—	4	3,76
9	9	3,54	4	3,55	7	3,52	10	3,57
10	2	3,30	9	3,34	—	—	1	3,35
11	1	3,12	1	3,16	3	3,13	0,5	3,08
12	7	2,97	1	3,00	3	2,98	—	—
13	1	2,84	1	2,84	4	2,82	1	2,82
14	1	2,75	5	2,71	3	2,69	—	2,76
15	1	2,56	4	2,55	3	2,58	5	2,55
16	6	2,49	4	2,42	7	2,50	5	2,49
17	—	—	—	—	—	—	2	2,37
18	6	2,34	3	2,33	5	2,34	5	2,34
19	5	2,29	—	—	—	—	5	2,27
20	1	2,20	3	2,22	5	2,19	0,5	2,20
21	—	—	1 разм.	2,13	—	—	—	—
22	2	1,98	1 разм.	1,92	7	1,98	4	1,98
23	4	1,89	—	—	—	—	1	1,89
24	—	—	1 шир.	1,80	4	1,83	2	1,83
25	1	1,78	1	1,76	4	1,69	1	1,78
26	—	—	2 шир.	1,65	4	1,62	7	1,65
27	4 шир.	1,62	1	1,63	1	1,61	1	1,61
28	3 шир.	1,53	1	1,60	—	—	3	1,53
29	7	1,48	3	1,48	3	1,48	8	1,48
30	—	—	3	1,45	4	1,45	—	—
31	—	—	—	—	1	1,41	—	—
32	1	1,33	3	1,37	—	—	3	1,34
33	—	—	—	—	1	1,31	4	1,30
34	5	1,28	1 шир.	1,25	3	1,26	3	1,28

1 — белая глина с сольфатар конуса Каран (вулкан Швелуч).

2 — белая глина с Паужетских гидросольфатар.

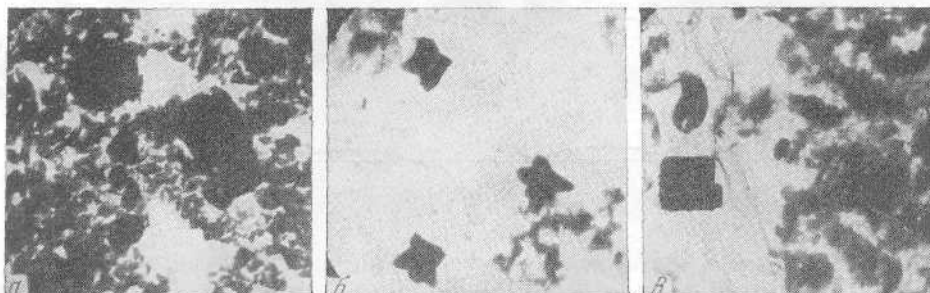
3 — красная глина с Нижне-Кошелевских гидросольфатар.

4 — эталон каолинита.

В белой глине из района Верхне-Кошелевских гидросольфатар преобладает пластинчатый слабодвупреломляющий минерал с $N = 1,543$. На термограмме (фиг. 63, 2) виден эндотермический эффект при 580° и экзотермический при 970° . Под электронным микроскопом среди размазанных листочков выступает минерал в виде кубиков со сжатыми пинакоидами — звездочек (фиг. 64, 2).

Во всех описанных белых глинах, судя по химическим, оптическим, термическим и рентгеновским данным, преобладает каолинит.

Каолинизация проявляется в гидратации силиката, окислении закиси железа, уменьшении содержания натрия, калия, кальция и магния и замене их гидроксильной группой, с переводом алюминия из четверной координации в шестерную. При каолинизации происходит также



Фиг. 64. Каолинит. Электронно-микроскопические снимки. X2400:

а — образец с сольфатары купола Каран; б — Верхне-Кошелевских гидросольфатар; в — Паужетских гидросольфатар

частичный вынос кремнекислоты. Судя по разложению минералов, из породы в первую очередь уходит в раствор кальций (разлагается более основной плагиоклаз), потом щелочные металлы; алюминий, железо и кремний более устойчивы.

В красных глинах, ассоциирующихся с белыми каолинитовыми в районе мофет конуса Каран, Паужетских и других гидросольфатар, присутствует в изменчивых количествах окисное железо.

Термограммы красных глин, в отличие от белых, имеют более резко выраженный низкотемпературный эндотермический эффект. На термограмме красной глины с Паужетских гидросольфатар (фиг. 65) низкотемпературный эндотермический эффект имеет двугорбый характер (40—150° и 180—210°). Эндотермический эффект 490—650° двойной, более растянутый, чем у каолинита; резкий экзотермический эффект начинается на 100° раньше, чем у каолинита. В глине присутствует Fe_2O_3 и это, вероятно, обуславливает двугорбый характер низкотемпературного эндотермического эффекта и расплывчатость основного каолинитового эндотермического.

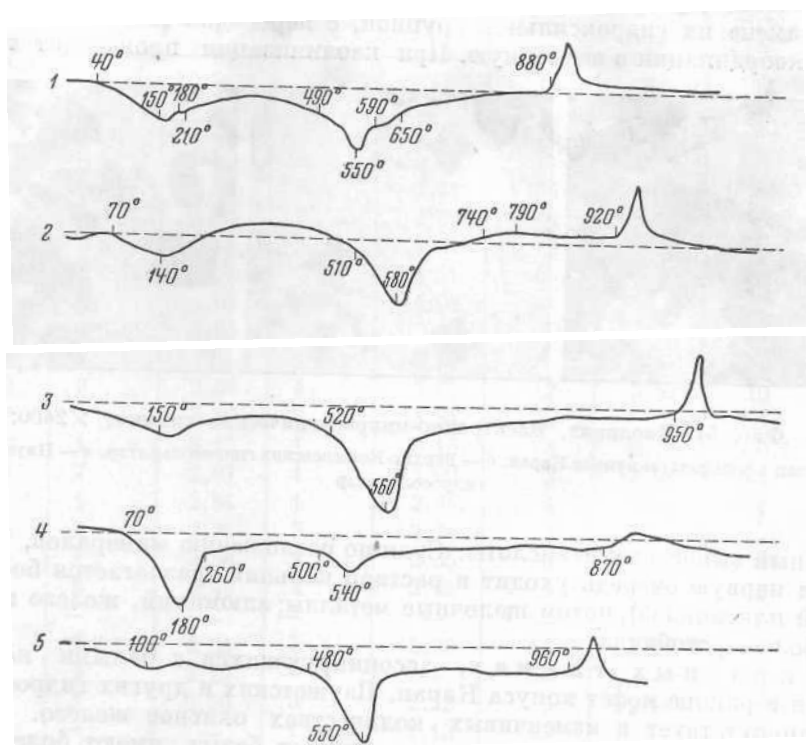
На термической кривой красной глины с мофеты купола Каран (см. фиг. 65) в отличие от белой глины (каолинита) из того же района имеется низкотемпературный эндотермический эффект (70—140°). Термограммы красных глин с Верхне-Кошелевских и Нижне-Кошелевских гидросольфатар сходны с вышеописанными.

Красная глина района Верхне-Гейзерных гидросольфатар, ассоциирующаяся с белыми алунитовыми глинами, имеет очень глубокие эндотермические эффекты при 70—180° и 500—540° и экзотермический эффект при 870°. Термическая кривая близка к ферригаллуазитовой.

Под микроскопом в этом образце среди непрозрачных черных игольчатых и расплывчатых кристаллов наблюдается небольшое количество двупреломляющих зернышек алунита.

Как мы видим, термограммы красных глин отличаются от термограмм белых каолинитовых глин наличием низкотемпературного эндотермического эффекта.

Под микроскопом в красных глинах видны бурые непросвечивающие зерна, имеющие в отраженном свете ярко-красный цвет. Под электронным микроскопом в красных глинах видны формы зерен, близкие к бейделлиту и ферригаллазиту (фиг. 66).



Фиг. 65. Термограммы красных глин:

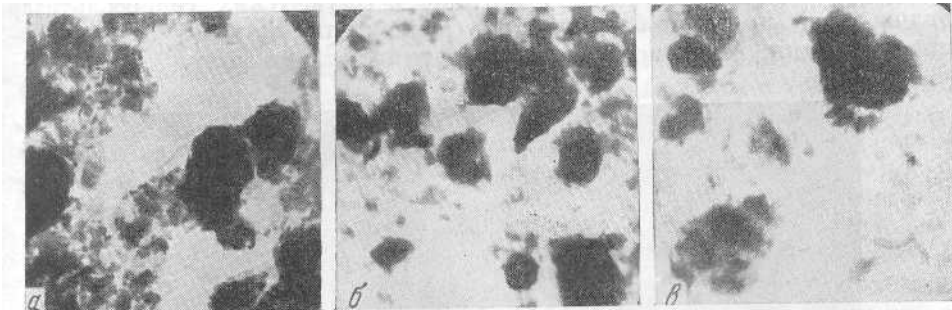
1 — образец из района Паужетских гидросольфатар; 2 — конуса Каран (вулкан Шевелуч); 3 — Верхне-Кошелевских гидросольфатар; 4 — Верхне-Гейзерных гидросольфатар; 5 — Нижне-Кошелевских гидросольфатар

Рентгенографическое изучение красных глин показало, что по структуре они лишь незначительно отличаются от каолинита (табл. 81).

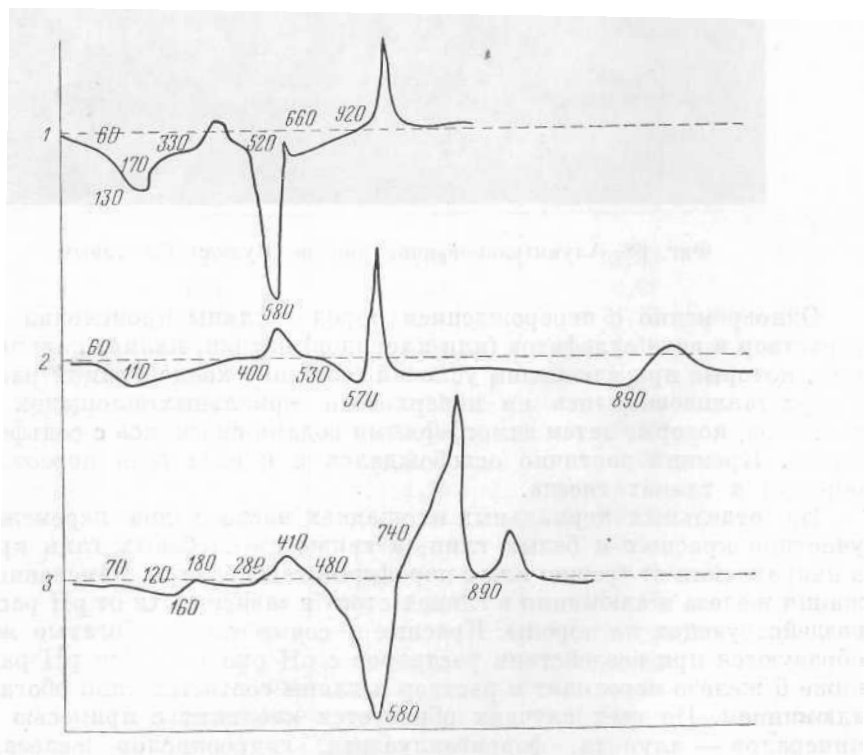
В районе сольфатар и гидросольфатар среди белых и красных глин встречаются темно-серые глины. Они отличаются от предыдущих значительным содержанием окислов железа и титана (табл. 80, 4 и 5).

На термической кривой серой глины из района Паужетских источников (фиг. 67, 2) наблюдается эндотермический эффект при 60—110°, экзотермический при 400°, эндотермический при 530—570°, заканчивающийся большим экзотермическим пиком, и эндотермический эффект, предшествующий экзотермическому пику при 890°. Еще более сложную термическую кривую имеет второй образец серой глины из района Паужетских источников. На ней мы видим два экзотермических пика—острый при 740° и меньший при 890° (фиг. 67, 3). На термограмме (фиг. 67, 1) светло-серой, плотной, жирной на ощупь глины № 4, с этого же района растрескивающейся с шипением в воде имеется глубокий двойной эндотермический эффект в интервале температур 60—170° с переломом при 130°, обычный для серых глин экзотермический пик при 330°, эндотермический при 520—580° и экзотермический при 920°.

Термограммы серых глин отличаются от всех ранее описанных характерными высокими экзотермическими эффектами. Чему они обязаны, пока не ясно.



Фиг. 66. Красная глина. Электронно-микроскопические снимки. X2400:
 а — образец из района Нижне-Кошелевских гидросольфатар (глина осаждалась из термальной воды);
 б — Нижне-Кошелевских гидросольфатар (глина образовалась при разложении андезитов);
 в — Паужетских гидросольфатар

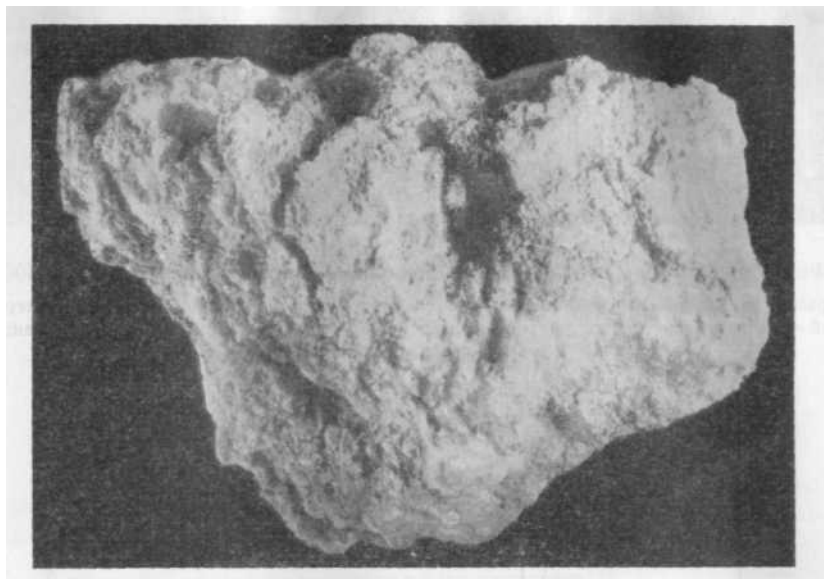


Фиг. 67. Термограммы серых глин:
 1 — образец из района гейзеров (Долина гейзеров); 2 а з — образец из района Паужетских гидросольфатар

Под микроскопом в глине Паужетских гидросольфатар видны минералы: таблитчатый, прозрачный, двупреломляющий, с $N = 1,540$; прозрачный, изотропный с $N = 1,546$, переполненный зернами рудного минерала.

В глине с района гейзеров Долины Гейзеров под микроскопом видны прозрачные изотропные зерна с расплывчатыми формами, среди них много зернышек рудного минерала.

В электронном микроскопе в глине с Паужетских гидросольфатар видны зерна, по форме близкие к нонтрониту или галлуазиту. Наблюдающиеся кубики, вероятно, принадлежат рудному минералу.



Фиг. 68. Алунизированная порода. Вулкан Кихпинич

Одновременно с перерождением пород в глины происходил переход в раствор в виде сульфатов (или хлоридов) натрия, калия, кальция, магния, которые при изменении условий (особенно концентрации растворов) выкристаллизовывались на поверхности термальных площадок в виде выцветов, которые затем атмосферными водами сносились с сольфатарных нолей. Кремний частично освобождался и в виде геля переотлагался, образуя в глинах гнезда.

На отдельных термальных площадках часто видна перемежаемость участков красных и белых глин, а также смена белых глин красными в направлении от трещин или с периферии глыб внутрь. Изменение содержания железа и алюминия в глинах стоит в зависимости от pH растворов, воздействующих на породы. Красные и серые глины, богатые железом, образуются при воздействии растворов с pH около 6. При pH растворов ниже 6 железо переходит в раствор и глины соответственно обогащаются алюминием. Во всех случаях образуется каолинит с примесью других минералов — алуниита, ферригаллуазита, гидроокислов железа, реже монтмориллонита, нонтронита.

Изменение пород под действием концентрированных сернокислых растворов—алунизация. В районе некоторых сольфатар и гидросольфатар происходило образование алуниитов. В этом случае в отличие от опалолитизации и аргиллизации щелочные металлы не выносились растворами, а связывались в основную сернокислую соль — алуниит. При этом перерождаемая порода обогащалась калием. Алунизированные породы мы встречали на вулканах Кихпинич (фиг. 68) и Кошелева. Пере-

рожденные породы плотные, окрашенные в кремовые цвета обладают грубым раковистым изломом, совершенно не сохранили первоначальной текстуры. Под микроскопом видна структура, в одних случаях соответствующая лаве, в других — туфу, чаще же структура первоначальной породы совсем не сохранялась. Алунитизация сопровождается опалолитизацией и аргиллизацией. Алунит замещал вкрапленники плагиоклаза и пятнами основную массу, кроме того, заполнял поры и трещинки в породе.

В районах сольфатар и гидросольфатар алунитизация происходит и в настоящее время. В районе Верхне-Гейзерных гидросольфатар у подножия вулкана Кихпинич в белых глинах установлена значительная примесь алунита. Воды гидросольфатар кислые (рН около 5), сульфатно-аммонийно-кальциево-магниевого. Здесь, как нигде, наглядно видно формирование минерального состава вод гидросольфатар за счет выноса из породы сернокислыми водами кальция и магния и обогащения за счет этого перерожденных пород натрием, калием и алюминием. Породы, подвергшиеся алунитизации представлены были андезито-дацитовыми лавами и их туфами. В табл. 82 приводится средний состав андезито-дацитовых лав и алунитовой породы.

Таблица 82

Химический состав андезито-дацитовой лавы и продукта ее изменения — алунитовой породы, вес. %

Компоненты	1	2
SiO ₂	61,64	22,33
TiO ₂	0,48	0,91
Al ₂ O ₃	16,84	31,13
Fe ₂ O ₃	3,39	1,19
FeO	2,31	Нет
MgO	2,32	0,14
CaO	5,23	0,33
Na ₂ O	3,66	3,33
K ₂ O	1,75	4,15
H ₂ O	1,52	10,33
SO ₃	—	23,54
S	—	2,32
P ₂ O ₅	0,21	0,16
Сумма:	99,35	99,86
Аналитик:	—	Н. Н. Шаврова

1 — средний состав андезито-дацита, по В. И. Влодавцу (1939).

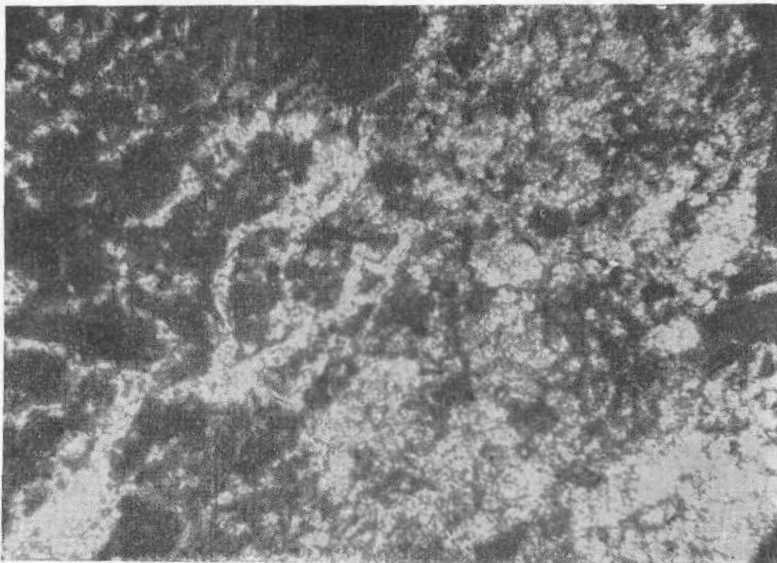
2 — алунитовая порода из района Верхне-Гейзерных сольфатар.

Данные табл. 82 показывают, что при алунитизации происходит обеднение породы кремнием, железом, кальцием и магнием и обогащение алюминием, калием, сернистым ангидридом и водой. Измененные породы, развитые в некоторых сольфатарах, имеют в своем составе до 87% алунита (табл. 83).

Пересчет алунитовой породы вулкана Кихпинич на минералы

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Пересчет на минералы		
			Алузит	Опал	Другие окислы
SiO ₂	29,66	494	—	494	—
TiO ₂	0,43	5	—	—	5
Al ₂ O ₃	27,60	271	240	—	31
Fe ₂ O ₃	0,45	3	—	—	3
FeO	Нет	—	—	—	—
MgO	0,80	20	—	—	20
CaO	0,30	5	—	—	5
BaO	0,10	—	—	—	—
Na ₂ O	3,04	48	43	—	5
K ₂ O	3,50	37	37	—	—
H ₂ O	9,02	500	480	20	—
P ₂ O ₅	0,30	—	—	—	—
SO ₃	25,30	316	316	—	—
Сумма:	100,50	1699	1116	514	69
Мол. %		100%	65,7	30,2	4,1

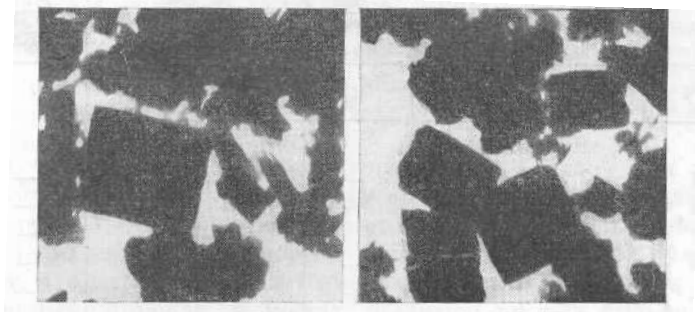
Аналитик Н. Н. Шаврова.

Фиг. 69. Алунизированная и опалолитизированная лава. Вулкан Кихпинич $\times 46$. При двух николях:

черное — опал, белое — алузит

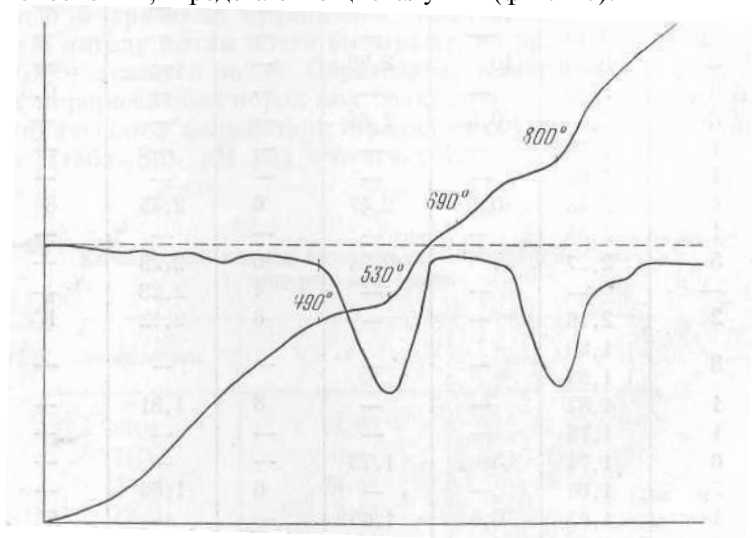
Для камчатских алунитов характерен натровый состав: в анализированном образце натрового алунита 56%, калиевого алунита 44%.

Под микроскопом (фиг. 69) в алунитовых глинах видны мельчайшие квадратные, двупреломляющие зернышки алунита с $N_g = 1,594$, $N_p = 1,573$ и $N_g - N_p = 0,021$.



Фиг. 70. Алунитовая глина. Образец из района Верхне-Гейзерных гидросольфатар. Электронно-микроскопический снимок. X2400

Под электронным микроскопом в глине хорошо выделяются частицы квадратного сечения, представляющие алунит (фиг. 70).



Фиг. 71. Термограмма алунитовой глины. Образец из района Верхне-Гейзерных гидросольфатар

На кривой нагрева алунитовой глины из района Верхне-Гейзерной сольфатары (фиг. 71) имеются эндотермические эффекты в интервале $190-530^\circ$ и $690-800^\circ$. Термограмма близка к алунитовой. Судя по данным рентгеновского исследования (табл. 84), изученная глина состоит из алунита, кварца, кристобалита, и, возможно, ярозита.

На вулкане Кихпиныч алунитизация сопровождается импрегнацией сульфидами.

Алунитизация в противоположность опалолитизации и аргиллизации происходит, вероятно, в процессе длительного воздействия концентриро-

Данные рентгеновского исследования алунитовой глины
из района Верхне-Геизерной сольфатары (вулкан Кихпиньч)

№ линий	Исследованный образец		Эталоны					
			Алунит		Кварц		Кристобалит	
	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}
1	4	7,39	—	—	—	—	—	—
2	4	5,74	2	5,70	—	—	—	—
3	7	4,94	4	4,92	—	—	—	—
4	6	4,46	—	—	—	—	—	—
5	2	4,25	—	—	2	4,24	—	—
6	9	4,04	—	—	—	—	10	4,05
7	5	3,83	—	—	—	—	—	—
8	3	3,49	2	3,50	—	—	—	—
9	6	3,32	—	—	10	3,35	—	—
10	5,5	3,28	—	—	—	—	—	—
11	1	3,21	—	—	—	—	—	—
12	1	3,21	—	—	—	—	—	—
13	1p	3,13	—	—	—	—	—	—
14	2	3,09	10	2,96	—	—	—	—
15	9	2,89	—	—	—	—	0,5	2,92
16	3	2,84	0,5	2,84	—	—	—	—
17	1	2,75	—	—	—	—	—	—
18	1	2,61	—	—	—	—	—	—
19	4	2,48	0,5	2,47	6	2,45	8	2,53
20	1	2,35	—	—	—	—	—	—
21	5	2,27	5	2,24	6	2,28	—	—
22	—	—	—	—	4	2,23	—	—
23	2	2,16	—	—	6	2,12	1	2,17
24	8	{ 1,89	—	—	—	—	—	—
		{ 1,88	—	—	—	—	—	—
25	1	1,82	—	—	8	1,81	—	—
26	1	1,78	—	—	—	—	—	—
27	6	1,74	5	1,73	—	—	—	—
28	2p	1,69	—	—	6	1,66	—	—
29	1	1,63	0,5	1,65	—	—	6	1,64
30	1	1,58	0,25	1,56	—	—	—	—
31	2p	1,48	6	1,47	4	1,44	5	1,46
32	1p	1,41	0,5	1,43	2	1,41	—	—
33	1ш	1,37 _K	2	1,37	8	1,37	2	1,38
34	3/6	1,28	2	1,28	4	1,28	—	—
35	1	1,25	—	—	6	1,25	3	1,26
36	1	1,22	—	—	2	1,22	3	1,21
37	4ш	1,20	2	1,20	—	—	—	—

ванных сольфатарных газов (H_2S и SO_2) при прохождении сквозь поры в трещинки в лаве и агломерате при высоких температурах. При этом.

Na₂O выносится сернистыми газами из лавы более интенсивно, чем калий, поэтому алунит им обогащается.

В условиях более низких температур (около 100°) при конденсации паров и образовании концентрированных сернистых растворов алунитизация протекает более интенсивно. Судя по Верхнегейзерному району, растворы имели рН около 5; более кислые растворы изменяли породы в опалолиты, а менее кислые — в каолиниты. Условия при алунитизации таковы, что щелочные металлы связываются с алюминием и сернистым ангидридом в основной нерастворимый в воде сульфат — алунит. Действительно, в термальных водах, где в настоящее время происходит алунитизация, натрия и калия почти нет.

Считается, что алунитизация как будто бы происходит при переходе кислых серноокислых растворов в щелочные вследствие выщелачивания породы (Бетехтин, 1953). Вероятно, это не всегда так. Не вызывает сомнения выделение ярозита, например, из кислых (рН = 1,63) сульфатных вод. Тот факт, что алунит замещает минералы и выполняет поры и жилки в перерожденных породах в местах развития кислых сульфатных вод указывает на частичное отложение его из кислых растворов.

ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ГРЯЗЕЙ

На многих гидросольфатарах мы встречаем котлы с кипящей на дне черной грязью и грязевые вулканчики, изливающие грязевые потоки. В засушливую погоду котлы почти высыхают, во время обильных дождей они доверху наполняются водой. Образование минеральных грязей происходит при перерождении пород под влиянием термического, химического и механического воздействия горячих сульфатных вод в закрытых водоемчиках (табл. 85). рН вод достигает 4.

Таблица 85

Химический состав андезита в образовавшейся минеральной грязи

Компоненты	1	2
SiO ₂	58,90	52,40
TiO ₂	0,64	1,55
Al ₂ O ₃	20,35	18,93
Fe ₂ O ₃	2,43	1,86
FeO	4,12	2,58
CaO	5,86	0,24
MgO	2,10	0,72
Na ₂ O	3,84	0,82
K ₂ O	1,44	0,28
H ₂ O	1,10	14,10
S	—	6,52
Сумма:	100,78	100,00
Аналитик:		Н. Н. Постникова

1 — андезит, образец с вулкана Кошелева.

2 — минеральная грязь Верхне-Кошелевских гидросольфатар.

В табл. 86 приведены данные спектрального анализа перерожденных пород.

Таблица 86

Данные спектрального анализа перерожденных пород, %

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Be	—	—	0,000n	—	—	—	—	—	—	Н. сл.	—
As	—	—	—	0,000n	—	—	—	—	—	—	0,0n
P	—	Ср.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	О. сл.	Сл.	0,01	0,00n	0,0n	0,00n	—	0,01	0,00n	Сл.	0,00n
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—
Co	—	—	0,0n	—	0,00n	—	0,0	0,0	0,01	Сл.	0,0n
Ni	—	Сл.	0,00n	—	—	—	—	0,00	0,00n	О. сл.	0,00n
Zr	Сл.	—	Сл.	—	О. сл.	Сл.	—	—	—	Ср.	—
Mo	—	—	—	О. сл.	—	—	—	—	—	Н. сл.	—
Ga	Н. сл.	Ср.	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	—	0,00	0,00n	—	0,00n
Cr	О. сл.	О. слн.	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	—	—	—	—	—
V	О. сл.	Слн.	0,00n	0,00n	0,00n	—	—	0,01	0,01	—	0,01
W	В. ср.	О. слн.	О. сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	—	Ср.	О. сл.
r	О. сл.	Слн.	—	—	Сл.	Сл.	—	Сл.	—	Сл.	Сл.
Se	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1 — Кратерная вершина, опалолит;

2 — конус Каран, каолинит;

3 — Паужетские гидросольфатары, каолинит;

4 — Дикий гребень, каолинит с алунитом;

5 — Верхне-Кошелевские гидросольфатары, минеральная грязь;

6 — там же, каолинит;

7 — Нижне-Кошелевские гидросольфатары, гидроокислы железа;

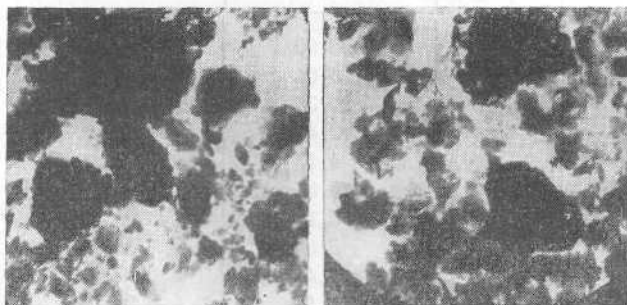
8 — там же, минеральная грязь;

9 — там же, глинистый осадок из кислой воды;

10 — гейзеры Долины гейзеров, каолинит;

11 — Сивучинские термальные источники, глина.

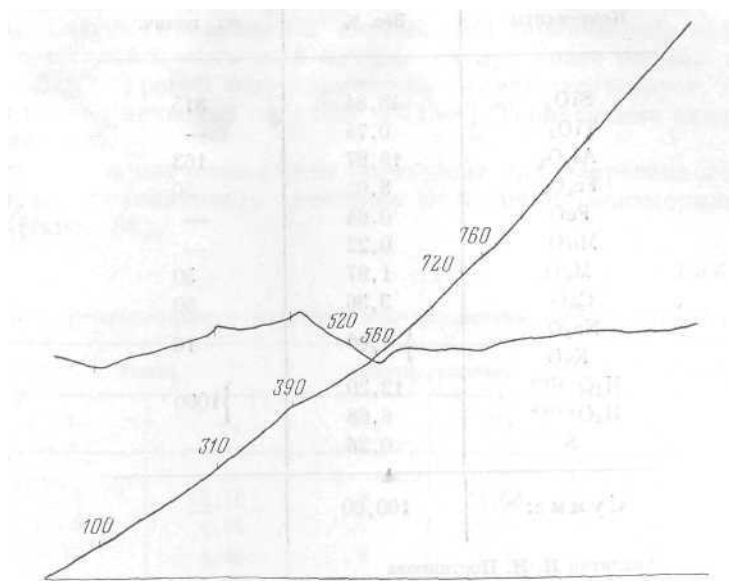
В минеральных грязях по сравнению со свежей лавой мало кальция, магния, натрия и калия; под воздействием сернокислых растворов они перешли в воды грязевых котлов, придав им кальциево-магниевый состав.



Фиг. 72. Минеральная грязь. Верхне-Кошелевские гидросольфатары. Электронно-микроскопический снимок. X 2400.

Концентрации кремния, алюминия и железа в грязях не наблюдается. Потеря компонентов компенсируется водой и серой. Сера частично входит в сульфиды.

В электронный микроскоп в гязях наблюдаются остатки минералов лавы, в большей же своей массе она состоит из глинистых непрозрачных частичек (фиг. 72) и сульфидов. Судя по термической кривой, каолинизации не происходит. На термограмме образца гязи мы видим (фиг. 73)



Фиг. 73. Термограмма минеральной гязи. Образец из района Верхне-Кошелевских гидросольфатар

небольшие эндотермические эффекты в интервалах 20—100° и 400—560° и экзотермические при 310 и 390°. Сульфаты, образующиеся на поверхности при аргиллизации, здесь заменяются сульфидами.

Условия образования гязей несколько иные, чем существующие при опалолитизации, аргиллизации и алунитизации, где перерождение пород происходит в местах пропаривания и образования норových растворов. В гязи же перерождение пород происходит под воздействием кислых вод в закрытых водоемах, часто под слоем воды.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРОД В РАЙОНЕ ЩЕЛОЧНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Наблюдений по изменению пород в районах термальных источников вне зоны проявлений сольфатарных процессов у нас мало.

В районе Киреунских термальных источников, расположенных на восточном склоне Срединного хребта в удалении от действующих вулканов, породы перерождены в белые, кремовые, розовые и оранжевые глины, содержащие монтмориллонит—бейделлит. Вода термальных источников минерализованная (1,471 г/л), слабо щелочная (рН до 8), натриево-хлоридного состава. Вся площадка парит, однако сульфатов на ее поверхности не образуется.

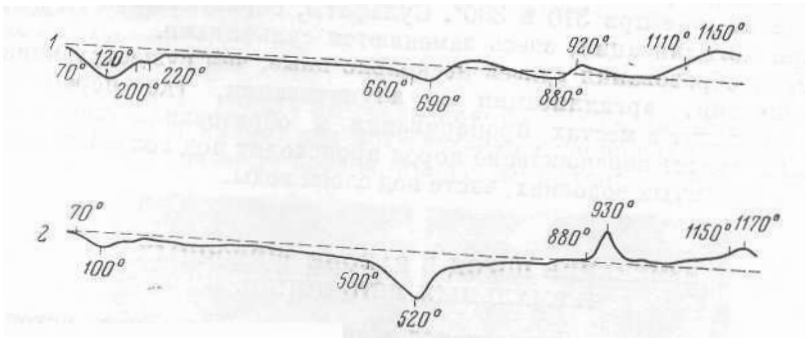
Перерождение пород происходило в районах пропаривания без участия сернокислых растворов, как это было в описанных ранее случаях. Перерожденные породы тонкодисперсные, легкие, прилипают к языку, распадаются в воде с потрескиванием на хлопья. Химический состав одного из образцов этих пород приведен в табл. 87.

Химический состав светло-розовой монтмориллонитовой глины

Компоненты	Вес. %	ол. колич.
SiO ₂	48,84	813
TiO ₂	0,74	—
Al ₂ O ₃	16,67	163
Fe ₂ O ₃	8,02	50
FeO	0,64	—
MnO	0,22	—
MgO	1,97	50
CaO	3,36	50
Na ₂ O	} 1,00	16
K ₂ O		
H ₂ O ^{-110°}	12,20	} 1060
H ₂ O ^{+110°}	6,68	
S	0,26	—
Сумма:	100,60	—

Аналитик Н. Н. Постникова

Особенностью химического состава глины этого типа является повышенное содержание железа, приближающее ее к ферри-монтмориллонитам, а также кальция, содержащегося в ней в том же молекулярном количестве, что и магний.



Фиг. 74. Термограммы монтмориллонитовых глин:

- 1 — образец с Киреунских термальных источников, кремевая глина;
2 — образец с Киреунских термальных источников, буряя глина

При пересчете химического состава глины получаем отношение окислов: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot 21,2\text{H}_2\text{O}$.

Термограмма светло-розовой глины (фиг. 74) сходна с термограммой монтмориллонита. На ней имеется низкотемпературный эндотермический эффект при 70—120°, отвечающий, вероятно, выделению слабосвязанной (межпакетной) воды. Слабо проявляется дополнительный при 200—220° изгиб, связанный, по К. М. Феодотьеву, с обменными основаниями. Третий эффект, соответствующий выделению гидроксильной воды, протекает при 660—690°. Повышенное содержание железа (Fe_2O_3 — (8,02%)

не снизило его, как обычно считается. Экзотермический эффект, соответствующий распаду безводного монтмориллонита в нашем образце несколько выше (880—920°), чем монтмориллонита. Термограмма глины с того же места, но окрашенной в бурый цвет, несколько отличается от вышеприведенной. Слабее проявляется первый эндотермический эффект (70—100°). Второй эндотермический начинается при более низких температурах (500—520°). Третий эндотермический эффект отсутствует, но появляются два экзотермических (при 880° и 1150°). Термограмма сходна с монтмориллонитовой.

Рентгеновское изучение глины (химически анализированного образца) подтверждает правильность отнесения ее к группе монтмориллонит-бейделлита (табл. 88).

Таблица 88

Данные рентгеновского изучения монтмориллонит-бейделлитовой глины

№ линий	Глина		Монтмориллонит		Нонтронит	
	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}
1	9	14,16	8	14,08	7—8	14,7
2	7	4,94	—	—	1β	4,93
3	10	4,46	8	4,45	3	4,48
4	1	4,05	—	—	—	—
5	6	3,35	4	3,71	—	—
6	1	3,22	—	—	—	—
7	2	3,19	—	—	—	—
8	8 ш.р.	3,05	—	—	—	—
9	1	3,01	—	—	—	—
10	1 ш. р.	2,76	5	2,94	0,5	2,72
11	4 ш. р.	2,51	9	2,47	1—2	2,571
12	3 ш. р.	1,69	1	1,689	0,5	1,701
13	3 ш. р.	1,65	—	—	0,5	1,657
14	5 ш.	1,49	2	1,489	2 ш. р.	1,500
15	1 р. м.	1,28	1	1,286	0,5—1 ш. р.	1,284

Судя по химическому составу, оптике, термограмме и рентгенограмме, мы имеем дело с железисто-кальциевым монтмориллонитом.

Следовательно, в районах щелочных термальных источников, в местах пропаривания образуются глины состава монтмориллонит-бейделлит. В отличие от сернокислотного воздействия порода химически изменилась мало, минералогически же она полностью преобразилась; взамен плагиоклаза-лабрадора, авгита и стекла получился монтмориллонит— бейделлит.

Все вышеописанные процессы — опалолитизация, аргиллизация, алунитизация, сопровождающиеся образованием сульфатов, наблюдались нами на поверхности в окислительной зоне. Самородная сера и сульфаты на глубине сменяются сульфидами. Некоторым подтверждением этого являются грязевые массы, выбрасываемые из грязевых вулканчиков, в которых мы обнаруживали сульфиды железа. Зона окисления, вероятно, небольшой мощности. Для дальнейшего изучения изменений пород в районах сольфатар и гидросольфатар на некоторой глубине необходимо проведение бурения. Некоторые сведения об этом мы имеем по литературным данным.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРОД НА НЕКОТОРОЙ ГЛУБИНЕ

В результате буровых работ в районах термальных источников в Исландии, Новой Зеландии и в Йеллоустонском парке в Северной Америке получены интересные данные.

В Новой Зеландии в зоне развития горячих источников до глубины 3—4 м породы (кислые туфы) полностью каолинизированы в результате воздействия растворов, богатых серной кислотой. К каолиниту примешивается опал. С глубины 4—7 м стекло породы частично разложено, в интервале 9—15 м присутствует алунит, на глубине 12 м появляется пирит, глубже 25 м сидерит и, монтмориллонит. Далее идет зона цеолитизации, глубже — зона адуляризации. Температура на глубине 10—15 м в алунитизированных туфах была 46—58°, в зоне аргиллизации на глубине 40—100 м — 60—124°, в зоне цеолитизации (мощность ее 200 м) — 60—164°, в зоне адуляризации — 198—223°.

В Йеллоустонском парке в Верхне-Гейзерном бассейне при бурении наблюдается следующий разрез: от 0 до 18 м — переход от гейзерита к пропитанному кремнекислотой гравию; от 18 до 36 м — обломки риолитов, сцементированные кварцем, ортоклазом, опалом, халцедоном, известковым пшатом, гётитом и цеолитами; от 20 до 28,3 м появляется гейландит, ниже анальцит; в промежутке от 42 до 67 м в трещинах наблюдается анальцит; от 68 до 124 м — основная масса дацита замещена кварцем и ортоклазом.

Из результатов химических анализов измененных пород следует, что в породы были привнесены SiO_2 , натрий замещен калием приблизительно в эквивалентных количествах.

В бассейне Норрис, в отличие от Верхне-Гейзерного района, воды кислые, сульфатные. У дневной поверхности ортоклаз риолитов выщелочен, присутствует каолинит, кристобалит, кварц и тридимит. С глубины 10 до 60 м наблюдается частичное выщелачивание ортоклаза, замещение массы породы глинистыми минералами, причем к господствующему каолиниту добавляется бейделлит. Глубже 60 м доминирует бейделлит.

Различия в процессах изменения для двух бассейнов Феннер (Fenner, 1936) объясняет разным количеством воды и глубиной, до которой она доходит. В Верхнем бассейне отмечается обилие воды, достигающей больших глубин, поэтому вулканическая углекислота может, по-видимому, воздействовать на значительную толщу пород и воды насыщаются щелочными металлами и кремнекислотой. Происходит замещение в породе натрия калием, отложения кремнекислоты и воды достигают поверхности, обогащенными щелочными металлами, в частности натрием.

Химическое изменение исландских базальтов, происходящее под воздействием щелочных вод, совершенно иное, чем Йеллоустонских риолитов. В Исландии в перерожденной породе, по сравнению со свежим базальтом, все окислы, кроме SiO_2 и H_2O , находятся в тех же количествах, в каких они были в свежем базальте. Исключение составляет Na_2O , количество которого увеличено (по Барту) за счет ассимиляции из циркулирующих вод; изменилось состояние железа — увеличилось количество окиси железа за счет закиси. Несмотря на свое незначительное химическое изменение, исходная порода минералогически переродилась полностью, не осталось ни одного первичного минерала базальта: Лабрадор и пироксен, а также основная масса полностью превратились в цеолит и хлорит.

В Йеллоустонском парке изменение риолитов щелочными водами состоит в основном в замещении натрия калием в молекулярных пропорци-

ях, соответствующих постоянному отношению $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Аллен и Дей считают, что исследования Феннера объясняют состав вод источников, в которых количество натрия значительно превосходит количество калия. Барт для Исландии полагает, что повышенное количество натрия по сравнению с калием в термальных водах не является результатом непосредственной реакции между водой щелочных источников и боковой породой. Наоборот, натрий из термальных вод вводится в породу.

По нашим данным, в условиях формирования термальных источников за счет поверхностных вод, например, в Верхне-Гейзерном районе Камчатки, происходит повышение содержания натрия по сравнению с калием в водах термальных источников и выцветах за счет выноса его из пород, и обогащение перерожденных пород (алунитов) калием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное поствулканическое изменение пород в некоторой степени сходно с околожильными изменениями в рудных районах, а поэтому имеет большой интерес.

Поствулканическое изменение лав и агломератов под воздействием растворов находится в зависимости от состава, кислотности и концентрации последних. Наибольшее изменение пород происходит в случае наличия жидкой фазы воды. Газы, за исключением фтора, мало активны.

Газы, обогащенные фтористым водородом, при воздействии на лаву вызывают обесцвечивание ее и обеднение кремнием и железом. Порода в твердом состоянии перекристаллизовывается в агрегат фторидов алюминия, кальция, магния, натрия и калия — ралльстонита, флюорита и других. Газы, обогащенные парами воды, хлористым водородом и сернистым газом, окисляют лаву, что проявляется в ее сильном покраснении. Углекислые газы в поверхностных условиях обладают слабой активностью.

Изменение лав и агломератов в районах сольфатар и гидросольфатар под влиянием растворов серной кислоты, образующейся в поверхностных условиях (в зоне обилия кислорода), за счет окисления сольфатарных газов, содержащих H_2S и SO_2 , можно считать, в основном, поствулканическим метасамртозом. При этом состав перерожденных пород зависит от кислотности и концентрации образующихся серноокислых растворов.

Наиболее кислые сернистые растворы перерождают лавы и туфы, в опалолиты. При разложении породы все компоненты (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al) последовательно в виде сульфатов переходят в раствор. Исключение составляют кремний и титан, которыми и обогащаются перерожденные породы. Образующиеся опалолиты обладают высокой пористостью вследствие того, что прибавление воды не компенсирует выщелоченных окислов. При разложении породы кремнекислота освобождается и в виде геля частично мигрирует, перетекаясь и обогащая отдельные участки.

Сферолитовая структура и двупреломление опалов, вероятно, обязаны натяжениям при раскристаллизации геля.

Опалолиты имеют широкое распространение и процессы опалолитизации в районе современных сольфатар могут пролить свет на образование вторичных кварцитов некоторых районов.

Серноокислые, растворы незначительной концентрации перерождают лавы в глины, состоящие, в большей своей части, из каолинита и гидроокислов железа (реже галлуазита ферригаллуазита). Этот процесс известен в литературе как сольфатарная аргиллизация. В районе сольфатар

при аргиллизации первичные минералы породы замещаются каолинитом, часто с сохранением структуры породы. Прибавление воды частично компенсирует вынос кальция, магния, натрия и калия. При аргиллизации происходит концентрация алюминия (и железа) в основном за счет выноса других элементов, а также за счет осаждения их из растворов, при уменьшении кислотности последних (увеличения рН). Это могло осуществляться под влиянием разбавления растворов и при нейтрализации их под влиянием продолжающегося взаимодействия растворов с породами. В глинистых осадках, образовавшихся путем осаждения из растворов, содержание алюминия и железа выше, чем в глинах, образовавшихся при выщелачивания. Концентрация алюминия и железа при аргиллизации может рассматриваться, в основном, как «обогащение» перемещенными Инертными компонентами (Коржинский, 1953). Колебания в содержании в глинах алюминия и железа стоят в зависимости от кислотности воздействующих растворов. При рН около 6 образуются красные глины — железистые; при рН растворов меньше 6 — железо переходит в раствор, образуются белые глины, обогащенные алюминием. При аргиллизации образуется главным образом каолинит с примесью ферригаллузита и гидроокислов железа.

Концентрированные сернокислые растворы вызывают превращение породы в алуниты. Из пород в раствор переходят кальций и магний, частично натрий, в результате чего перерожденная порода обогащается алюминием и калием. Щелочные металлы связываются с алюминием в основной нерастворимый в воде сульфат — алунит и в отличие от опалолитизации и каолинизации не выносятся растворами с сольфатарных полей. Структуры замещения, выполнение пустот и образование жилок алунита свидетельствуют о частичном осаждении алунита из растворов (см.

Главу VIII).

В условиях пропаривания (температура около 100°) и образования нейтральных и слабо щелочных растворов лавы перерождаются в глины, состоящие из монтмориллонита, бейделлита и нонтронита. Состав породы изменяется мало. Первоначальная структура пород сохраняется, происходит перерождение породы без особого перемещения элементов.

Наши наблюдения над современными газогидротермами говорят о явной связи процессов опалолитизации и аргиллизации. Характер перерождения пород определяется степенью кислотности и концентрацией сернокислых растворов. Опалолитизация представляет собой крайний тип аргиллизации (поствулканического выщелачивания).

Процесс опалолитизации и аргиллизации сопровождается образованием в приповерхностной (резко окислительной) зоне серы и сульфатов металлов (породообразующих и рассеянных), перешедших при сернокислотном разложении из породы в раствор. Сульфаты выкристаллизовываются на поверхности термальных площадей вследствие увеличения концентрации растворов при потере растворителя (испарение воды) и охлаждения их. Они временно вступают в парагенезис с другими минералами, но вследствие хорошей растворимости, за исключением гипса, бассанита, ангидрита и алунита, не сохраняются.

Сульфаты на некоторой глубине сменяются сульфидами. Сероводород или сульфидный ион в восходящих газах или растворах в приповерхностной зоне окисляется в серную кислоту, которая разлагает породу и переводит железо в раствор. При встрече нисходящих растворов, содержащих сульфат железа, с восходящими с сульфидным ионом происходит осаждение сульфидов железа. По мере поднятий восходящих поствулканических растворов и газов с низким потенциалом кислорода и влиянием сульфидного иона, зона сульфидизации может надвигаться на зону сульфатов

и серы. Этим можно объяснить одновременное присутствие черных сульфидов железа и элементарной серы на сольфатарх вулкана Менделеева на острове Кунашир (Курильские острова), вскрываемых выработками на глубине 3—5 м от поверхности.

Парагенезис минералов в районе сольфатар и гидросольфатар на некоторой глубине резко отличается от парагенезиса в поверхностной зоне. Судя по литературным данным, опалолитизация и аргиллизация сменяются с глубиной цеолитизацией, хлоритизацией, адуляризацией, окварцеванием, сульфидизацией и образованием ряда других минералов. С одной стороны, уменьшается роль кислорода, с другой, увеличивается роль вулканической углекислоты.



Глава X

ПОВЕДЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОСТВУЛКАНИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Изучение геохимии вулканических продуктов с точки зрения содержания в них микроэлементов является особо интересной областью. Многие исследователи для объяснения генезиса рудных месторождений привлекают данные по содержанию микроэлементов в возгонах и водах термальных источников и указывают на явную связь этих явлений.

																		H																		
He	Li	Be	B	C	N	O	F																													
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl																													
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																			
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J																			
Xe	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At																			
Rn	Fa	Ra	Ac	Th	Pa	U																														

Фиг. 75. Геохимическая таблица эксгаляций камчатских вулканов. Кружком обведены элементы, встречаемые в эксгаляциях и продуктах их реакций

Действительно, соотношения концентрации микроэлементов в лавах, эксгаляциях из нее, в продуктах реакции газов и растворов с горными породами могут служить некоторым критерием для суждений о газовом переносе металлов, выщелачивании элементов из пород растворами, миграции рассеянных элементов, приводящей к обеднению или концентрации их.

В вулканических эксгаляциях определено 53 элемента.

Из рассмотрения геохимической таблицы элементов (фиг. 75), построенной по Заварицкому, мы видим, что в газах полностью представлена группа элементов магматических эманации (B, C, N, O, F, P, S, Cl), благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe), тяжелых галоидов (Br, J). В возгонах определены элементы магматических эманации, связанные в соли с элементами горных пород (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe). Спектроскопически в возгонах определены щелочно-земельные элементы (Be, Ba, Sr),

все элементы группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni). Из группы металлических элементов представлены Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, Zn, Sn, Tl, Pb, из группы металлоидных металлогенных элементов As, Se, Sb, Te, Bi и из группы редких элементов только Sc, Zr.

В возгонах присутствуют все элементы первых порядковых номеров (до 35), т. е. с атомным весом ниже 87. Однако обнаружены и более тяжелые Zr, Mo, Ag, Nb, Sn, Sb, Te, J, Ba, Tl. Преобладают, естественно, наиболее распространенные в земной коре, а именно с кларком выше 0,010. Однако обнаружены и менее распространенные, такие как Li, Be, Co, Pb, Ga, Mo, Br, Sn, Se, Cd, As, достигая в возгонах повышенных количеств (особенно As) по сравнению с их распространенностью в земной коре.

Распределение рассеянных элементов в различных минералах возгонов и в других продуктах поствулканической деятельности подчиняется общим законам кристаллохимии и прежде всего зависит от размеров их ионов и атомов.

Для продуктов вулканической деятельности распределение микроэлементов зависит от ряда факторов, обусловленных особыми термодинамическими условиями их образования.

Концентрация микроэлементов в высокотемпературных возгонах обусловлена в основном температурой кипения и упругостью паров (возгонкой) галоидных и сульфитных соединений этих элементов, поскольку перенос их происходил в газовой фазе.

Накопление микроэлементов в перерожденных под действием газов и растворов породах, происходит под влиянием адсорбционной способности образующихся глин, обладающих тонкодисперсной структурой. Больше всего концентрировалось микроэлементов в глинах, богатых алюминием (каолинитах). В них определены P, Cu, Zn, Co, Ni, Zr, Mo, Ga, Cr, V, Ba, Sr, в более сильных линиях, чем в исходной породе. В глинах, обогащенных гидратами железа, концентрировались Cu, Co, Ni, Ga, V, Ba, S.

В процессе накопления рассеянных элементов в осадках из вод горячих источников имели значение концентрация водородных ионов и окислительно-восстановительный потенциал вод. При уменьшении кислотности в осадок переходили гидраты Al, Fe, захватывающие ряд микроэлементов.

Общим для всех случаев фактором, обуславливающим содержание второстепенных элементов, является относительное обилие содержания их в магме и лаве, а также составом элементов хозяев.

Следствием обогащения андезитовой магмы Швелуча ванадием было обогащение возгонов этим элементом, базальтовой магмы Ключевского вулкана медью и возгонов из нее тоже медью.

В некоторых случаях рассеянные элементы в возгонах находятся в твердых растворах. При высоких температурах происходило замещение одних элементов другими даже в случаях разных размеров радиусов ионов. При быстром охлаждении также необычные изоморфные смеси оставались временно устойчивыми.

В поведении элементов в процессе эксгаляции из магмы и при взаимодействии газов и растворов с горными породами не всегда видна прямая зависимость состава продуктов реакции от состава исходных компонентов. С одной стороны, изменяются исходная магма и горная порода, с другой — сами газы и растворы. Часть элементов совсем выносятся с арены происходящих процессов; часть как бы совершает кругооборот — выносятся из пород газами или растворами, в результате охлаждения и реакций снова осаждаются, сорбируются породами, а потом снова растворяются водами. В результате этих процессов происходит перегруппировка элементов, что приводит или к обеднению ими или, наоборот, к их концентрации.

Миграционная способность труднолетучих компонентов в большей степени обусловлена неметаллами. В свою очередь, химическая активность неметаллов в соединениях с металлами и их взаимодействием с горными породами повышается в связи с присутствием воды.

КОМПОНЕНТЫ МАГМАТИЧЕСКИХ ЭМАНАЦИЙ

Вода. С химической точки зрения, особенно при высоких температурах, вода представляет собой реакционноспособное вещество: она соединяется с окислами металлов и неметаллами, энергично вступает в реакции и растворяет ряд соединений. В высокотемпературную стадию вулканической деятельности пары воды переносят металлы, возможно в виде сложных комплексных молекул, содержащих гидроксил, и при охлаждении освобождают окислы металлов. Таким путем, возможно, происходил вынос из лавы кремния и других металлов, с образованием при охлаждении газового раствора тридимита, содержащего ряд микроэлементов. При более низких температурах пары воды переносили металлы в виде частиц твердых солей (аэрозоли) и жидких растворов (капли воды с растворенными в ней солями). При длительном воздействии паров воды на горные породы силикаты разлагались и изверженные горные породы преобразовывались в глины.

Роль воды особенно велика в происходящих реакциях между неметаллами и металлами. Химическая активность неметаллов в присутствии воды значительно повышается, а иногда реакции протекают только в ее присутствии. Например, как известно, сухой фтористый водород не действует на большинство металлов. Реакции идут только в присутствии воды или в тех случаях, когда в результате взаимодействия их получается вода ($\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Хлор, так же как и хлористый водород, при обычных температурах в случае отсутствия влаги практически не действуют на металлы.

Вода является средой, обеспечивающей течение реакций. Вулканические газы растворяются в ней с образованием кислот, которые вступают во взаимодействие с горными породами.

Таким образом, вода сама в фазах пара и жидкости является активным переносчиком металлов, обуславливает активность неметаллов, является средой, осуществляющей механический перенос металлов и особенно обеспечивающей ход реакций.

Углерод. Соединения углерода, будучи одними из преобладающих компонентов вулканических газов, в поверхностных условиях, при атмосферном давлении, являются мало активными агентами при переносе металлов. Углерод при высоких температурах в виде CO и при более низких в виде CO₂, а не в виде соединений с металлами, рассеивается в атмосфере. В условиях конденсации паров воды, при температурах около 100° и при образовании кислых сульфатных растворов (в сольфатарах и мофетах), CO₂ в них растворяется слабо. Поэтому среди продуктов поствулканической деятельности за исключением осадков из глубинных вод в поверхностных условиях мы почти не встречаем карбонатов.

Роль углерода на глубине в восстановительной обстановке резко меняется. При более высоком внешнем давлении растворимость CO₂ в воде увеличивается. CO₂ частично взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$). Равновесие этой реакции, как известно, сильно смещено влево, однако при попадании в воды щелочных металлов в результате взаимодействия вод с горными породами происходит связывание водорода и смещение равновесия вправо.

Таким образом, в отличие от малой активности CO_2 при переносе металлов в поверхностных условиях, на глубине CO_2 становится весьма активной. По мере насыщения растворов уголекислотой и увеличения концентрации ионов CO_3^{2-} и HCO_3^{1-} силикаты и гидросиликаты становятся неустойчивыми, разлагаются, и металлы переходят в раствор в виде средних уголекислых солей, включаясь в миграцию.

При выходе вод на поверхность в связи с понижением внешнего давления и температуры воды ион HCO_3^{1-} распадается с выделением CO_2 , что вызывает разложение бикарбонатов и осаждение труднорастворимых карбонатов.

Сера. В связи с тем, что в вулканических газах сера стоит по количеству на одном из первых мест, выделение ее охватывает длительный период вулканического процесса. Она обладает несколькими валентностями, активно вступает в реакции с образованием нерастворимых продуктов, роль ее в переносе металлов и осаждении их особенно велика.

С высокотемпературной газовой фазой этого элемента связан вынос из лавы в основном щелочных, меньше щелочноземельных элементов, а также ряда микроэлементов.

Мигрируют они в этих условиях, возможно, в виде сульфитов, которые окисляются на воздухе до сульфатов и при охлаждении газов осаждаются в виде минеральных солей (тенардит, глазерит, ангидрит и др.). При более низких температурах, обеспечивающих конденсацию паров воды, образуется серная кислота, которая активно разлагает силикаты пород, переводя металлы в виде сульфатов в раствор. С изменением концентрации, вызванной испарением растворителя и охлаждением, а также обменных реакций, высаживаются временные минералы (растворимые в воде квасцы, купоросы, алуноген и др.) и устойчивые (гипс, ангидрит, алунит, ярозит).

На некоторой глубине в условиях ограниченного доступа кислорода при температурах, обеспечивающих конденсацию паров воды, сероводород растворяется в ней и частично диссоциирует на H^{2+} и активный ион S^{2-} , который вступает в реакцию с металлами, находящимися в растворе, в результате чего происходит осаждение сульфидов.

Во всем поствулканическом процессе сера в большей своей части фиксируется в районе активного вулканизма с образованием иногда промышленных концентраций. Не умаляя значения галоидов в переносе металлов, мы не можем не подчеркнуть особой роли серы, которая наравне с хлором участвует в переносе металлов, но в отличие от него участвует в осаждении, чем способствует концентрации их в нерастворимых продуктах реакций.

Хлор. Как элемент магмы, улетучивается из нее, в основном рассеиваясь в атмосфере и в водах. Не образуя нерастворимых продуктов реакций, хлор только временно фиксируется в минералах возгонов и почти не остается в продуктах вулканической деятельности. Однако роль хлора в переносе металлов весьма велика. При высоких температурах с хлором из магмы выносятся Na и K, в меньших количествах Fe, Al, Ca, Mg, а также ряд микроэлементов, таких как Ag, Zn, Pb, Mo, Co, Ni.

Явная концентрация некоторых металлов в возгонах из галогенидов обязана большей летучестью хлористых соединений их по сравнению с летучестью хлористых соединений породообразующих элементов. В поверхностных условиях хлориды металлов тут же растворяются атмосферными водами и уносятся в почвы, ручьи и реки, уходя из зоны активного вулканизма. Можно ожидать, что в глубинных условиях застывания магмы,

хлористый водород и сопровождающие его хлориды металлов, перемещаясь в верхние горизонты, попадают в зоны, насыщенные водами, растворяются в них и мигрируют на глубине, часто не достигая поверхности.

Хлоридный состав некоторых вод термальных источников может быть обусловлен этими процессами.

Хлористые соединения металлов все хорошо растворимы в воде, эта особенность и обуславливает активную роль хлора в переносе металлов в водной среде. Хлор с металлами почти не образует нерастворимых соединений и в связи с этим он не фиксируется в минералообразованиях, а уходит с водами далеко за пределы районов активного вулканизма. Таким образом, в процессе вулканических явлений происходит непрерывная отдача хлора из магмы и лавы в атмосферу, в воды рек и океанов.

Фтор — самый активный из всех неметаллов. Это, как известно, обусловлено тем, что атом фтора весьма энергично притягивает недостающие ему для заполнения внешнего слоя валентный электрон. В связи с этим фтор энергично соединяется с металлами, а многие химические соединения под его действием разрушаются. Поэтому роль его в переносе металлов в вулканическом процессе значительная, несмотря на то, что по количеству он далеко уступает другим газам.

В отличие от хлора фтор дает с металлами в основном нерастворимые соединения, поэтому он частично фиксируется в продуктах вулканической деятельности. В газовой фазе фтор выносит из магмы и лавы ряд элементов и в первую очередь Si и Fe. Концентрация микроэлементов во фторидах происходит в значительно больших количествах и чаще, чем в солях, возникших при действии других газов. Газ HF, проходя через отвердевшую лаву, очень энергично разлагает ее, вынося Si и Fe (в виде SiF_4 , FeF_3) и соединяется с металлами (Ca, Al, Mg, частично Na, K), в результате чего образуется ряд фтористых минералов (особенно флюорит и ральстонит). При более низких температурах активность фтора в переносе металлов не уменьшается. HF растворяется в конденсатах и водах с образованием кислоты, которая активно участвует в разложении пород и реакциях, ведущих к высаживанию труднорастворимых солей. Таким образом, в результате вулканического процесса только часть фтора рассеивается в атмосфере и водах, большая часть фиксируется в породах.

Бром и йод. Одновременно с хлором в возгонах был определен бром и йод (см. табл. 62).

Минералы возгонов галит и сильвин, нашатырь и нашатырь + молизит по количеству содержащегося в них брома (до 0,127%) относятся к богатейшим среди содержащих этот элемент минералов и только некоторые минералы соляных залежей могут сравняться с ними.

В возгонах Билюкая больше всего брома в хлоридах (среднее 0,06206), меньше в сульфатах (среднее 0,03061) и еще меньше в фторидах (среднее 0,02693). Такая закономерность может быть за счет того, что первые представляют собой прямой возгон, вторые — результат реакции растворов с твердой лавой, а третьи — остаточные после воздействия на лаву газов. В лаве Билюкая брома по сравнению с возгонами из них минимальное количество (0,000169%), это убеждает нас в том, что бром в процессе извержения и остывания лавовых масс выносится из лавы в виде эксгаляций.

Для сравнения приведем данные по Везувии. Во время извержения в 1906 г. была выброшена большая глыба лейкотефрита, описанная Лакруа, в которой находились прекрасные кристаллы сильвина и хлорман-ганокалита. В сильвине Каробби определил бром в количестве 0,03%.

В возгонах, собранных А. Малладри, было найдено 0,09% брома,— количества, близкие к нашим.

В фумарольных газах Ключевского вулкана бром не определялся, но судя по характеру возгонов, был в эксгалациях. В конденсате газов из андезитовой экструзии Суелича НВг определен в количестве до 6 мг/л (Башарина, 1956).

В водах гидросольфатар брома нет или мало. Наоборот, в натрово-хлоридных водах гейзеров бром присутствует. Отношение хлора к брому в последних приближается к таковому в породах морского комплекса.

Количество иода во всех изученных образцах было незначительным, и А. С. Селиванов предполагает, что содержание его в свежих образцах, вероятно, было выше, поскольку несомненно потеря части его, чему способствовала слабокислая реакция всех минералов и содержание во многих из них окислителей в виде солей железа. Какую-либо закономерность в поведении иода в возгонах заметить трудно.

Бор — один из наиболее характерных элементов эксгалаций вулканов мира. Среди фумарольных минералов, содержащих бор, известны сассолин (B_2O_3), ферручит, авогадрит. На Камчатке наблюдается явное обогащение бором эксгалаций из андезитовой магмы. Около устьев высокотемпературных фумарол Авачи А. Н. Заварицким еще в 1931 г. среди сульфатов был определен сассолин; содержание B_2O_3 в возгонах достигало 89%. В эксгалациях из андезитов Шевелуча бор определен в последнее время в возгонах, осаждающихся на сольфатарах. В водах камчатских термальных источников бор присутствует часто, представляя собой элемент, характеризующий эту вулканическую провинцию.

ЭЛЕМЕНТЫ ГОРНЫХ ПОРОД

Кремний. Не касаясь вопроса о роли кремния в силикатной магме, мы здесь остановимся на поведении его в поствулканических процессах, имея в виду, что это интересно в связи с объяснением генезиса рудных месторождений.

1. Данные наблюдений над высокотемпературными фумаролами показали, что кремний выносится из лавы в газовой фазе. При охлаждении газов он осаждается в виде тридимита в парагенезисе с другими пневматолитовыми минералами — ангидритом, теноритом, гематитом и глазеритом. Температура газа в кратере им. Левинсон-Лессинга на выходе была выше 500° . Преобладали пары воды. Спектроскопически в таких продуктах прямого возгона определены; As, Pb, Si, Ag, Zn, Co, Ni, Mo, Bi, Tl, V, Li, Sr.

В каких соединениях переносился кремний, трудно сказать. Возможно, в виде комплексных соединений с водой. Рядом экспериментов Ф. В. Сыромятникова (1935) и Н. И. Хитарова (1944) такая возможность переноса доказана. Судя по возгонам (находкам гиератита и малладрита в других фумаролах), кремний выносился также в соединениях с фтором в виде SiF_4 . Не исключена возможность, что часть тридимита образовывалась за счет реакций SiF_4 с парами воды.

2. Кремний продолжает выноситься газами при прохождении их уже через остывшую лаву. Базальт в местах проникновения фтористых газов лишается кремнезема: в нем вместо 52% остается 2—3% SiO_2 . Кремнефтористые эксгалаций рассеиваются в воздухе и потом, вероятно, попадают в атмосферные воды и почву. Каждая небольшая фумарола по нашим наблюдениям выносила из лавы до 18 тонн кремния $[3 \times 3 \times 2 = 18 \text{ м}^3]$

лавы X 2 (плотность) = 36 т лавы, 50% SiO₂ = 18 т]. Таких фумарол на некоторых потоках десятки.

3. Кремний продолжает выноситься парами воды из твердой лавы при более низких температурах (порядка 100°) в сольфатарную и гидро-сольфатарную стадию. В некоторых конденсатах паров определено до 100 мг/л H₂SiO₃. Полученные конденсаты опалесцируют. Возможно, кремний при разложении лавы парами воды и кислыми газами освобождался и захватывался газами с образованием аэрозолей. В результате конденсации паров образовывались коллоидные растворы. На примере одного вулкана Менделеева (остров Кунашир, Курильские острова) за год парами воды вынесено из породы, обнажающейся на поверхности с трех сольфатарных полей, 60 т H₂SiO₃. В результате медленного разложения породы и выноса металлов создавались отрицательные формы рельефа (сольфатарные цирки, котлы и т. д.).

4. Особенно интенсивно из пород кремний переходит в воды. Наиболее обогащены кремнием воды как щелочные, так и сильно кислые. В щелочных перегретых натрово-хлоридных водах гейзеров Долины гейзеров до 330 мг/л H₂SiO₃, в кислых (pH = 1,5 — 3) сульфатных и сульфатно-хлоридных водах вулкана Менделеева — до 400 мг/л. Однако для оценки интенсивности перехода SiO₂ из пород в воды первого типа надо иметь в виду, что минеральный состав указанных вод формировался, возможно, тысячелетиями.

В районах гидросольфатар минеральный состав вод формируется быстро и интенсивно. Количество кремнекислоты, выносимое из породы кислыми водами, в общей сумме хотя в некоторых случаях и уступает щелочным водам (в связи с меньшим дебитом), зато перевод кремния в воды происходит интенсивно в короткий срок. Кислый Нижне-Менделеевский источник на острове Кунашир, вытекающий из-под вулкана Менделеева, выносит за год сотни тонн H₂SiO₃. В щелочных водах кремний, вероятно, находится в виде растворимого Na₂SiO₃ (воды совершенно прозрачные), в кислых водах SiO₂, возможно, находится частично в коллоидной форме (воды опалесцирующие).

5. В длительную сольфатарную стадию деятельности вулканов только часть SiO₂ выносится из горной породы. Весь же процесс направлен к обогащению перерожденных пород SiO₂, превращающихся в опалиты. Под действием паров воды, сернистых газов и образующейся серной кислоты горные породы разлагаются и в раствор из них переходят последовательно все окислы значительно более интенсивно, чем SiO₂, которая остается на месте, вероятно, в виде геля (такой плывущий гель SiO₂, раскристаллизовывающийся впоследствии в опал, мы неоднократно наблюдали в районах активных сольфатар).

На месте лав (андезитов и андезито-базальтов) в районах сольфатар образуются белые породы, состоящие на 98% из опала. Опалолитизация имеет площадной характер, а обогащение SiO₂ — широкое значение.

6. Часть SiO₂ осаждается из вод термальных источников. Из щелочных вод источников гейзерного происхождения образуются гейзериты. Только около одного гейзера Великана (Долина гейзеров) в год осаждалось полтонны кремнекислоты. Из кислых, а также карбонатных вод SiO₂ переходит частично в осадок вместе с гидратами железа и алюминия, а также карбонатами.

Из вышесказанного можно заключить о сложной истории миграции кремния. Он вместе с другими металлами выносится из лавы в газовой фазе, особенно в соединениях с фтором, в парах воды, а также водами, как щелочными, так и кислыми. Однако, находясь в исходной породе (в любой лаве) преобладающим (до 50%) во всех случаях (кроме воздействия фто-

ристыми газами), вынос его по сравнению с выносом других компонентов, относительно первоначального их нахождения, оказывается менее интенсивным, а потому в общем поствулканическом процессе наблюдается тенденция обогащения горных пород SiO_2 на месте проявления вулканического процесса,

Алюминий. В газообразном состоянии алюминий почти не мигрирует. В продуктах прямого возгона, например, на куполе Суелич найдено только 0,7% Al_2O_3 . Среди возгонов известен только хлоралюминит ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и то как минералогическая редкость. Алюминий становится подвижным при появлении жидкой воды. В выцветах сульфатов на термальных площадках алюминий является основным компонентом. Наиболее распространенными минералами, в которые входит алюминий, являются алуноген, реже алуминит, с железом — галотрихит, с магнием — пиккерингит, с щелочными металлами — квасцы, алуниты. Алюминий, входящий в состав выцветов, заимствуется из пород при их сернокислотном разложении. В случае большой кислотности ($\text{pH} < 3$) и повышенной концентрации растворов алюминий в растворе переходит весьма интенсивно, лава обедняется им, а выцветы, образующиеся из этих растворов, обогащаются. В случае менее кислых растворов ($\text{pH} > 3$) алюминий переходит в раствор слабо и порода соответственно им обогащается, при этом горная порода преобразовывается в каолинит.

В воды термальных источников алюминий из горных пород переходит при pH ниже 3. В слабо кислых и щелочных водах алюминий присутствует в незначительных количествах. При нейтрализации кислых вод из них осаждаются гидроокислы алюминия. Только кислые воды выносят алюминий из породы, во всех остальных случаях поствулканический процесс направлен к концентрации алюминия на месте с образованием больших скоплений каолинитов и алунитов.

Кальций. Кальций достаточно подвижный элемент; он извлекается из лавы как газами, так и водами и впоследствии снова переходит в нерастворимые продукты реакций. Судя по фузарольным минералам, кальций в сернистых соединениях выносится более интенсивно, чем в галоидных. На поверхности раскаленных трещин и около высокотемпературных фузарол мы неоднократно видим щетки ангидрита, ассоциирующегося с другими пневматолитовыми минералами. В продуктах прямого возгона на куполе Суелич до 5% CaSO_4 . Кальций более интенсивно, чем другие компоненты, извлекается из отвердевшей породы парами воды и сернистыми газами и в конденсатах этих паров количество его составляет более 50% от всех остальных катионов.

С галоидными газами кальций почти не выносится из лавы. В соединении с хлором известен только один минерал — хлоркальцит ($\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$), и то встречающийся очень редко. При воздействии фтористых газов на породу, кальций, соединяясь с фтором, образует флюорит.

При воздействии сернистых газов на породу в условиях образования сернокислых растворов кальций один из первых компонентов породы переходит в раствор, а потом выкристаллизовывается в виде бассанита и гипса. Ввиду своей малой растворимости, по сравнению с другими сульфатами, сульфат кальция сохраняется на фузарольных и сольфатарных полях, являясь свидетелем бывшей деятельности вулкана.

В водах термальных источников, независимо от их ионного состава (в хлоридных, сульфатных и гидрокарбонатных) и кислотности, кальций присутствует постоянно, но какую-либо закономерность в его поведении уловить трудно. Из гидрокарбонатных вод кальций идет в осадок в виде

карбоната, скопления которого бывают довольно значительными. Несмотря на то, что кальций в соединениях с углекислотой и сульфатом образует нерастворимые продукты реакций вынос его из пород под действием активных поствулканических процессов происходит интенсивнее, чем осаждение из растворов.

Магний очень незначительно выносится из лавы в газовой фазе, как в виде галоида, так и сульфата. Среди минералов возгонов известен только хлоромagneзит. В возгонах, осаждающихся из сернистых газов на поверхности раскаленных трещин на андезитовом куполе Суелич, определено всего 2,26% MgO, входящего в сульфат. Зато при воздействии сернистых растворов, образующихся в поле сольфатар, на горные породы магний извлекается из них полностью.

Он на время, поскольку не образуются нерастворимые сульфаты магния, фиксируется в образующихся выцветах. Первыми атмосферными водами он выносится с сольфатарного поля. Наравне с кальцием магний одним из первых переходит из горной породы в воды термальных источников, и присутствует в них всегда, независимо от ионного состава и кислотности. В отличие от кальция из вод он почти не осаждается и вообще не задерживается в районах проявлений поствулканических агентов.

Натрий и калий — наиболее подвижные элементы. Они выносятся из магмы и лавы при высоких температурах в виде летучих галогенидов и, возможно, сульфитов, и тем самым первоначальная порода в какой-то степени лишается их. В дальнейшем, при воздействии газов и растворов на уже затвердевшую лаву, происходит дополнительный вынос натрия и калия из нее, и она опять обедняется щелочными металлами, так что в перерожденных породах, в частности каолинитах, натрий и калий иной раз совсем отсутствуют. В связи с этим растворы обогащаются натрием и калием, которые вступают на некоторое время в нестойкие образования — выцветы, а потом совсем выносятся атмосферными водами с сольфатарных и фумарольных полей. Исключение составляет процесс алунитизации, при котором в перерожденной породе концентрируются щелочные металлы, особенно калий. Вообще же натрий выносится из пород газами и растворами более интенсивно, чем калий. В процессе взаимодействия щелочных растворов с породами калий переходит в продукты реакций и обогащает измененные породы.

Отношения натрия к калию в различных продуктах фумарольной, сольфатарной и гидросольфатарной деятельности неодинаковы и отличаются от отношений их в магме и лаве.

1. Сернистыми газами при высоких температурах натрий из лавы выносится более интенсивно, чем калий — в лаве Na : K = 3 : 1, в сульфатах — продуктах прямого возгона — (20 + 10 : 1).

2. Галоидными газами натрий и калий выносятся из лавы в той же пропорции, в какой они находились в ней (в галогенидах Na : K = 3 : 1).

3. Серноокислыми растворами натрий и калий извлекаются из породы в той же пропорции, в какой они находились в ней (в выцветах Na : K = 3 : 1).

4. В водах термальных источников натрия, в сравнении с породами, значительно больше, чем калия (в кихпинских кислых сульфатных водах Na : K = 27 : 1, в гейзерных щелочных натрово-хлоридных 6 — 10 : 1).

5. При алунитизации натрий более интенсивно выносится, чем калий концентрированными серноокислыми растворами из пород, за счет чего алуниты обогащаются последним (в алуните Na : K = 1 : 1).

Весь поствулканический процесс направлен к выносу из расплавленной и отвердевшей лавы щелочных металлов.

Литий очень редкий элемент в эксгаляциях. Он был встречен только дважды, причем один раз в хлоридах (кратер Заварицкого), другой в сульфатах щелочных металлов (кратер Левинсон-Лессинга). В перерожденных породах он не обнаружен.

В противоположность этому в термальных водах он встречается чаще. Так, из 11 анализированных вод он встречен в 5. Интересно, что в районе гейзеров литий совершенно не известен в лавах и перерожденных в глины породах, но встречен в термальной воде и выцветах на термальных площадках.

Бериллий. Нахождение бериллия в андезитах Шевелуча и отсутствие его в базальтах Ключевского вулкана согласуется с данными Гольдшидта и Петерса о том, что бериллий приурочен к кислым изверженным породам и почти полностью отсутствует в основных.

Несмотря на то, что в базальте Ключевского вулкана бериллий находится в количествах, не поддающихся определению, в высокотемпературных эксгаляциях этого базальта бериллий присутствует. Здесь налицо явная его концентрация в возгонах, обусловленная газовым переносом. Наблюдается тенденция приуроченности бериллия к фторидам алюминия, кальция и магния и к сульфатам натрия и калия. В высокотемпературных хлоридах (галите, сильвине) бериллий не определен. Нахождение бериллия в возгонах определяется в большей степени температурами эксгаляций, а также составом газов. Концентрация бериллия при газовом переносе, вероятно, обусловлена большей летучестью фторидов и сульфитов бериллия, чем хлоридов.

Второй группой минералов, в которых определен бериллий, являются выцветы, содержащие сульфат алюминия, с примесью сульфатов кальция, натрия и калия, образовавшиеся в результате сернокислотного разложения андезитов. Бериллий заимствован из андезита, он наравне с другими металлами переходит в раствор в виде растворимых сернокислых солей. По сравнению с андезитом, в выцветах он присутствует в больших количествах. Интересно присутствие бериллия в перерожденных, под действием сернистых газов, горных пород—в каолинитах (явно богатых алюминием). В соответствии с данными Гольдшидта, осадки, образовавшиеся при гидролизе солей, часто содержат бериллий. Вероятно, концентрация бериллия в глинах, так же как и других рассеянных элементов, обязана сорбционным свойствам глин.

Барий и стронций. Поведение бария и стронция в лавах, газах, растворах и продуктах их реакций подчиняется некоторым закономерностям.

Количество бария и стронция в лавах не зависит от их состава. Они присутствуют одновременно и в близких количествах в базальтах Ключевского вулкана, андезитах Шевелуча и лавах других вулканов.

В продуктах галоидного газового переноса (в высокотемпературных возгонах) из базальта Ключевского вулкана барий и стронций присутствуют всегда, но наибольшее их количество присутствует во фторидах кальция, алюминия и магния, а также в сульфатах кальция. Это обусловлено близостью ионных радиусов бария, стронция и кальция.

В продуктах газового переноса — в сульфатах щелочных металлов, присутствует только стронций. Такое распределение бария и стронция не противоречит обычному случаю концентрации рассеянных элементов одновременно с элементом хозяином и в зависимости от величины ионных радиусов (ионный радиус стронция и калия близки). Концентрация бария

и стронция обуславливались, вероятно, также давлением паров их гало-генидов и сульфатов.

В продуктах реакций серноокислых растворов и лавы — в выцветах — барий и стронций присутствуют в близких количествах и отражают состав лавы.

Барий и стронций легко сорбируются продуктами гидролиза и определены в больших количествах, чем в лаве, в каолините в районе сольфатар Шевелуча. В некоторых районах, например, Гейзерном, барий и стронций находятся, наоборот, в больших концентрациях в самой лаве, чем в продуктах реакций растворов с ней.

В термальных водах барий и стронций являются редкими элементами. В 12 анализированных водах барий обнаружен только в Узонских гидросольфатарах, стронций только в Налачевских и Оксинских водах. Таким образом, барий и стронций водами из пород почти не выщелачиваются. Однако при воздействии концентрированных серноокислотных паров и растворов на горные породы барий и стронций наряду с другими элементами переходят в раствор, при этом стронций значительно интенсивнее, чем барий.

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Железо. В газовой галоидной фазе железо в виде хлорида и фторида выносится из лавы и концентрируется в возгонах, входя в минералы моллизит, кремезит, эритросидерит. Присутствие в возгонах хлорида закиси железа почти исключено, поскольку при обилии атмосферного кислорода и паров воды происходит быстрое его окисление.

В результате воздействия галоидных газов (особенно фтора) на уже отвердевшую лаву железо вместе с кремнием выносится из нее. Перерожденная под их действием порода часто почти полностью лишена железа. Это легко объясняется, поскольку FeF_3 летит при температуре около 300° , в то время как фториды других металлов — при температурах, превышающих 1000° .

С сернистыми газами железо летит в относительно малых количествах, и продукты прямого возгона по поверхности раскаленных трещин содержат его в пределах одного процента.

При реакции серноокислых растворов с отвердевшей лавой железо так же, как и другие породообразующие элементы переходит в раствор и впоследствии выкристаллизовывается на поверхности в виде сульфатов, но первыми атмосферными осадками вновь выносится с поля сольфатар. В более глубоких зонах с ограниченным доступом кислорода и сильным влиянием сероводородного иона образуются сульфиды железа. В кислых сульфатных водах термальных источников (рН меньше 5) железо является наиболее характерным катионом, но при нейтрализации вод оно в виде гидратов выпадает, образуя околосферические отложения. В слабо кислых, почти нейтральных термальных водах, как правило, отсутствуют и железо, и алюминий. Выщелоченная горная порода обогащена ими за счет выноса других компонентов.

Ванадий один из наиболее характерных микроэлементов камчатских лав, их эксгаляций и продуктов реакции лавы с растворами. Наблюдается определенное обогащение ванадием андезитов вулкана Шевелуч сравнительно с глючевскими базальтами. Ванадий в лавах Шевелуча относится к малым, но обычным элементам (Меняйлов, 1955). По содержанию ванадия (от 0,01 до 0,09%) лавы Шевелуча являются одними из наиболее обогащенных пород мира. Обогащенность ванадием магмы этого пункта отра-

зились на составе возгонов. На свежих отложениях катящихся раскаленных туч, зеленые возгоны были обогащены ванадием. В одном образце (№ 253—5) определено 6,44, в другом (№ 253—2) — 13,6% V_2O_5 (аналитик Н. Н. Шаврова). Возгон состоял из сульфата ванадия и щелочных металлов. Такого обогащения ванадием продуктов возгона из базальта Ключевского вулкана мы не наблюдали. Правда, продукты эксгаляций из лавы Юбилейного прорыва первого года были обогащены ванадием больше, чем второго года. Судя по интенсивности спектральных линий, эксгаляций из лавы прорыва 1945 г. менее обогащены ванадием, чем эксгаляций из лавы прорыва 1938 г.

При разложении пород в районе сольфатар кислыми серноокислыми газами и жидкими растворами, ванадий из породы переходит в раствор и при кристаллизации выцветов входит вместе с другими элементами в состав сульфатов. В породах, превращенных в глины, ванадий находится в тех же количествах, в каких он содержался в свежей лаве.

В щелочных и кислых водах термальных источников ванадий не обнаружен, т. е. водами он слабо выщелачивается из пород. В осадках из вод — гейзеритах и травертинах — его тоже нет.

Таким образом, ванадием обогащена андезитовая лава вулкана Шелвелуч, он улетучивался из нее с сернистыми газами в большом количестве. В возгонах происходила его значительная концентрация (в 1200 раз больше, чем в лаве). Из базальтовой лавы Ключевского вулкана ванадий выносился галоидными газами с первыми эксгаляциями в начальный момент ее кристаллизации. Под воздействием сольфатарных газов и серноокислых растворов ванадий извлекался из породы и входил в кристаллизующиеся выцветы. Под воздействием слабо кислых, почти нейтральных, растворов, ванадий из породы извлекался слабо. В воды термальных источников ванадий из пород почти не переходил.

Титан обычно накапливается в районе сольфатар и (термальных источников в глинистых породах — продуктах превращения лав.

В лавах количество титана не превышает 1 %, в каолинитах содержание его доходит до 2%, т. е. происходит концентрация в два-три раза. В алунитовых глинах такой концентрации не наблюдалось (табл. 90).

Обогащение титаном перерожденных пород известно не только для районов камчатских термальных источников. По данным Барта (Barth, 1950), в глинах, происшедших вследствие изменения горных пород, около кислых термальных источников в Исландии TiO_2 достигает 10%, в глинах Йеллоустонского парка определен новый титанистый минерал. Титан, так же как и при экзогенной дифференциации, вследствие легкого гидролиза ионов уходит в гидратные осадки. Наиболее богатые титаном глины богаты одновременно алюминием. Под микроскопом в наших глинах титанистый минерал не обнаружен.

В возгонах и выцветах титан присутствует, но в меньших количествах, чем в свежей лаве. В водах термальных источников титан чаще совсем отсутствует.

Хром в некоторой степени концентрируется в перерожденных в глины породах. В растворы хром из пород почти не переходит, соответственно, не концентрируется в выцветах. В продуктах прямого возгона и минералах газовых реакций хром обнаруживается, но какой-либо закономерности в его поведении уловить не удалось. Можно только отметить, что насыщенность хромом пород различных районов не одинакова. Так, в районе гейзеров в Долине гейзеров хрома нет ни в лавах, ни в туфах, ни в перерожденных породах, ни в выцветах ни в водах.

Содержание титана в лавах и перерожденных породах

Район	Порода	Ti, вес. %
Свежие породы		
Вулкан Шевелуч-Суелич	Андезит	0,68
Ключевская сопка — Билюкай	Базальт	1,08
Вулкан Кошелева	Андезит	0,64
Вулкан Кихчиньч	Андезит	0,78
Перерожденные породы		
Сольфатара Кратерной вершины Суелича	Опалолит	1,80
Мофета кратера Каран	Каолинит	0,96
Район гейзеров	Каолинит	2,40
Верхне-Кошелевские гидросольфатары	Минеральная грязь	1,55
То же	Алунит	0,71
Нижне-Кошелевские гидросольфатары	Каолинит и гидроокислы железа	1,26
То же	Осадок из термальных вод (гидроокислы алюминия и железа)	1,25
Дикий гребень гидросольфатары	Алунит и опал	0,80
Паужетские термальные источники	Каолинит	1,56
Верхнегейзерные гидросольфатары	Алунит и опал	0,91

Кобальт и никель. Из обзора данных спектрального анализа возгонов и выцветов бросается в глаза почти полное отсутствие кобальта в сульфатах, собранных на андезите Шевелуча (из 27 анализированных определен только в одном образце), хотя в самом андезите содержание кобальта по спектральным определениям выше, чем в базальте Ключевского вулкана. В эксгалляциях из базальта кобальт устанавливается несравненно чаще. Концентрация кобальта в них не постоянна для продуктов разных извержений: эксгалляции из базальта прорыва 1938 г. богаче кобальтом, чем эксгалляции прорыва 1945 г. (в первых из 20 образцов определен в 13, во вторых из 22 только в двух). В табл. 91 приводятся данные количественных определений кобальта и никеля для четырех образцов.

Таблица 91

Содержание кобальта и никеля в возгонах

Место взятия	Название минерала	Содержание, %		Co : Ni
		Co	Ni	
Кратер Левинсон-Лессинга	Ангидрит	0,00025	0,00012	2 : 1
Билюкай	Хлорид меди	0,00070	0,00030	2,3 : 1
Билюкай	Фторид	0,00100	0,00040	2,5 : 1
Кратер Заварицкого	Галит + сильвин	0,00070	0,00040	2 : 1

Из табл. 91 видно, что содержание кобальта в возгонах из базальта ниже, чем вообще среднее количество его в породах — основных и кислых, т. е. концентрации кобальта в результате газового переноса металлов в парах воды, галоидных и сернистых газов не происходит. Во всех образцах возгонов количество кобальта в два-три с половиной раза больше, чем никеля. Газовый перенос не приводит и к концентрации никеля.

В процессе разложения горных пород под влиянием газов и конденсатов кобальт и никель из пород остаются на месте, не выносятся. Поэтому не наблюдается концентрации их в термальных водах и выцветах.

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Медь— один из металлических элементов, наиболее распространенных в эксгаляциях вулканов. На вулканах мира известно 19 минералов, содержащих медь: ковелин, халькопирит, эритросидерит, ателит, меланоталлит, гидромеланоталлит, мерчирлихит, хальконтин, вернадскит, лангит, брошантит, долерофанит, хлоротионит, цианохроит и др.

По нашим наблюдениям, базальтовая лава Ключевского вулкана и эксгаляции из нее богаче медью, чем андезитовая лава Шевелуча и ее эксгаляции. Это стоит в полном соответствии с известной тенденцией меди концентрироваться в основных породах. Отдельные участки лавовых потоков Ключевского вулкана усиленно возгоняли хлориды меди. На них образовывался рыхлый налет зеленых солей из хлорокисей меди. Медь переносилась в газовой фазе в виде галоидных и серно-кислых соединений. Кроме медных минералов, медь спектроскопически определяется во всех возгонах, часто в большей концентрации, чем в лаве. Ниже приводится количественное определение меди в четырех возгонах.

Таблица 92

Содержание меди в возгонах

Место взятия	Минерал	Cu, %
Кратер Левинсон-Лессинга	Ангидрит	0,0005
Билокай	Медный хлорид	60,0
Билокай	Фторид	0,002
Кратер Заварицкого	Галит + сильвин	0,054

Из таблицы 92 следует, что медь концентрировалась в возгонах на базальте; в отдельных случаях повышалось содержание в 6000 раз.

На вулкане Шевелуч ни около первичных, ни около вторичных фумарол медные минералы не образовывались, однако во всех образцах медь определялась спектроскопически. Наблюдалась некоторая закономерность в распределении меди: большие концентрации меди были в первых высокотемпературных продуктах прямого возгона (на поверхности раскаленных трещин). В продуктах реакций андезита с газовыми и жидкими растворами концентрации меди не наблюдалось. Таким образом, медь концентрировалась в результате газового переноса, причем более интенсивно летела она в виде хлоридов. В процессе воздействия газов и растворов на отвердевшую лаву медь из нее извлекается слабо. Термальные воды Камчатки содержат некоторое количество меди.

Цинк определен в восьми образцах возгонов и выцветов из 60 анализированных и в трех образцах горных пород, из восьми анализированных, перерожденных в глины.

Характерным является приуроченность цинка к образцам из района вулкана Кихпиньч, возможно, за счет того, что он содержится в горных породах этого района. Из многочисленных анализированных возгонов Ключевского вулкана и Шевелуча цинк определен в четырех образцах сульфатов высокотемпературных эксгаляций. В возгонах галогенидов цинк не определен ни

Серебро было определено всего в шести возгонах из 60 анализированных, причем только эксгалирующих из базальта Ключевского вулкана, Серебро находилось в двух группах минералов: в смеси галита с сильвином, причем из трех анализированных образцов оно присутствовало во всех, и в смеси фторидов.

Возгоны из галита и сильвина образовывались из газового раствора на поверхности раскаленных трещин, на глубине которых светилась лава. В таких возгонах одновременно с серебром определены олово, таллий, литий и медь. Таким образом, серебро концентрировалось в результате газового переноса. В базальте серебро не обнаружено.

Таллий. Первые данные о нахождении таллия в вулканических возгонах приведены Пальевори, затем Фроки. Каробби установил спектроскопическим путем присутствие таллия в крупных кристаллах сильвина в глыбе, выброшенной в 1906 г. из Везувия (Zambonini, 1935).

Среди многочисленных спектральных анализов камчатских возгонов таллий обнаружен только в возгонах из базальта кратеров Юбилейного прорыва, собранных Б. И. Пийпом в начальный момент их извержения. Таллий присутствовал в галоидах (чаще), а также в сульфатах (реже). В более поздних продуктах возгонки, через год и два после начала извержения, таллий встречался уже реже (из 11 анализированных возгонов установлен только в двух). Любопытно, что в возгонах на лавовых потоках, шлаковых конусах и в кратерах Ключевского вулкана других годов извержения таллий не обнаружен (однажды встречен в возгонах Билюкая). Можно считать, что таллий характерен для возгонов из базальта извержения Ключевского вулкана 1945 г., причем] только для первых порций эксгаляций.

Свинец—один из рудных элементов, который часто присутствует в эксгаляциях вулканов. Среди возгонов на вулканах мира определено семь минералов, содержащих свинец: галенит, котуннит ($PbCl_2$), псевдокотуннит ($KPbSO_4$), массинат (PbO), англезит ($PbSO_4$) и пальмиерит (K_2PbSO_4)₂.

Не случайна ассоциация свинца с калием в пальмиерите и псевдокотунните; она объясняется близостью их ионных радиусов. Хотя в эксгаляциях камчатских вулканов и не найдены свинцовые минералы, однако наблюдается явная концентрация свинца в высокотемпературных возгонах (спектроскопически свинец определен в 24 образцах возгонов). В базальте Ключевского вулкана свинец спектроскопически не определен ни разу, в андезите вулкана Шевелуч обычно устанавливается. Это согласуется с тем, что свинец предпочтительно концентрируется в кислых породах. Концентрация свинца в возгонах происходит в связи с летучестью его соединений. Он обнаружен одновременно в продуктах газового переноса—хлоридах, фторидах и сульфатах, однако наиболее часто ассоциируется с фторидами щелочных металлов.

В отличие от продуктов газового переноса, где свинец устанавливался очень часто, в возгонах Юбилейного прорыва в 13 случаях обнаружен свинец в возгонах Суелича из четырех случаев в двух, в выцветах свинец почти не обнаруживался (из 18 выцветов Ивелуча установлен только в одном образце). Судя по тому, что свинец присутствует в водах термальных источников, особенно кислых, сульфатных, придавая камчатским водам особенность провинции, можно думать, что свинец переходил в раствор при сернокислотном разложении горных пород в районе сольфатар, но задерживался в них, не входя в выкристаллизовывающиеся из

них выцветы.

Как правило, в поствулканическом процессе наиболее благоприятным условием для концентрации свинца является газовый перенос.

Молибден, несмотря на то, что вообще редко устанавливался в камчатских лавах, в продуктах поствулканической деятельности оказался характерным элементом. Он был определен в трех группах образований: в возгонах и выцветах, в термальных водах, в перерожденных в глины

горных породах.

Хотя молибден тяготеет обычно к более кислым породам, этой закономерности в изученных вулканических районах мы не могли подтвердить. В возгонах и выцветах молибден присутствует в одинаковой степени, как связанных с базальтом, так и с андезитом, с тенденцией приуроченности к сульфатам (из 60 анализированных возгонов и; выцветов различного состава молибден установлен в 14 образцах, причем, за исключением одного, только в сульфатах).

Молибден концентрировался в результате газового переноса (обнаружен в сульфатах натрия и калия) в солях отложившихся на поверхности раскаленных трещин и в продуктах реакций газов и растворов с отвердевшей лавой. В последнем случае источником молибдена, вероятно, были андезиты, из которых он был выщелочен при сернокислотном разложении.

Нахождение молибдена в водах камчатских термальных источников придавало им провинциальную особенность. В воды молибден попал из горных пород при их формировании на глубине. В водах гидросольфатар, формирующих свой минеральный состав на поверхности у места выхода сольфатарных газов, молибден не установлен. Некоторая концентрация молибдена в глинах в районе выхода газов и вод на вулкане Кихпинич, вероятно, обязана сорбционным свойствам глин. Правда, в аналогичных глинах других районов молибден не обнаружен,

МЕТАЛЛОИДНЫЕ МЕТАЛЛОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Мышьяк, так же как и бор, является летучим компонентом лавы и выделяется из нее в процессе остывания. Он определен спектроскопически в высокотемпературных возгонах нашатыря, фторидов и сульфатов на Юбилейном прорыве и в газах и выцветах сульфатов на сольфатарах вулкана Швелуч. Самостоятельных мышьяковистых минералов в возгонах мы не встретили. Мышьяк — характерный элемент некоторых камчатских вод, и концентрация его достигает в Налычевских ключах 0,0109 г/л. В них образуются мышьяковистые осадки, содержащие до 21% As_2O_3 .

Интересным является то, что в водах гидросольфатар мышьяк более редок, чем в водах, не связанных непосредственно с растворением вулканических эксгалаций. Возможно, что последние обогатились мышьяком при выщелачивании его на глубине из контактов остывающих магматических масс. Содержание мышьяка в термальных водах Камчатки приведено в табл. 93.

Содержание мышьяка в термальных водах

Место взятия пробы	As ₂ O ₃ , г/л
Паужетские	0,0001—0,0015
Озерновские	0,0003
Верхне-Паратунские . .	0,0002
Нижне-Паратунские . .	0,00016
Малые Банные	0,0008
Начикинские	0,0001
Манкинские	0,00013
Налычевские	0,0109
Нижне-Семячинские . .	0,0030
Узонские	0,0400

Теллур спектроскопически определен только в одном из 60 анализированных образцов в виде следов в сульфате щелочных металлов (квасцах), собранных в кратере Левинсон-Лессинга у фумарол с температурой выше 300°.

Количественно теллур был определен в сере из того же кратера, собранного год спустя после его прорыва. Сера имела зеленоватый цвет и натечную форму. Под влиянием местного повышения температуры фумаролы, сера расплавилась и затем снова отвердела. В этом образце серы Н. С. Синдеевой было определено 0,001% Те.

Селен. В том же образце серы, в котором определен теллур, Н. С. Синдеевой определен селен в количестве 0,0143%. Из литературных данных известно, что для вулканической серы весьма характерно присутствие селена и теллура, достигающее в некоторых случаях настолько высокой концентрации, что можно было говорить о селенистой сере (Везувий, Вулькано). Например, на Вулькано имелась аморфная и кристаллическая селенистая сера. В аморфной сере состав был не постоянным, но содержание селена в некоторых случаях доходило до десятков процентов. В кристаллической сере селен определен в количестве от 1,03 до 0,82 %, теллур — до 0,18%. Известно, что селеном и теллуrom обогащена сера высокотемпературных эксгаляций.

Сера из эксгаляций камчатских вулканов хотя и содержит селен и теллур, но в малых примесях, сольфатарная сера спектроскопически чиста.

Сурьма встречена только в продуктах реакций растворов с горной породой в кратере Савича вулкана Кихпинич, в кремнистых отложениях из вод гейзеров (в гейзеритах), и в водах многих термальных источников, в частности гейзерных. В эксгаляциях вулканов сурьма встречена не была.

В воды и гейзериты из воды сурьма попала, вероятно, из горных пород, в которых формировался их минеральный состав. Однако в лавах, выходящих на поверхность, сурьма не обнаружена.

Висмут был обнаружен в первых продуктах эксгаляций Юбилейного прорыва, в возгонах фторидов, хлоридов и сульфатов.

Радиоактивные элементы. Возгоны сбора 1948 г. с побочных кратеров Ключевского вулкана прорыва 1938 г., 1945 и 1946 гг., состоящие из нашатыря, галита, серы, сульфатов алюминия и щелочей, после годичного хранения в запаянных баночках проверялись на радиоактивность и оказались совершенно не радиоактивными.

Н. Н. Шавровой производилось определение радиоактивности газов побочных кратеров Ключевского вулкана. На кратере Туйла в 1936 г. радиоактивность газов фумарол с температурой 205—360° равнялась 0,066 — 0,177 эман. В фумаролах с более низкой температурой — в 70°, но с большим количеством паров воды, радиоактивность вырождалась в 0,40 эман, а на Киргуриче в газах с температурой в 375° — 0,11 эман.

По данным Ranigsberger и Talleri (1914), продукты фумарол содержат преимущественно эманации радиоактивных элементов. Тяжелые радиоактивные элементы парами на поверхность не выносятся. Среди многих вулканов (Этна, Стромболи, Кракатау) наибольшая радиоактивность была на Везувии и тем она выше, чем моложе лавы. Дзамбонини (Zambonini, 1935) изучил возгоны котунита извержения 1906 г. и установил его радиоактивность более высокой, чем у чистого уранилнитрата. Такая же радиоактивность была и у котунита 1872 г. Он считает, что повышенная радиоактивность пеплов, лапилли и лав Везувия происходит от присутствия в них небольшого количества котунита. Радиоактивным был и свинцовый блеск извержения 1906 г. На Вулькано (Labruto, 1949) газы, источники, грязи тоже радиоактивны.

Исследователи предполагают, что радиоактивность вызвана не только эманацией радия, но и другими радиоактивными веществами, так как радиоактивность оставалась без изменения в течение нескольких лет.

Нами прослежено поведение тридцати пяти элементов на пути от остывающей магмы до поверхности земной коры. В поствулканических образованиях они принимают участие в различной степени. Только 12 элементов образуют заметные скопления, концентрируясь в определенных участках процесса миграции. 23 элемента следует оценить как микроэлементы — они встречаются в виде ничтожной примеси.

Поведение микроэлементов хорошо прослеживается в районе вулкана Кихпиныч и в районе Верхне-Гейзерных источников. Результаты проведенной работы приведены в табл. 94 и 95.

Из табл. 94 следует:

1. Составы лав старого Кихпиныча и молодого конуса Савича близки. Как в тех, так и в других присутствуют Cu, Co, Ni, Zr, Mo, In, Ga, Cr, V, Ba, Sr, Sc.

2. В перерожденных в алуниты породах Кратерной депрессии и Белой Горы, по сравнению с лавой, концентрация элементов меньшая. При алунитизации растворами из лав вынесены Cu, Co, Ni, Mo, In, Ga, Cr. В алунитах остались в одном из образцов: V, Sr, в остальных Zr, V, Ba, Sr, Cu, Ga, Sc.

3. В кратере Савича в горных породах, перерожденных в глины, вероятно, вследствие их хорошей сорбционной способности, некоторые элементы, такие как Zr, V, Mo, In находятся в больших концентрациях, чем были в лаве; кроме того, дополнительно определены Te и Zn. Редкие земли Sc, It, Yb, присутствовавшие в лаве, в глинах не найдены.

4. Вода Кихпинычских источников не вполне отразила состав лав вулкана. Она вытекает из алунитизированных и опалолитизированных пород, уже обедненных малыми элементами, и содержит только Cu, Ni, Pb, As, La, It, Yb, причем Pb нет в лавах Кихпиныча, но зато он определен в лавах фундамента.

Таблица 94

**Распределение микроэлементов в свежих и измененных горных породах
и водах вулкана Кихпиньч**

Элементы	Старый Кихпиньч			Новый Кихпиньч				Район источников		
	Андезит	Алуни- товая поро- да	Алуни- товая поро- да	Андезит	Перерож- денные поро- ды	Опал песок	+ Гипс + алузит	Алуни- товая поро- да	Сера	Вода ис- точников
Be	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—
Te	—	—	—	—	Н. сл.	—	Сл.	—	—	—
Sb	—	—	—	—	—	Н. сл.	—	—	—	—
Cu	Сл.	—	—	Ср.	Ср.	Сл.	В. ср.	О. сл.	—	Ср.
Zn	—	—	—	—	О. сл.	—	О. сл.	—	—	—
Co	О. сл.	—	—	О. сл.	—	—	Сл.	—	—	—
Ni	О. сл.	—	—	О. сл.	Н. сл.	—	Сл.	—	—	Н. сл.
Zr	О. сл.	—	О. сл.	Сл.	В. ср.	—	Сл.	Сл.	Сл.	—
Bi	—	—	—	—	—	—	Н. сл.	—	—	—
Mo	Сл.	—	—	Сл.	Сл.	—	—	—	—	—
In	Сл.	—	—	Сл.	О. сл.	—	—	—	—	—
Ga	О. сл.	—	—	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	—	—
Cr	О. сл.	—	—	Н. сл.	Н. сл.	—	—	—	—	—
V	Ср.	Н. сл.	О. сл.	Ср.	В. ср.	—	Сл.	Сл.	Н. сл.	—
Ba	Ср.	—	Ср.	Ср.	Ср.	—	—	Ср.	Сл.	—
Sr	Ср.	О. сл.	Сл.	Ср.	Сл.	—	—	Ср.	—	—
Sc	Сл.	—	—	Н. сл.	—	—	Сл.	Н. сл.	—	—
La	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.
Y	Сл.	—	—	Н. сл.	—	—	—	—	—	Сл.
Jb	Н. сл.	—	—	Н. сл.	—	—	—	—	—	Сл.
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.

Таблица 95

**Распределение элементов в горных породах и продуктах
их изменения в районе Верхне-Гейзерных источников**

Эле- менты	Лава	Красная глина	Белый алузит	Опал	Выцвет	Сера I	Сера II
Pb	Н. сл.	—	—	—	—	—	—
Cu	Ср.	Сл.	Н. сл.	—	О. сл.	—	—
Zn	Сл.	—	—	—	—	—	—
Ni	—	Сл.	—	—	—	—	—
Zr	—	Сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	—	—
Mo	—	О. сл.	—	—	—	—	—
In	—	Сл.	—	—	—	—	—
Cr	Н. сл.	Н. сл.	Н. сл.	—	—	—	—
V	Сл.	Ср.	Сл.	—	О. сл.	Сл.	—
Ba	В. ср.	Сл.	Сл.	Ср.	О. сл.	—	Сл.
Sr	Ср.	О. сл.	Сл.	—	О. сл.	—	—
Se	—	Н. сл.	—	—	—	—	—

Распределение элементов в горных породах и продуктах их изменения в районе Гейзеров

Элементы	Лава, обр. № 42	Лава, обр. № 53	Лава, обр. № 49	Глина, обр. № 41	Глина, обр. № 24	Глина, обр. № 48	Выцветы						Сера, обр. № 74	Кремнезем мука, обр. № 32	Гейзерит, обр. № 76	Гейзерит, обр. № 77	Гейзерит, обр. № 78	Вода	
							обр. № 19	обр. № 38	обр. № 39	обр. № 40	обр. № 47	обр. № 51						обр. № 100	без №
Be	—	Сл.	—	Н. сл.	Сл.	О. сл.	—	Сл.	Н. сл.	—	—	—	—	—	О. сл.	—	Н. сл.	—	—
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	О. сл.	Сл.	—	—
Pb	Н. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	Н. сл.	—	—	—	—	—	—	—	Н. сл.	Сл.
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Н. сл.
Cu	О. сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	Н. сл.	Н. сл.	В. ср.	Сл.	Ср.	Сл.	Сл.	Сл.	—	Н. сл.	—	Сл.	Сл.	Сл.
Zn	—	—	—	Сл.	Сл.	—	—	Сл.	—	Н. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.
Co	Н. сл.	—	—	Сл.	Сл.	—	—	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	Н. сл.	Н. сл.	—	О. сл.	О. сл.	—	—	Ср.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zr	Сл.	Ср.	Сл.	Ср.	Сл.	Ср.	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—
Mo	Н. сл.	Н. сл.	—	Сл.	Сл.	—	—	Н. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—
In	—	Н. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ga	—	О. сл.	Сл.	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	Ср.	Сл.	Ср.	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	Н. сл.	Н. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ср.
V	Сл.	О. сл.	Сл.	Ср.	Сл.	Сл.	—	—	Н. сл.	—	—	—	Сл.	—	—	—	Н. сл.	—	—
Li	—	—	—	—	—	—	—	—	В. ср.	Ср.	—	—	—	—	—	—	—	Слн.	—
Ba	Слн.	В. ср.	В. ср.	Ср.	Сл.	Ср.	Сл.	—	—	—	—	Сл.	—	О. сл.	—	—	О. сл.	—	Н. сл.
Sr	В. ср.	Ср.	Ср.	Сл.	О. сл.	Сл.	—	Сл.	Ср.	О. сл.	Сл.	Сл.	—	О. сл.	О. сл.	О. сл.	Сл.	—	—
Sc	—	—	—	—	—	Н. сл.	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—
La	—	Сл.	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	—	О. сл.	Сл.	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb	Сл.	Сл.	Сл.	Н. сл.	Сл.	О. сл.	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ge	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	О. сл.	—

В районе Верхне-Гейзерных источников микроэлементы распределились в поствулканических образованиях в следующем порядке:

1. Породы — кислые лавы — в районе источников содержат РЬ, столь характерный для вод Долины гейзеров, а также Cu, Zn, Cr, V, Ba, Sr.

2. Каолинитовые глины (перерожденные лавы) сорбировали малые элементы, и в них дополнительно определены Ni, Zr, Mo, In.

3. В алунитовых глинах сорбции не наблюдается.

4. В опаловых скоплениях (освобожденный при разложении лавы гель кремния) обнаружены только следы Zr и Ba.

5. Выцветы, отражающие состав циркулирующих растворов, беднее малыми элементами, чем горные породы. В них отсутствуют Pb, Zn, Cr.

6. Эксталяционная сера исключительно чистая. В одном образце определен только Ba, в другом еще V. При температурах сернистых эксталяций (около 100°) малые элементы с сернистыми газами не летели.

Рассмотрим также данные по району гейзеров (табл. 96).

В андезито-дацитах и риолитовых туфах района гейзеров присутствуют Be, РЬ, Cu, Sb, Co, Ni, Zr, Mo, In, Ga, V, Ba, Sr, La, Y, Yb.

Состав вод не полностью повторяет приведенный выше состав горных пород. В воде установлены только Sb, Pb, Sn, Cu, Mo, Li, Ga, As и не найдены Be, Co, Ni, Zr, V, Sr, Y, Yb, присутствующие в породе.

В водах, по сравнению с породами, дополнительно определены As, Ge, Li, последний в сильных линиях. Литий не встречен ни в одной анализируемой нами породе. Похоже на то, что воды гейзеров поднимаются из глубины, и породы, в которых они формировались, на поверхности не обнажаются.

Глины сорбируют малые элементы. В них по сравнению с породами дополнительно определены Zn, Sc чаще, и в более сильных линиях Be, V, Sr.

Выцветы беднее малыми элементами, чем породы и глины. В них совсем не определены In, La, Y, реже и в более слабых линиях Ni, Zr, Mo, V, Ba, Yb. Однако в выцветах дополнительно определены Zn, Li, Sc — те элементы, которые присутствуют в воде.

Гейзериты, образующиеся как осадки при непосредственном выпадении из воды термальных источников, не отражают полностью состава воды. По сравнению с водой, в них отсутствуют: Pb, Mo, Sn, Zn, Li, Ge, As, зато присутствуют элементы пород Be, Ga, V, Sr, Ba, отразившие загрязнение гейзеритов.



Глава XI

О СПОСОБЕ ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ ИЗ МАГМЫ И ОКРУЖАЮЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД

При создании теорий рудообразования в той части, которая относится к связи металлов с магмой, ученые неоднократно обращались к современным вулканическим процессам.

Не вызывает сомнений, что эффектные явления извержений вулканов и связанное с ними дальнейшее остывание лавовых масс дают убедительные доказательства в пользу извлечения металлов из магмы и перенос их в газовой и жидкой среде. Дальнейшее изучение эксгаляций на длительном этапе эволюции извержений безусловно может дать еще много нового в этом вопросе.

Наблюдения за вулканическими процессами дают представления о многообразии явлений миграции элементов, о различных источниках металлов и разнообразных способах переноса их, на что не всегда обращалось достаточное внимание.

ВЫНОС МЕТАЛЛОВ ИЗ МАГМЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Сторонники теории рудообразования как результата газового переноса металлов большую ее часть основывали на фумарольной деятельности вулканов. Рассмотрим наши наблюдения над эксгаляциями камчатско-курильских вулканов относительно соответствия их теории рудообразования.

При подъеме магмы из областей высоких давлений в области более низких давлений и особенно при появлении магмы на поверхности земли, растворенные в ней легколетучие компоненты вследствие уменьшения растворимости их начинают интенсивно выделяться. Наибольшая дистилляция газов происходит на первом высокотемпературном этапе состояния лавы. В соединениях с легколетучими компонентами из магмы отделяются и металлы. Судя по возгонам, при извержениях Ключевского вулкана в случаях излияния при этом базальтовой и андезито-базальтовой лавы из нее при температурах свечения (1000—600°) и ниже (до 500°) в соединениях с хлором улетучивались щелочные металлы (Na и K), причем в той же пропорции, в какой они находились в исходной лаве (Na : K = 3 : 1).

В видимых количествах из базальта летел хлорид железа, который и входил в образующиеся возгоны эритросидерита и кремезита. Обнаруживаемый на поверхности раскаленных трещин гематит мог возникнуть в результате окисления, в присутствии водяного пара, хлорида железа. Алюминий, магний и кальций в соединениях с хлором летели в незначи-

тельных количествах и только иногда качественно определялись в первых продуктах эксгаляции.

Из микроэлементов в весовых количествах из базальта улетучивалась в виде хлорида медь и около газовых струй осаждались возгоны, состоящие из атакамита и хлорокиси меди. Концентрация меди в некоторых возгонах, по сравнению с базальтом, увеличилась до 6000 раз (в некоторых возгонах найдено до 60% меди). В возгонах хлоридов определены Li, Be, Pb, Sn, Ag, Zn, Co, Ni, Zr, Mo, Bi, Ga, Te, Cr, V, Ba, Sr в больших концентрациях, чем они присутствовали в лаве.

В соединениях с фтором из базальта и андезито-базальта Ключевского вулкана весьма интенсивно улетучивались Si и Fe. Это соответствует чрезвычайной активности фтора к присоединению металлов. Однако поскольку низкие температуры кипения имеют только SiF_4 и FeF_3 , то только они интенсивно отделялись из лавы. Другие элементы в связи с тем, что их соединения с F обладают высокими температурами кипения, не улетучивались из лавы, а концентрировались в ней и перешли в продукты ее перерождения.

В соединениях с серой, так же как и с хлором, при температурах 900—800° из андезита вулкана Швелуч в первую очередь летели Na и K, но в другой пропорции, чем они были в нем. Сернистый натрий улетучивался более интенсивно, чем сернистый калий, и если в лаве $\text{Na} : \text{K} = 3 : 1$, то в образующихся продуктах прямого возгона — сульфатах $\text{Na} : \text{K} = 20 : 1$. Из андезито-базальта Ключевского вулкана при температурах выше 500° в виде сернистого соединения летел кальций и из газов на поверхности раскаленных трещин в эксплозивных кратерах Ключевского вулкана обильно осаждался ангидрит. В продуктах прямого возгона из андезита вулкана Швелуч, например, определены до 5% CaO. Из рудных элементов с сернистыми газами из этого андезита улетучивался ванадий и концентрация его в осаждающихся из раскаленных туч возгонах по сравнению с лавой, увеличивалась в 1200 раз (в некоторых сульфатах определено до 12% V_2O_5). В малых количествах летели сернистые соединения Be, Cr, Ni, Zn, Ga, Sr, Zr, Mo, Sn, Ba, Pb. В каких соединениях с серой улетучивались металлы из лавы, трудно сказать, вероятнее всего в виде сульфитов, которые окислялись на воздухе до сульфатов.

Углерод в газовом переносе металлов в поверхностных условиях принимал слабое участие.

Вынос металлов в газовой фазе из лавы обусловлен физическими свойствами их соединений с металлоидами. В табл. 97 приведены температуры кипения и соответствующие этим температурам упругости паров для галогидных соединений металлов. К сожалению, для сернистых и углекислых солей таких данных нет.

Исходя из приведенных данных, в соединениях с хлором при температурах свечения лавы (600—1000° C) должны лететь (в порядке интенсивности) Si, Al, Fe, K, Na, Mg. Судя же по возгонам летели Na, K, Fe. Не менее интенсивно, чем хлорид железа, должен лететь хлорид алюминия, чего мы не наблюдаем. Возможно, что стремление AlCl_3 при реакциях с водой образовывать окись оказывает сдерживающее влияние, которое предупреждает его улетучивание. Из микроэлементов при температурах свечения лавы должны лететь хлориды Ag, As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Sb, Pb, Sn, Tl, Zn, Zr, которые мы действительно и определяем в высокотемпературных продуктах прямого возгона. При более низких температурах должны продолжать улетучиваться хлориды Be, Bi, Cr, Ga, Sb, Se, Sn, Tl, Zr. Более интенсивная эксгаляция некоторых хлоридов металлов, в частности Na, K, Si, в сравнении с хлоридами других металлов, имеющих более низкие температуры кипения и более высокую упругость

Температура кипения хлоридов и фторидов, °С

Хлориды		Фториды			
Температура, при которой парциальное давление пара:					
Соединения	1 мм Hg	760 мм Hg	1 мм Hg	760 мм Hg	
Породообразующие элементы					
SiCl ₄	63	56	SiF ₄	-114	-94
AlCl ₃	100	180	AlF ₃	1238	1537
FeCl ₂	700	1026	KF	885	1502
FeCl ₃	194	919	NaF	1077	1704
KCl	821	1407			
NaCl	865	1418			
MnCl ₂	736	1465			
LiCl ₄	13,9	136			
Микроэлементы					
AgCl	912	1564	AsF ₃	-2,5	-56,3
AsCl ₃	114	130,4			
BeCl ₂	294	487			
BiCl ₃	242	441			
CdCl ₂	618	967	CaF ₂	1385	2024
CoCl ₂	770	1050			
Cr ₂ Cl ₃	-18,4	117			
Cu ₂ Cl ₂	546	1490			
GaCl ₃	48	200			
LiCl	783	1382	LiF	1047	1681
NiCl ₃	671	987			
PbCl ₂	547	954	PbF ₂	861	1293
SbCl ₃	49,2	219			
SbCl ₅	22,7	114			
SeCl ₄	74	191	SeF ₆	-118,6	-45,3
SnCl ₂	316	623			
SnCl ₃	-22,7	113			
FeCl ₄	233	392	FeF ₆	-111	-38,6
FeCl ₂	487	817			
ZnCl ₂	428	732	ZnF ₂	1243	1770
ZnCl ₄	190	331			

паров, объясняется, вероятно тем, что могли лететь комплексные ионы, обладающие более низкими температурами кипения и более высокой упругостью паров, чем простые молекулы хлоридов этих же металлов.

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ГАЗОВОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ

При остывании андезитовых и базальтовых масс проявлялось изменение состава летучих.

1. Первые эксгаляции всегда были богаче малыми металлами, чем последующие (табл. 98). В возгонах Юбилейного прорыва первого года

эксталяции по сравнению с возгонами второго года чаще устанавливались Be, As, Te, Pb, Cu, Ag, Ni, Zr, Bi, Ga, Tl, Cr, Ba, Sr.

Таблица 98

**Данные спектрального анализа возгонов Юбилейного прорыва
(в % встречаемости)**

эксталяции	Be	As	Te	Pb	Sn	Cu	Ag	Zn	Cd	Co	Ni	Zr	Mo	Bi	Ga	Tl	Cr	V	Li	Ba	Sr	Sc
1945 г.	60	40	10	80	—	100	30	—	—	10	60	40	20	60	80	90	80	20	10	80	90	20
1946 г.	10	40	—	30	10	80	10	20	20	20	20	30	30	20	30	30	30	60	10	50	50	80

В возгонах одновременного сбора, но с лавовых потоков различных стадий остывания, концентрация микроэлементов стояла в прямой зависимости от возраста потоков. В возгонах из базальта Апахончича, находящегося в стадии излияния, обнаружены Be, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Zr, Bi, Ga, Tl, Cr, V, Ba, Sr, Li (табл. 99), в возгонах с базальта Юбилейного прорыва, остывающего в течение полутора лет, перечисленные элементы обнаруживались реже. В возгонах из базальта Билюкая, остывающего в продолжение десяти лет, обнаружены Cu, Co, Ni, Bi, Tl, Cr, V, Ba, Sr, а в возгонах с базальта Туйлы, остывающего в продолжение 17 лет, обнаружены только Cu, Cr и V. Температура фумарол во всех потоках была около 300°.

**Данные спектрального анализа возгонов
с потоков различного возраста**

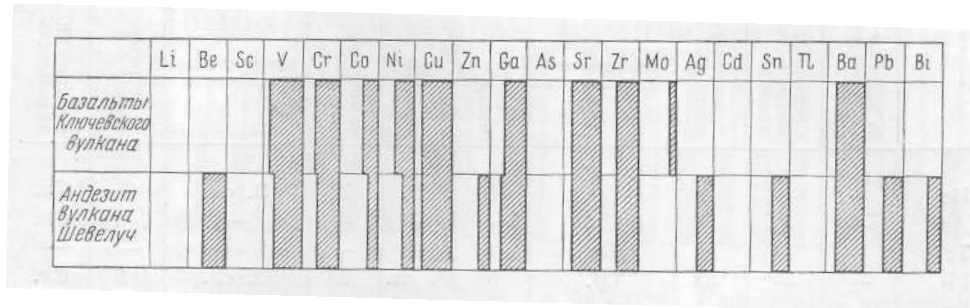
Таблица 99

Поток с вулкана	Время остывания в годах	Be	Pb	Cu	Zn	Co	Ni	Zr	Bi	Ga	Tl	Cr	V	Ba	Sr	Li
Апахончич	1-й	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Юбилейный прорыв	2-й	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Билюкай	10-й	—	—	+	—	+	+	—	+	—	+	+	+	+	+	—
Туйла . . .	17-й	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—

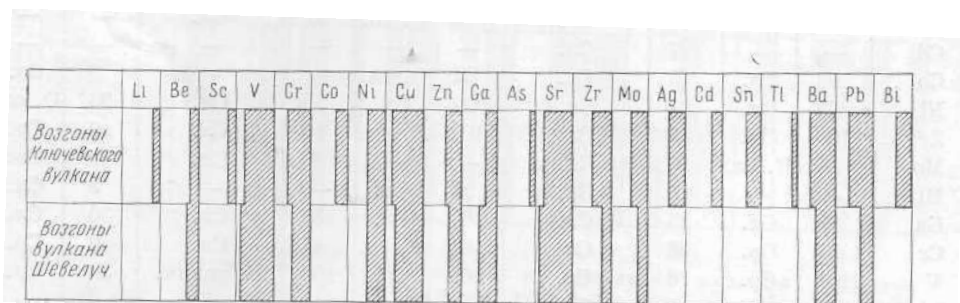
Даже в одном и том же минерале, образовавшемся на различных стадиях остывания базальта, микроэлементы находились в различных концентрациях. В белых нашатырях, возгонявшихся из базальта, спустя два месяца после его излияния, определены Be, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Zr, Ga, Tl, Cr, V, Ba, Sr, Sc, а в аналогичном нашатыре, возгонявшемся из того же потока спустя два года, из микроэлементов определена только медь.

2. Лава, изливающаяся из различных кратеров Ключевского вулкана, была неоднородной в смысле насыщения легко летучими компонентами, а также некоторыми микроэлементами. Так, андезито-базальт лавового потока Билюкая был насыщен неравномерно фтором. Некоторые участки

лавы настолько интенсивно его отдавали, что это приводило к значительным скоплениям фторидов. Эксгаляции хлоридов меди были неравномерны в разных местах базальта Туйлы. Некоторые фумаролы так были насыщены ими, что введенный в струю предмет покрывался зеленым налетом хлор-окиси меди. Андезито-базальт Апахончича вообще был беден легколетучими. Андезито-базальт Юбилейного прорыва сравнительно с лавой других потоков был несколько обогащен таллием.



Фиг. 76. Содержание микроэлементов в базальтах Ключевского вулкана и в андезитах вулкана Шевелуч



Фиг. 77. Содержание микроэлементов в возгонах из базальта Ключевского вулкана и из андезитов вулкана Шевелуч

3. Концентрация микроэлементов в лаве стоит в зависимости от ее состава. В основных лавах Ключевского вулкана (базальтах) микроэлементы находятся в меньших концентрациях, чем в более кислых лавах Шевелуча (андезита). В базальтах определены только Va, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Zr, Mo, Ba. В андезитах присутствуют перечисленные элементы и дополнительно Be, Pb, Sn, Ag, Zn, Bi (фиг. 76, табл. 100).

4. В возгонах из базальта Ключевского вулкана, сравнительно с возгонами из андезита Шевелуча, наоборот, микроэлементы обнаруживаются чаще и в больших концентрациях. В них определены Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Zn, Tl, Ba, Pb, Bi. В возгонах из андезитов из перечисленных выше элементов не обнаружены Li, Sc, Co, As, Ag, Cd, Sn, Tl, Bi (фиг. 77).

Сравнивая содержание микроэлементов в базальте и в возгонах (фиг. 78), приходим к заключению, что эксгаляция из него приводит к некоторой концентрации металлов. В высокотемпературных возгонах по сравнению

¹ На диаграммах (фиг. 76—82) нанесены данные о встречаемости элементов, вычисленных по результатам спектрального анализа. Они представляют собой суммарные величины распространения (% от всего количества анализированных пород) и количества (на основании полуколичественного анализа проб).

Таблица 100

Сводные данные спектральных анализов лав вулканов Ключевского и Швелуча и возгонов из них

	Ключевской вулкан				Швелуч					
	Базальт		Возгоны галогенид		Андезит		Возгоны — сульфаты		Выцветы — сульфаты	
	% встречаемости элементов	Средняя интенсивность линий	% встречаемости	Средняя интенсивность	% встречаемости	Средняя интенсивность	% встречаемости	Средняя интенсивность	% встречаемости	Средняя интенсивность
Be	—	—	18	Сл.	100	Сл.	22	О. сл.	15	Сл.
As	—	—	20	Сл.	—	—	—	—	5	Сл.
Tl	—	—	2	Сл.	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	35	Ср.	66	О. сл.	22	О. сл.	5	Сл.
Sn	—	—	5	Сл.	50	Н. сл.	—	—	5	Сл.
Cu	93	Ср.	100	Вес колич.	100	Ср.	100	Ср.	89	Сл.
Ag	—	—	14	Сл.	5	Сл.	—	—	—	—
Zn	—	—	14	Сл.	22	О. сл.	11	Сл.	—	—
Cd	—	—	7	Сл.	—	—	—	—	—	—
Co	66	Сл.	5	Сл.	22	О. сл.	—	—	5	Сл.
Ni	73	Сл.	37	Сл.	22	Сл.	55	Сл.	33	О. сл.
Zr	100	Сл.	45	Сл.	100	О. сл.	10	Сл.	10	Ср.
Mo	20	Н. сл.	17	Сл.	—	—	33	Сл.	20	Сл.
Bi	—	—	14	Сл.	5	Сл.	—	—	5	Сл.
Ga	93	Сл.	25	Сл.	100	Сл.	33	Сл.	30	Сл.
Cr	86	Ср.	56	Сл.	100	О. сл.	44	Сл.	50	Ср.
V	100	Ср.	76	Ср.	100	Ср.	100	Вес колич.	80	Ср.
Li	—	—	5	Сл.	—	—	—	—	—	—
Ba	100	Ср.	60	Ср.	100	Ср.	11	Ср.	44	Ср.
Sr	100	Ср.	75	Ср.	100	Ср.	100	Ср.	55	Ср.
Sc	—	—	5	Сл.	—	—	—	—	15	Сл.

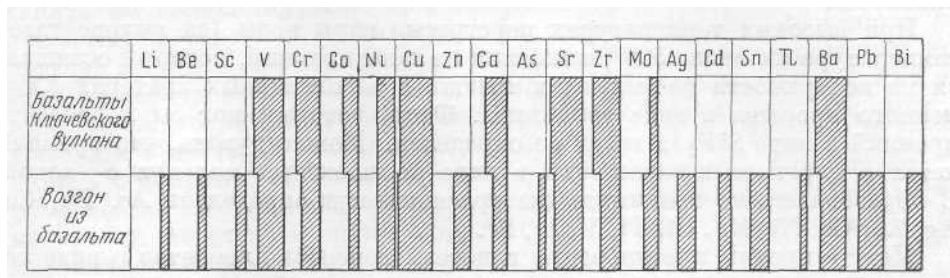
с лавой дополнительно определены Li, Be, Sc, Zn, As, Ag, Cd, Sn, Tl, Pb, Bi.

При эксгаляции из андезита такой концентрации не происходит. Содержащиеся в андезите Co, Ag, Bi, Sn совсем не обнаруживаются в возгонах из него. Некоторые элементы находятся в них в меньших концентрациях, чем в лаве (фиг. 79).

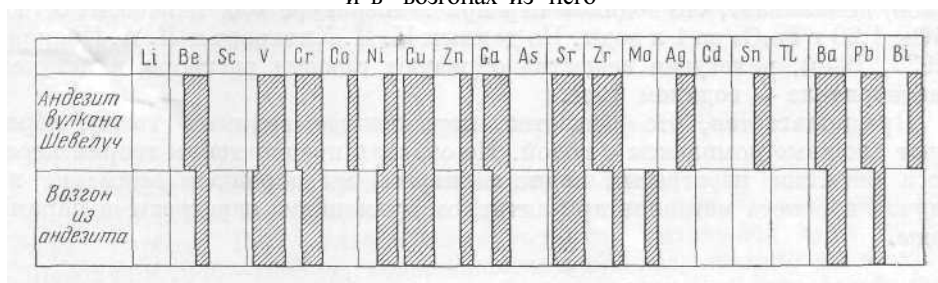
Большая концентрация металлов при эксгаляции из базальта по сравнению с эксгаляцией из андезита, возможно, обусловлена более высокой температурой базальта и меньшей его вязкостью.

5. Вынос металлов из базальта Ключевского вулкана в течение высокотемпературной первой фазы осуществлялся в одинаковой степени, как в виде хлоридов, так и сульфатов. Если на потоках среди возгонов хлориды количественно и преобладали над сульфатами, то большее разнообразие микроэлементов мы наблюдаем в сульфатах. В них по сравнению с хлоридами дополнительно установлены Sn, Tl Cd, Zn, т. е. за исключением меди не наблюдается преимущество переноса металлов в хлоридной форме (фиг. 80).

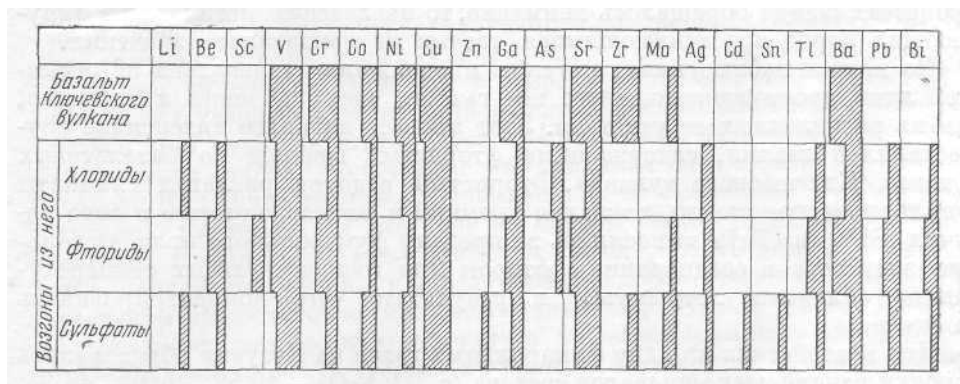
В вулканологической литературе приводится много примеров фумарольной деятельности, когда ярко проявлен газовый перенос металлов. В долине Десяти тысяч дымов по Циссу (Zies, 1929) около фомарол, с температурой выше 500°, осаждался магнетит, который содержал (%): Pb — 0,005, Cu — 0,23, Mo — 0,04, Sn — 0,004, Sn — 0,47, Ni — 0,01, Co — 0,02.



Фиг. 78. Содержание микроэлементов в базальте Ключевского вулкана и в возгонах из него



Фиг. 79. Содержание микроэлементов в андезите вулкана Швелуч и в возгонах из него



Фиг. 80. Содержание микроэлементов в возгонах хлоридов, фторидов сульфатов из базальта Ключевского вулкана

На Везувии у высокотемпературных фумарол, по данным Дзамбонини (Zambonini, 1935), осаждались галит (NaCl), сильвин (KCl), медные минералы—тенорит (CuO), гидроцеанит (CuSO₄), долерофанит Cu₂(SO₄)O, хлоротионит CuK₂(SO₄)Cl₂, эвхлорин (K, Na)₂SO₄•2CuSO₄SiO, свинцовые минералы — котуннит (PbCl₂), псевдокотуннит (K₂PbCl₄), пальмиерит (K, Na)₂Pb(SO₄)₂, свинцовый блеск и ряд других минералов. На вулкане Пападанян (Ява) около фумарол с температурой 210—270° обнаружены отложения реальгара.

ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Водяной пар, основной компонент вулканических газов, сам активно участвует в переносе металлов, а также усиливает действие других газов, на что в трактовке вулканических процессов обращалось недостаточно внимания.

При высоких температурах перегретые пары воды (на выходе газов температура их около 500°) выносили из лавы кремний, который осаждался на поверхности раскаленных трещин в эксплозивных кратерах Юбилейного прорыва в виде тридимита. Фтор, который мог бы переносить кремний в виде SiF_4 , в газах не определен. Можно думать, что кремний летел в перегретых парах воды в виде комплексных молекул с водой. В образовавшемся тридимите спектроскопически определены As, Pb, Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Mo, Bi, Tl, V, Li, Sc.

Между прочим противоречия гипотезы переноса элементов о виде га-лоидов создали предпосылку для появления другой гипотезы в переносе рудообразующих элементов водяным паром. Сторонники этой гипотезы ищут и находят подтверждение в эксперименте. Ф. В. Сыромятников (1935) доказывает, что водяной пар при температуре 400° переносит 0,74 г SiO_2 , 1,90 г Fe_2O_3 на 1 л воды. По данным Н. И. Хитарова и Л. А. Иванова (1937, 1944), нелетучие вещества образуют газовые растворы в летучем растворителе — водяном газе.

Предполагается, что вещества, переносимые водяным газом, образуют сложные комплексы с водой. Не отдавая предпочтения теории переноса металлов перегретым водяным паром, мы обращаем внимание на случаи переноса металлов при активном вулканизме перегретыми парами воды.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ГАЗАМИ ИЗ ОСТЫВШЕЙ ЛАВЫ

Если на извлечение металлов из магмы газами при вулканических процессах всегда обращалось внимание, то извлечению металлов из окружающих пород просачивающимися газами не придавалось значения.

По нашим наблюдениям, металлы продолжали извлекаться из остывшей лавы проникающими через нее газами, часто не менее интенсивно, чем из раскаленных ее участков. Этот процесс наиболее интенсивно осуществлялся газами, содержащими фтористый водород на базальтовых потоках Ключевского вулкана. Фтористый водород разлагал силикаты и вулканическое стекло, извлекая кремний и железо, которые в виде летучих SiF_4 и FeF_3 выносились за пределы fumarольного поля. Остальные элементы в соединении с фтором при господствующих температурах не обладали летучестью, в результате чего концентрировались на месте.

При воздействии на лаву fumarольных газов на Везувии образовались корочки ванадиевых минералов состава (в %): V_2O_5 — 19,52, PbO — 44,34, P_2O_5 — 0,28, As_2O_5 — 0,70, MoO — 0,71. Спектроскопически в таких образованиях определены Ti, W, Cr, Co, Zr, Ga, Ne, Ta. Дзамбонини считает, что металлы в этом случае были извлечены из твердой лавы (Zambonini, 1926).

ГАЗОВЫЙ МЕТАСОМАТОЗ

Вулканические газы явно обладали способностью растворять и перекристаллизовывать породы. Замечательным примером газового метасоматоза является перекристаллизация базальта Ключевского вулкана газами, содержащими фтор. На потоках Ключевского вулкана базальт в местах

проникновения газов, богатых фтором и имевших температуру 200—300° С, перекристаллизовывался в породу, состоящую из фтористых минералов ральстонита, флюорита и других. В течение всего процесса перерождения порода оставалась твердой. Перекристаллизация породы происходила под воздействием газов; жидкая фаза отсутствовала, о чем можно было судить по господствующим при процессе перерождения породы (около 300°) температурам. В результате происходящих реакций некоторые нелетучие элементы породы (Si, Fe) в соединении с фтором становились при этих температурах летучими (SiF_4 , FeF_3), выносились из породы и на некотором расстоянии, в других температурных условиях, снова переходили в твердое вещество. Остальные элементы породы Al, Ca, Mg, Na, K соединялись с фтором с образованием нелетучих соединений, которые фиксировались на месте, замещая минералы породы. Часто сохранялась первоначальная структура горной породы, что говорит о метасоматических явлениях.

Несмотря на явное влияние минерализаторов, продукты метасоматического замещения имели мелкоагрегатное сложение, что, вероятно, вызвано малым внешним давлением и быстротой течения реакций. В процессе газового метасоматоза в породы приносились летучие фтор и вода и выносились кремний и железо.

ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ В ВИДЕ АЭРОЗОЛЕЙ

Металлы в газовой среде часто переносились в виде аэрозолей. Аэрозоли возникали при охлаждении газов, а также при прохождении газов через породы. При охлаждении эруптивной катящейся тучи вулкана Шевелуч в 1946—1948 гг., содержащиеся в ней летучие галоиды и сульфаты металлов переходили в твердые частицы, которые в виде золь (аэрозоли) переносились на 2—3 км от центра извержения. В отдалении они оседали рыхлым налетом на холодных глыбах лавы. Такие налеты состояли из тенардита, глазерита, астраханита, полигалита, глауберита, галита, сильвина и ванадиевых сульфатов.

Аэрозоли возникали и при температуре порядка 100°. Водяной пар переносил твердые частицы минералообразующих окислов, освобождающихся при сернокислотном разложении пород. Искусственные конденсаты таких паров, полученные на вулканах Менделеева и Головшша (остров Кунашир), содержали повышенное, по сравнению с анионами, количество катионов. Из катионов на первом месте стояли кальций, потом магний, кремний, щелочные металлы (табл. 99). Конденсаты были мутные, опалесцирующие и представляли собой, вероятно, коллоидные растворы. Недостаточное количество анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) для связи с катионами дает право предполагать, что в водяном паре присутствовали окислы металлов. Андезиты в местах пропаривания перерождались в глины, лишенные Ca, Mg, Na, K и частично Si.

Металлы переносились и растворенными в мельчайших капельках воды, находящихся в паре. Особенно благоприятными условиями возникновения пароводяных смесей является подъем перегретых вод в зоны меньших давлений и быстрый переход их в пар. Искусственные конденсаты таких паров, полученных нами в районе гейзеров Долины Гейзеров, имеют очень близкий состав с водой из соседних гейзерных ям. Они сульфатно-хлоридно-углекислые с теми же металлами и в том же соотношении их, в каком они находятся в воде (табл. 101).

Одновременно с порообразующими элементами в парах переносились и микроэлементы, создавая повышенные концентрации в водах,

Химический состав конденсатов пара

Компоненты	1		2		3		4	
	г/л	мг/экв	г/л	мг/экв	г/л	мг/экв	г/л	мг/экв
H ¹⁺	0,0027	2,76	0,0061	6,17	—	—	—	—
NH ¹⁺	0,0002	0,01	0,0004	0,02	0,0004	0,22	0,0040	0,02
Na ¹⁺ + K ¹⁺	0,0637	1,62	0,1033	2,64	0,0016	0,01	0,0145	0,63
Ca ²⁺	0,1648	8,22	0,2101	10,48	0,0102	0,51	0,0072	0,36
Mg ²⁺	0,0165	1,36	0,0537	4,41	0,0022	0,18	0,0043	0,35
Al ³⁺ + Fe ³⁺	0,0260	0,70	0,0300	0,81	—	—	—	—
Сумма:	0,2739	14,66	0,4036	24,53	0,0144	0,98	0,0304	1,38
Cl ¹⁻	сл.	—	0,0801	2,26	0,0090	0,27	0,0202	0,57
SO ₄ ²⁻	0,0767	1,59	0,0927	1,93	0,0164	0,35	0,0147	0,41
HSO ₄ ¹⁻	0,0106	0,11	0,0225	0,23	—	—	—	—
HCO ₃ ¹⁻	—	—	—	—	0,0228	0,37	0,0244	0,40
Сумма:	0,0873	1,70	0,1953	4,42	0,0490	0,98	0,0645	1,38
H ₂ SiO ₃	0,0207	—	0,1088	—	0,0080	—	0,0864	—
HBO ₂	—	—	0,0227	—	—	—	—	—
H ₂ S	0,0190	—	0,0663	—	—	—	—	—
сух. ост. при 100°	0,0858	—	0,1750	—	0,0697	—	—	—
общ. S	0,0850	—	0,1750	—	—	—	—	—
pH	2,56	—	2,21	—	7,1	—	6,56	—
Аналитики	Е.П.Рябичкина		Е.П.Рябичкина		С. С. Крапивина		Подольская	

1 — конденсат сольфатарных газов с вулкана Менделеева

2 — конденсат сольфатарных газов с вулкана Головинна

3 — конденсат паров из Долины гейзеров

4 — конденсат паров из района Паужетских источников.

сравнительно с горными породами. В конденсатах сольфатарных газов определены Sb, Pb, Sn, Cu, Ag, Zn, Sr, Ba. В конденсатах пара определены Sb, As, Sn, Си, Zn, Cr, Sr.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ГАЗОВОГО ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ

Газовый перенос металлов приводит к некоторой концентрации рудных металлов. Мы уже приводили примеры, когда в возгонах (галогенидах) из базальта концентрация меди увеличивалась в 6000 раз, а в возгонах (сульфатах) из андезита концентрация ванадия — в 1200 раз. Такие элементы, как Li, Be, Sc, Zn, As, Ag, Cd, Sn, Tl, Pb, Bi, установленные в возгонах, не улавливались в самом базальте и спектроскопически. Некоторая концентрация рудных металлов обусловлена тем, что галоидные соединения некоторых из них обладают более низкими температурами кипения

и большей упругостью паров, чем большинство порообразующих элементов (табл. 97), в результате чего при господствующих температурах магмы они становятся летучими.

Однако наиболее важный вопрос, насколько в вулканических процессах газовый перенос металлов интенсивен и приводит ли он к значительным концентрациям элементов рудных месторождений, остается нерешенным. К сожалению, вулканологи не располагают количественными данными содержания легко летучих компонентов (в частности, галоидов и сернистых газов) по отношению к труднолетучим компонентам в магме и тем более вынесенных в соединении с ними металлов по отношению к объему лавы и газов. У нас создается такое впечатление, что количество солей, выпадающих из газов при эксгаляционном процессе, очень незначительно. Об этом можно судить и по искусственным конденсатам вулканических газов, в которых при большом содержании ионов хлора и серы незначительны количества металлов. Хлор, сера, углерод в основном летят в соединениях с водородом и кислородом, а не с металлами. Если же принять во внимание, что возгоны в основном состоят из солей порообразующих элементов, поскольку они преобладают в лаве, а другие, в частности, металлы рудных месторождений, составляют сотые доли процентов, станет очевидным, что процесс выноса рудных металлов газами не интенсивен.

И все же сторонники теории рудообразования в результате газового переноса основываются в основном на фумарольной деятельности вулканов.

Столкнувшись с фумарольными газами и возгонами, содержащими рудные элементы, в процессе рудообразования им была придана исключительная роль. Оценка роли переноса металлов газами дана известными вулканологами Алленом и Деєм, которые писали, что «ценные металлы в рудных месторождениях могли бы быть и были перенесены в газообразном состоянии, в настоящее время признается многими геологами... и концепция непрерывного выделения газов из горячей массы, содержащей летучие вещества, является не только наиболее простой, но и согласуется со всеми нашими представлениями о горячих источниках» (Allen and Day, 1935).

Ярым защитником этой теории является Феннер. Свою точку зрения он обосновывает тем, что хлориды тяжелых металлов обладают высоким давлением паров. Подтверждение своих взглядов он видел как раз в фумарольной деятельности вулканов. Вынос металлов и в глубинных условиях, по мнению Феннера, совершался в ранний магматический период.

Из советских вулканологов В. И. Влодавец, подводя итоги изучения возгонов, приводит сводные таблицы элементов и соединений, определяемых в возгонах Ключевского вулкана и на основании спектроскопических данных считает, что фумарольные газы могут являться переносчиками значительных количеств многих химических элементов, среди которых особо важное значение, с точки зрения рудопроявлений, имеет перенос (при участии, главным образом, галоидов и соединений серы) элементов группы железа (Ti, V, Cr), группы металлических элементов (Cu, Zn, Ga, Ag, Pb, Cd, Sn), группы неметаллов (As, Sb, Bi), а также некоторых других.

По мнению В. И. Влодавца, они выделяются в каждый момент в небольших размерах, но суммарно представляют большие количества. Для подтверждения своего предположения В. И. Влодавец ссылается на описанное нами извержение Билюкая (Набоко, 1947), во время которого за сутки выделилось 240 т кислых газов и считает, что количество последних вообще достаточно для образования многих тысяч тонн галоидных соединений.

На первой стадии главными переносчиками являются пары воды и газы, среди которых значительную роль играют галоидные газы. Все это, по В. И. Влодавцу, является наглядным примером, иллюстрирующим одну из стадий миграции упомянутых элементов путем газового переноса из магмы. Давая эти расчеты, В. И. Влодавец не учел, что Cl и F в основном летят не с металлами.

Констатируя в вулканических процессах факты извлечения из магмы металлов как породообразующих, так и рудных галоидными, сернистыми газами и парами воды и перенос их в газовых растворах и в виде аэрозолей мы не можем не подчеркнуть незначительности этого явления.

Наблюдая весьма ограниченный газовый перенос металлов при фуमारольной и сольфатарной деятельности на поверхности, в глубинных условиях мы можем ожидать еще меньшее развитие этого процесса. Поэтому мы вполне согласны с А. Г. Бетехтиным (1953), который, критикуя сторонников газового переноса металлов, подчеркивает, что в глубинных условиях, т. е. при высоких давлениях, температуры кипения галоидов металлов должны возрасти весьма значительно и потому возможность перегонки соединений металлов в газообразном состоянии в глубинных условиях становится сомнительной, а мы бы сказали еще более ограниченной, чем при поверхностном вулканизме.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

При изучении вулканических процессов уделялось мало внимания явлениям извлечения металлов растворами из окружающих пород. Однако не вызывает никакого сомнения, что при появлении жидкой фазы воды процесс поствулканического изменения пород и перемещение элементов значительно усиливается. При температурах ниже критической температуры воды вулканические пары конденсируются и в них растворяются вулканические HCl, SO₂, H₂S, а на глубине и CO₂. Образуются растворы взаимодействуют с горными породами и переводят в раствор металлы.

Об интенсивности перехода металлов в раствор свидетельствуют факты глубокого перерождения, в районах сольфатар и гидросольфатар, лав, в опалолиты, когда из них все элементы, за исключением кремния и титана, переводятся в раствор. Выше мы на этом вопросе остановились достаточно детально.

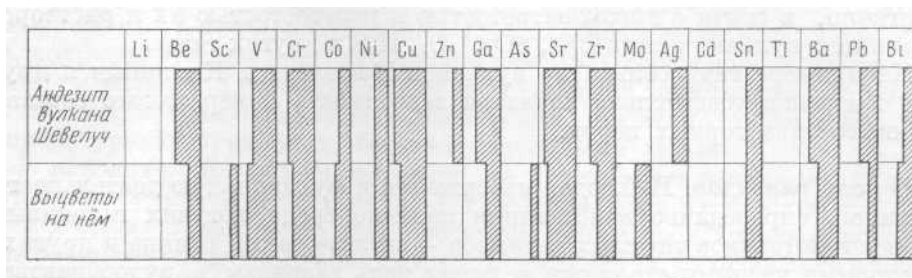
При уменьшении кислотности вод, наступающей при непрерывном взаимодействии растворов с породами, разбавлении растворов, выделении газов, изменении концентрации и температуры из них осаждаются гидрокислы алюминия и железа, карбонаты и сульфаты, захватывающие при осаждении ряд микроэлементов, что приводит к некоторой концентрации их.

На поверхности термальных площадок в результате увеличения концентрации поровых растворов, происходящей в результате потери растворителя (испарение) из них выкристаллизовываются выцветы сульфатов и реже хлоридов. Выцветы содержат значительные количества микроэлементов не меньше, чем в возгонах, осадившихся из высокотемпературных газов (фиг. 81, 82). В выцветах на сольфатарах Швелуча, в частности, установлены Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, As, Sr, Zr, Mo, Sn, Ba, Pb, Bi.

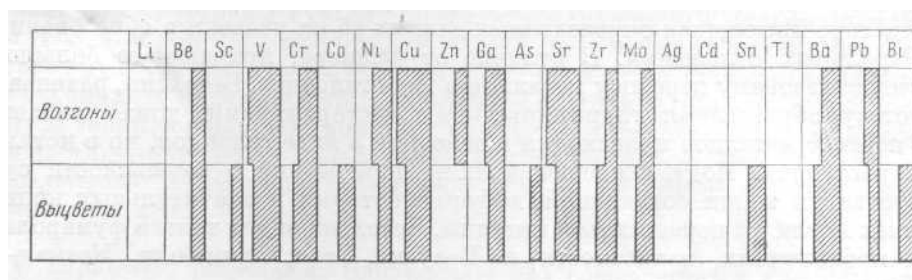
В Долине Десяти тысяч дымов при взаимодействии кислых паров и растворов с пемзой образовывались желтые корки сульфатов, хлоридов и фторидов породообразующих элементов, содержащих молибден (MoO₃ — 0,1 — 0,5%) в количестве, в 100 раз больше, чем было его в пемзе (Zies, 1929). В молибденовом осадке определены (%): Cu — 5, Pb — 10.

Be — 5, Tl — 5, Sb — 2, остальные 75% Mo. По мнению Цисса, металлы извлечены из пемзы растворами.

На примере сольфатар и гидросольфатар Камчатки мы доказали, что состав выцветов и осадков из вод, в частности микроэлементов в них, обусловлены породами, через которые проникали пары воды и сольфатарные газы.



Фиг. 81. Содержание микроэлементов в андезите вулкана Шевелуч и в выцветах на нём



Фиг. 82. Содержание микроэлементов в сульфатных возгонах и выцветах из андезита вулкана Шевелуч

В связи с этим стоит вопрос об источнике металлов в термальных водах. А. Г. Бетехтин (1953), рассматривая некоторые термальные источники в районах сравнительно недавней вулканической деятельности, по тем или иным признакам приписывает им ювенильное происхождение. Правда, Бетехтин признает, что такие минеральные источники по своему составу далеки от тех гидротермальных растворов, из которых отлагались руды и это отличие он видит в том, что значительную часть минеральных веществ они должны были отложить еще по пути следования до выхода из глубины на дневную поверхность, т. е. это «отработанные» остаточные растворы. Кроме того, в процессе взаимодействия с боковыми породами, в растворы должны были переходить и растворимые продукты химических реакций.

Мы не можем согласиться с тем, что современные термальные источники представляют собой ювенильные растворы, отделившиеся от магмы. Мы склонны считать, что на обычные условия формирования минеральных источников в молодых горноскладчатых областях за счет метеорных вод, в районах недавней и современной вулканической деятельности накладываются вулканические процессы, выражающиеся в высоком нагреве и растворении в них вулканических эксгаляций HCl, SO₂, CO₂, NH₃, As₂O₃, B₂O₃ и других легколетучих компонентов.

Как уже говорилось, судя по возгонам и конденсатам вулканических газов, газовый перенос металлов из лавы весьма ограничен. Мы склонны считать, что влияние активного вулканизма на формирование минераль-

ного состава вод, в первую очередь, сказывается на составе газов (свободных и растворенных) и анионов, за счет растворения вулканических газов. Обогащение же вод тяжелыми металлами, по нашему мнению, происходило в большей своей части за счет извлечения их из пород, в которых формировались и по которым циркулировали воды. В случае влияния активного вулканизма, взаимодействие вод с породами происходит весьма энергично, в связи с высоконагретостью и перегретостью их и растворением в них вулканических HCl , SO_2 , CO_2 , H_2S и других газов.

На примере гидросольфатар вулканов Кошелева и Кихшшыч и других мы выше убедительно показали зависимость минерального состава вод от состава горных пород.

О роли галоидов. Наблюдая извержения и фумарольную деятельность вулканов, справедливо констатируя наличие среди летучих галоидных газов и галогенидов тяжелых металлов — железа, меди, свинца и других, некоторыми учеными отводится ведущая роль галоидам в рудообразовании металлов. Сторонники газового переноса металлов считают, что галоидные соединения должны рассматриваться, как особенно важные для химизма магматических летучих, ввиду присущей им летучести и вследствие имеющихся определенных данных об их участии в образовании фумарольных отложений. В отличие от Феннера, придающего большое значение газовому переносу металлов в виде галоидов, Бетехтин, развивая гипотезу образования гидротермальных месторождений, тоже считает, что перенос металлов происходил в основном в виде галоидов, но в истинных растворах. Подтверждение своих предположений о возможности существования таких соединений, в форме которых в значительных количествах могли бы переноситься металлы, Бетехтин видит тоже в фумарольных проявлениях, в частности, на Везувии, Этне, Стромболи, Катмаи — в Долине десяти тысяч дымов.

Мы хотим обратить внимание на два момента. Из наблюдений над камчатскими вулканами следует, что перенос металлов осуществляется не только галоидными газами, но и сернистыми. С другой стороны, значение галоидных газов в количественном отношении, в сравнении с другими газами, значительно переоценено. Среди вулканических газов по количеству на первом месте стоят углекислые, потом сернистые и, наконец, галоидные газы. Галоидная фаза связана с наиболее активным и высокотемпературным состоянием магмы и по сравнению с углекислой и сернистой кратковременна. Длительный период между извержениями знаменуется выделением паров воды с углекислыми и сернистыми газами. Сольфатарная деятельность на вулканах, продолжающаяся столетиями и отражающая кристаллизацию лавы на некоторой глубине от поверхности, характеризуется в большинстве случаев углекислыми и сернистыми газами, причем количество последних столь велико, что на вулканах образуются промышленные месторождения серы, сменяющейся на глубине сульфидами.

Не отрицая роли галоидов в переносе металлов, мы согласны с замечанием Ф. В. Чухрова (1955), что для переноса рудообразующих элементов в виде хлоридов или фторидов потребовалось бы такое количество хлора или фтора, какое едва ли может содержаться даже в остаточном расплаве. Мы же дополнительно подчеркиваем значительное преобладание в вулканических газах углекислых и сернистых соединений над галоидными.

В связи с этим стоит вопрос об образовании сульфидов. Весьма ограниченная растворимость сульфидов вызвала необходимость выдвинуть гипотезу образования их за счет химических реакций с хлоридными соединениями металлов (Бетехтин, 1953). Подтверждение возможного образования сульфидов за счет хлоридов Бетехтин видит в фумарольной дея-

тельности вулканов. Действительно, такое образование сульфидов неоднократно описывалось в литературе по вулканам. По Дзамбонини (Zambonini, 1935), обнаруженный в шлаках на краю кратера Везувия после извержения 1906 г. темно-серый свинцовый блеск образовался, по его мнению, за счет воздействия H_2S на $PbCl_4$ по реакции: $PbCl_2 + H_2S = PbS + 2HCl$.

Канницарит, содержащий (в %) Pb — 66, Pb — 15,74, S — 17,7, обнаруженный в кратере Вулкано в 1890 г., образовался, по Дзамбонини, под воздействием при высоких температурах сероводорода на хлорид свинца и висмута. Однако, образование сульфидов таким путем, по нашему мнению, весьма ограничено и происходит, вероятно, только в высокотемпературных фумаролах, богатых галоидными газами.

В районах сольфатар (в частности, на вулкане Менделеева на острове Кунашир) сульфаты и элементарная сера сменяются на глубине сульфидами железа. Образование этих сульфидов могло происходить в результате реакций сульфидного иона с сульфатным железом, находящемся в породах в растворе. Сероводород сольфатар (в газе) или сульфидный ион (в растворе) в приповерхностной зоне окисляется в серную кислоту, которая разлагает лаву и переводит железо в раствор. При встрече нисходящих растворов, содержащих сульфат железа с восходящими с сульфидным ионом (H_2S или ион S^{2-}), происходит осаждение сульфида железа. На сольфатарах вулкана Менделеева действительно обеленные (лишенные железа) разложенные и перерожденные в каолиниты горные породы, резко сменяются зоной черных, обогащенных сульфидами железа (мельниковитом), пород. Образование на сольфатарах сульфидов могло происходить непосредственно по реакции воздействия H_2S на железо породы в присутствии паров воды.

О характере растворов. Наблюдения над современными термальными источниками, формирующимися в кратерах вулканов, не могли не оказать влияния на решение вопроса о характере растворов, отделяющихся из магмы. Боуен и Феннер, например, проводя аналогии с составом выделяющихся газов на вулканах, считали, что первоначальные растворы, покидающие магму на глубине, были кислыми. Совершенно естественно, что эксгальтации из лавы и образующиеся в резко окислительной обстановке термальные источники будут кислыми за счет окисления компонентов. Поэтому Бетехтин (1953), критикуя взгляды Феннса и Боуэна, подчеркивает, что нельзя приравнивать поверхностные условия к глубинным. Соглашаясь с этим, мы считаем, что кислые растворы могут образовываться и на глубине в восстановительной обстановке без доступа свободного кислорода. Это происходит при выделении магмой наравне с другими летучими и HCl . Щелочные растворы в этом случае образовались бы при отделении не HCl , а хлоридов щелочных металлов. Основываясь же на многочисленных анализах газов, конденсатов их и особенно кислых хлоридных (с сульфатом) вод в кратерах некоторых вулканов Курильских островов, например, в кальдере Головнина и на вулкане Эбеко (Иванов, 1957), можно думать, что из магмы улетучивался HCl и, следовательно, образовывались кислые с соляной кислотой воды. В процессе эволюции вод при взаимодействии их с породами они должны становиться щелочными, хлоридными, теряя все компоненты, кроме щелочных металлов, и такими выходить на поверхность у подножия вулканов. Если магма находится на том этапе, когда эксгальтирует сернистые и углекислые газы, то в глубинных условиях в восстановительной обстановке будут образовываться щелочные воды. Сульфатный ион, создающий воде резко кислую реакцию, на этом этапе неустойчив. Эволюция воды по мере продвижения ее

к поверхности в окислительную среду идет от щелочных к кислым за счет окисления сернистых газов до серной кислоты и снова к менее кислым, по мере взаимодействия кислых вод с породами.

Одним из доказательств щелочного характера растворов, отделяющихся из магмы, иногда считают обогащение современных термальных щелочных вод кремнекислотой. Здесь нельзя не сказать, что, судя по сведениям о термальных источниках Камчатки и Курильских островов, кремнекислотой, наравне со щелочной перегретой водой, обогащены и кислые сульфатные и сульфатно-хлоридные воды (табл. 102)

Таблица 102

Содержание кремнекислоты в водах термальных источников

Источник	Температура воды, °С	pH	Общая минерализация г/л	Содержание H_2SiO_3 , мг/л	Аналитик
Гейзер Великан, Долина гейзеров	99	8,7	2,02	382	С. С. Крапивина
Паужетский источник . . .	100	8,0	2,99	207	
Ручей Лечебный	100	2,63	1,9	429	Е. П. Рябичкина
Вулкан Менделеева					»
Вулкан Головнина (о. Кунашир)	90,3	1,31	5,4	415	»

В щелочных водах кремнекислота находится, вероятно, в диссоциированном (ионном) состоянии, а в кислых (кислые воды обычно опалисцируют) в коллоидном состоянии. Кремнекислота попадает в подземные воды при разложении горных пород термальными водами: при сернокислотном разложении большинство элементов из породы переходит в виде сульфатов. Кремний при этом освобождается и в виде кремнекислого золя переходит в воды.

О фиксации компонентов. Из наблюдений над поствулканическими процессами видим, что не все компоненты, присутствующие в газах и водных растворах, входят в минеральные новообразования, выпадающие на пути следования вод или при выходе их на поверхность. Многие соединения фиксируются временно, многие совсем не осаждаются из растворов, поскольку не соблюдаются условия, при которых это осаждение возможно. В случаях воздействия газовой фазы, по прекращении фумарольной и сольфатарной деятельности в местах их бывшей активности остаются только фториды Ca, Mg, Al в виде флюорита и других фторидов, сульфаты Ca в виде гипса, бассанита, ангидрита; алунит, сера, модификация кремнекислоты — тридимит, опал, продукты реакций с кислородом воздуха — гематит, тенорит и минералы преобразования горных пород — каолинит, галлуазит, гидроокислы железа и другие. Хлор и углекислый газ обычно не фиксируются в твердых вулканических продуктах — первый в поверхностных условиях входит в легкорастворимые соединения, с образованием временно существующих минералов, а второй при высоких температурах и атмосферном давлении не достаточно активный и не принимает участия в минералообразовании.

В случае термальных вод при появлении на поверхности, в результате изменения давления и температуры, происходит выделение газов, измене-

ние кислотности и концентрации, в результате чего осаждаются карбонаты, опал, сера, мышьяковистые соединения, гидроокислы железа и алюминия, сульфаты. Присутствующие в воде хлориды, в частности, щелочных металлов, осаждаются на время (выпоты) и вследствие их хорошей растворимости не сохраняются в продуктах поствулканической деятельности.

А. Г. Бетехтин (1953, стр. 200) предупреждает нас, что мы делаем ошибки в своих суждениях об отсутствии тех или иных компонентов в рудоносных растворах, опираясь на наблюдаемый минеральный состав рудных тел.

С другой стороны, скопления в пустотах и трещинках в лавах и туфах, образовавшихся заведомо на самой поверхности, некоторых минералов, в частности, цеолитов, карбонатов и других, частью геологов неправильно объясняются процессами, связанными непосредственно с остыванием самих лав.

В частности, уместно напомнить, что цеолиты и карбонаты в лавах и туфах образуются в настоящее время при действии на них термальных вод. Причем цеолиты появляются на некоторой глубине, где давление превышает атмосферное, в результате чего усиливается роль углекислоты. В Йеллоустонском парке на глубине 28 м, где температура 132°, образуется гейландит, а ниже, до глубины 62 м, где температура 155°, образуется анальцит.

Цеолиты в пустотах лав и туфов в большей своей части, по нашему мнению, не связаны с остыванием самих вулканических пород, а возникли впоследствии при воздействии на них термальных вод.

Некоторые рудные месторождения, приуроченные к вулканогенной толще, часто, не сингенетичны с ней. Вулканогенная толща могла быть только благоприятной средой для отложения рудных минералов из циркулирующих растворов, генетически с нею не связанных.

Термодинамические условия появления магмы на поверхности не благоприятствуют образованию крупных месторождений тяжелых металлов. Продвижение магмы к поверхности в условиях пониженного внешнего давления вызывает кипение ее и выделение в раннюю стадию растворенных в ней легколетучих компонентов.

В связи с этим и в результате быстрого остывания лавовых масс на поверхности прерываются процессы, могущие привести к образованию остаточных растворов и обогащению их легколетучими и рудными компонентами.

Однако мы четко представляем себе, что проявления вулканизма на поверхности являются только эпизодом в магматическом процессе и изолировать их явилось бы большой ошибкой. Магма, питающая извержения и не исчерпанная ими, находится в глубинных и гипабиссальных условиях, определяемых высоким внешним давлением. В тех условиях могут происходить процессы, приводящие к концентрации рудных металлов в остаточных растворах, миграция их и отложение в вулканогенных толщах вулканического аппарата. Вопросы связи глубинного и поверхностного вулканизма явятся вторым этапом нашей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует остановиться на вопросе о связях рудоуправлений с вулканогенными комплексами, который имеет определенное практическое значение. Можно выделить четыре типа таких связей:

1. Прямые генетические связи, когда источником метаморфизирующих и рудоносных растворов являются магматические массы, попавшие в результате извержения на поверхность Земли (лавовые и агломератовые накопления в виде куполов, лавовых потоков, толщи агломератов).

2. Парагенетические связи, когда источник лавы и рудоносных и метаморфизирующих растворов единый — магма (в канале вулкана, в межпластовых инъекциях в теле вулкана или в фундаменте его, периферический очаг типа малой интрузии), не исчерпанная извержением вулкана.

3. Косвенные связи, когда процесс вулканизма или магма на некоторой глубине, являясь источником тепла, активизирует внешнюю среду — горные породы, насыщенные метеорными водами.

4. Случайные связи, когда вулканогенная толща является благоприятной средой (пористые лавы и агломераты) для циркуляции рудоносных и метаморфизирующих растворов, генетически не связанные с данным циклом вулканизма (растворы более поздние, чем вулканогенная толща). Остановимся на первых двух.

ПРЯМЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

Все наблюдения за современным вулканизмом говорят о том, что формирование на поверхности вулканогенных толщ (лав и агломератов) не ведет к образованию значительных рудных концентраций. Условия формирования вулканогенных толщ таковы, что не благоприятствуют образованию рудных месторождений.

В результате быстрого подъема магмы на поверхность Земли во время пароксизма вулкана происходит совмещение высоких температур магмы с низкой температурой воздуха и атмосферным давлением. Легколетучие компоненты, растворенные в магме в этих условиях свободно выделяются из нее в атмосферу, потом попадают в водоемы. Лава быстро остывает и тем самым прекращаются процессы, которые могут привести к концентрации остаточных растворов, обогащенных летучими и рудными компонентами. В процессе дистилляции хлор, фтор, сера, углерод легче покидают магму в соединениях с водородом (H_2S , HCl , HF) и с кислородом (CO , CO_2 , SO_2), нежели с металлами, соединения которых имеют более высокие температуры кипения. Поэтому, как правило, газовый перенос тяжелых металлов, хотя и осуществляется, но в незначительных размерах и к промышленным концентрациям не приводит. С моментом формирования и остывания на поверхности земли куполов, потоков, агломера-

тов связан газовый фторметасоматоз с образованием фторидов, осаждение летучих соединений, таких как нашатырь, сера, борные минералы (сассолин и др.). Среди fumarольных минералов в малых количествах определены хлориды и сульфаты свинца, меди и других металлов (вследствие хорошей растворимости в воде они быстро исчезают), еще более редки сульфиды железа, ртути, свинца, цинка и других металлов, и окислы железа, меди.

Извержения вулканов, как правило, приводят к рассеянию элементов в атмосфере и водах.

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

Интенсивные поствулканические процессы, сопровождающиеся площадным перерождением вулканогенных пород, сходным с околорудными изменениями, приводят часто к концентрациям серы и сульфидов металлов, имеющих иногда промышленное значение. В частности современные гидротермы, обогащенные некоторыми рудными компонентами, связаны обычно с процессами, происходящими в корнях вулканов.

Здесь необходимо отметить, что большинство вулканов находятся в стадии извержения длительное геологическое время. Через главный канал вулкана магма из магматического очага поступает на поверхность миллионы лет. Имеется много примеров, когда вулкан зародившись в конце третичного времени, действует через основной канал до настоящего времени. Все разнообразие пород, наблюдаемое сейчас, обязано дифференциации (кристаллизационно-гравитационной, диффузионной и др.), происходящей в периоды покоя в канале вулкана или в периферическом очаге. Дифференциацией в канале вулкана объясняется смена лав от более кислых к основным по мере развития извержения и поступления на поверхность все новых и новых порций лавы из более глубоких частей канала, что удалось наблюдать при извержении Ключевского вулкана (Набоко, 1947; Пийп, 1955).

На протяжении длительного существования вулканического канала или периферического очага эволюция магмы в результате кристаллизационной дифференциации идет с изменением химического состава от основного к кислому, за счет обогащения последних дифференциатов легкоплавкими силикатами (а также летучими и рудными компонентами). На примере ряда вулканов — Хангара, Мутновского, Шевелуча видно, как в заключительную стадию сложного базальтового или андезитово-базальтового вулкана происходят экструзии андезитов, дацитов и липаритов. Наиболее интенсивные и продолжительные поствулканические процессы и концентрации элементов обычно связаны с последними кислыми дифференциатами.

Магмы во все время жизни вулкана содержат одни и те же летучие компоненты (Hr, Cl, F, S, C, B, As и другие), но в отдельные периоды в различных количественных соотношениях, обусловленных стадией эволюции магмы. Однако по всем данным наблюдений абсолютные количества интересующих нас элементов в порядке убывания таковы — углерод, сера, хлор, фтор. Играет безусловно огромную роль и водород, количественно, возможно, не уступающий перечисленным выше элементам.

В длительную стадию кристаллизации и остывания магмы и лавы среди летучих преобладают пары воды, в порядке убывания за ними следуют углекислые и сернистые газы.

Галоидные газы (HCl, HF), по содержанию уступающие в магме углекислым и сернистым и имеющие наибольшую летучесть, характерны для первой, непродолжительной высокотемпературной стадии остывания магмы и лавы.

Наиболее сильный поствулканический метаморфизм вулканогенных пород и миграция элементов происходят при температурах, ниже критической для воды, и характеризуются существованием воды в жидкой фазе.

Современные метаморфизирующие растворы не представляют собой магматические отщепления чистой линии, что следует из примеров изучения современных гидротерм, они возникают в результате конденсации и растворения отделяющихся от остывающих и кристаллизирующихся магматических масс вулканических газов, представляющих собой смеси HCl , HF , H_2S , SO_2 , CO_2 , NH_3 , B , As и др. в метеорных водах. Их формирование идет путем обмена основаниями между образовавшимися активными растворами и компонентами горных пород, в частности, вулканогенных, с которыми они контактируют.

В зависимости от состава и кислотности растворов, обусловленных различной концентрацией и составом вулканических газов, а также глубиной, на которой происходили конденсация и дальнейшее растворение их в метеорных водах, находится активность растворов и характер поствулканического метаморфизма горных пород.

В случае высокой концентрации кислых составляющих в эксгаляциях и образования кислых термальных растворов (с pH меньше 3) происходит интенсивное выщелачивание из пород всех петрогенных и рудных компонентов за исключением кремния и титана. Породы перерождаются в опалолит, переходящий при раскristаллизации в кварцит, а раствор обогащается при этом щелочными и щелочноземельными металлами, алюминием, железом и рудными компонентами. По мере продвижения фронта растворов и изменения их кислотности за счет продолжающегося взаимодействия с породами или разбавления метеорными водами, часть растворенных компонентов осаждается в трещинах и порах ранее выщелоченных пород (кислотнощелочной метасоматоз). Кислые растворы на глубине в восстановительной обстановке образуются лишь в случае присутствия в эксгаляциях HCl и HF . В случае преобладания в эксгаляциях сернистых газообразных соединений (H_2S) и углекислого газа образуются слабокислые или нейтральные растворы с карбонатным ионом.

В приповерхностных и поверхностных условиях в окислительной обстановке кислые растворы образуются не только в случае присутствия в эксгаляциях HCl и HF , но и при их малой роли или в отсутствии, за счет окисления сероводорода постоянного в вулканических газах, до серной кислоты. При образовании слабокислых растворов (сернокислых в поверхностных условиях и углекислых в глубинных) происходит аргиллизация пород. Аргиллизация пород заключается в выщелачивании из них натрия, калия, кальция и магния и обогащения перерожденных пород за счет этого процесса алюминием и железом. При слабокислотном выщелачивании образуется каолинит, при слабощелочном — монмориллонит, байделлит.

В районах современных гидротерм наблюдается вертикальная зональность поствулканического метаморфизма. Верхняя зона опалолитизации или каолинизации сменяется с глубиной зоной монтмориллонитизации, цеолитизации и кальцитизации.

Поствулканические растворы, возникающие за счет растворения вулканических эксгаляций одинакового состава (преобладают H_2S и CO_2) в различных глубинных горизонтах производят различное изменение пород. В глубинных, бескислородных условиях ведущую роль играет вулканический углекислый газ (образование углекислых растворов), в приповерхностных кислородных условиях — сероводород (образуются сернокислые растворы за счет окисления сероводорода).

Извлеченные при кислотном выщелачивании пород железо и другие металлы осаждаются сероводородом поднимающихся эманации из слабо концентрированных растворов в виде сульфидов. Зоны, обогащенные сульфидами железа с малой примесью сульфидов других металлов, вскрыты выработками на современных сольфатарных полях вулкана Менделеева (остров Кунашир, Курильские острова).

Наиболее длительно и интенсивно протекающие поствулканические процессы с образованием активных гидротерм и инфильтрационных растворов бывают связаны с последними кислыми обогащенными щелочами дифференциатами (андезитовыми, дацитовыми) сложных вулканов, экструзии которых чаще всего следуют после длительного периода покоя и связаны с послекальдерным периодом (вулканы Менделеева и Головнина на острове Кунашир, Швелуч, Мутновский, Узон и другие вулканы на Камчатке). Длительный период покоя вулкана способствует отщеплению легкоплавкой фазы (кислые, обогащенные щелочами дифференциаты) с легколетучими и рудными компонентами.

Таким образом, источниками ионов в поствулканических растворах, связанных с корнями вулканов, являются магма (Cl^{-} , F^{-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , V , As , а также ряд рудных элементов, особенно Hg , Sb , Pb , Sn)⁴ и вмещающие горные породы (петрогенные элементы, преимущественно Si , Al , Fe , Ca , Mg , Na , K , и рудные Mo , Cu , Pb и др.), источником тепла — вулканические газы, источником воды — вулканические пары воды и метеорные воды глубокой циркуляции.

Лабораторные опыты моделирования сольфатарного процесса воздействия термальных растворов (соляно- и сернокислых), имеющих различный pH, на камчатские современные лавы, воспроизведенные автором совместно с В. Г. Сильниченко, подтвердили выявленные на современных активных вулканах закономерности метаморфизма гидротерм и пород, дали возможность уловить геохимические этапы этого процесса и накопление в растворах Mo , Cu , Zn при выщелачивании вулканических пород. Эти компоненты, в частности, как раз характерны для термальных источников Камчатки. Эффект выщелачивания рудных элементов из вулканогенных пород должен быть особенно значительным, поскольку эти элементы в основном концентрируются в вулканическом стекле, которое вообще легче выщелачивается по сравнению с минералами.

Обычно геологи для объяснения генезиса рудных месторождений привлекают современный вулканизм только в части выноса металлов из магмы. Не отрицая значения магматических эманации в выносе металлов из магмы, мы одновременно подчеркиваем тот факт, что наблюдения в районах активного вулканизма дают не меньше оснований говорить и о роли активного вулканизма в вовлечении внешней среды (горных пород, насыщенных метеорными водами) в геохимический процесс, вследствие которого появляется высоконагретые весьма активные растворы, получающие основную минерализацию (металлы) за счет выщелачивания и обменных реакций с породами. Наличие сероводородного иона в вулканических эксгаляциях обуславливает осаждение из слабоконцентрированных растворов сульфидов железа и других металлов.

Периоды пароксизмов вулканов ведут к рассеянию летучих и микроэлементов, а длительно протекающий поствулканический процесс, обусловленный корнями вулкана, ведет к широкому региональному метаморфизму вулканогенных пород (и пород фундамента), сходному с околорудным, а также концентрациям некоторых элементов и, в первую очередь, серы, мышьяка, бора, ртути, сурьмы и ряда рудных элементов.



ЛИТЕРАТУРА

- Башарина Л. А. Исследование газообразных продуктов вулканов Ключевского и Швелуча. «Бюлл. Вулканол. станции», № 11, 1949.
- Башарина Л. А. Исследование газообразных продуктов вулканов Ключевского и Швелуча в 1946—1947 гг. «Бюлл. Вулканол. станции», № 18, 1953₁.
- Башарина Л. А. Наблюдения за состоянием фумарол побочных кратеров вулкана Ключевского и Швелуча в 1948—1949 гг. «Бюлл. Вулканол. станции», № 19, 1953₂.
- Башарина Л. А. Фумаролы вулкана Швелуч в сентябре — декабре 1954 г. «Бюлл. Вулканол. станции», № 24, 1956.
- Белоусов В. В. Очерки геохимии природных газов. АНТИ, 1937.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолитдат, 1950.
- Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. В кн. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1953.
- Боровик С. А. и Володавец В. И. О возгонах Туйлы и Билюкая сбора 1936 г. «Бюлл. Вулканол. станции», № 4, 1938.
- Боровик С. А. и Набоко С. И. О распределении элементов, содержащихся в возгонах. «Бюлл. Вулканол. станции», № 9, 1941.
- Былинкина А. А., Горшков Г. С. и Огородов Н. В. Восхождение на Ключевской вулкан 29 июля 1951 г. «Бюлл. Вулканол. станции», № 20, 1954.
- Былинкина А. А., Горшков Г. С. Состояние вулканов Ключевской группы во второй половине 1949 г. «Бюлл. Вулканол. станции», № 20, 1954.
- Былинкина А. А. и Горшков Г. С. Состояние Ключевского вулкана в январе — апреле 1950 г. «Бюлл. Вулканол. станции», № 21, 1954.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры т. 1, вып. 1. Научн. хим. техн. изд. Пг. 1923.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры т. 1. вып. 2. Научн. хим.-техн. изд-во Л., 1927.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод, ч. 1, в. 1. Госхимтехиздат, Л., 1933.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод, ч. 1, в. 2. Химтеорет. Л., 1934.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод, ч. 1, в. 3. Химтеорет. Л., 1936.
- Вертушков Г. Н. Пиккерингит и ферропиккерингит — минералы колчеданных пожаров Урала. «Докл. АН СССР», т. XXX, № 4, 1941.
- Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. «Тр. Лабор. гидрогеол. проблем», 1, 1948.
- Власов Г. М. Вулканические серные месторождения Японии. «Тр. Лабор. вулканол. и Камчатск. вулканол. станции», вып. 6, 1949.
- Влодавец В. И. Посещение вершины Ключевского вулкана 28 августа 1936 г. «Бюлл. Вулканол. станции», № 1, 1937.
- Влодавец В. И. Химический облик изверженных пород Камчатки. «Бюлл. Вулканол. станции», № 5, 1939.
- Влодавец В. И. Ключевская группа вулканов. «Тр. Камчатск. Вулканол. станции», вып. 1, 1940.
- Влодавец В. И. Вулканы Карымской группы. «Тр. Камчатской Вулканол. станции», вып. 3, 1947.
- Гинзберг А. С. Вода в магме. Уч. зап. Лен. Гос. пед. института, 54, 1947.
- Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.

- Гольдшмидт В. М. О метасоматических процессах в силикатных породах В сб.: «Основные идеи геохимии», вып. 1, Госхимтехиздат, 1933.
- Гонсовская Г. А. Термы юга Камчатки. Рукопись. Фонды МГРИ, Рукопись. 1953.
- Горшков Г. С. Состояние вулканов Ключевой группы. «Бюлл. вулканол. станции», № 19, 1953.
- Горшков Г. С. Деятельность вулканологической станции в 1949 г. «Бюлл. вулканол. станции», № 19, 1953.
- Горшков Г. С., Былинкина А. А. Наблюдения над извержением вулкана Швелуч в 1948—1950 гг. «Бюлл. вулканол. станции», № 20, 1954.
- Грейдон Л. Природа рудообразующего флюида. Госгеолиздат. М.—Л., 1946.
- Дитерихс Ф. М., Кулаков В. С. и Святловский А. Е. Паразитические кратеры Ключевского вулкана в 1932 г. «Тр. Камчатской вулканол. станции», вып. 2, 1948.
- Дейнес О. Происхождение вулканических отложений серы. Глава Геол. Упр. Центр. геол. библиотека. Переводы по геологии и полезн. ископ. № 105, Л., 1938.
- Дуров С. А. Физико-химические основы пенистого переброса котловой воды. Изд-во АН СССР, 1948.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С. и др. Система минералогии. Т. П, Изд-во иностр. лит.-ры. 1953.
- Заварицкий А. Н. Некоторые вулканические породы окрестностей Ключевой сопки на Камчатке. Зап. Росс. Мин. общ., ч. 60, вып. 2, 1931.
- Заварицкий А. Н. Месторождения вулканических газов на Камчатке. В кн.: «За природные газы», Л., 1932.
- Заварицкий А. Н. Северная группа вулканов Камчатки. СОПС АН СССР, сер. камчатская, вып. 18, 1935.
- Заварицкий А. Н. Вулкан Авача на Камчатке и его состояние летом 1931 г. «Тр. ЦНИГРИ», вып. 35, 1935.
- Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию. Изд-во АН СССР, 1944.
- Иванов В. В. О происхождении камчатских термальных вод. Вопросы изучения курортных ресурсов СССР. Медгиз, М., 1955.
- Иванов В. В. Гидротермы зон активного вулканизма. «Тр. Лабор. вулканол.», вып. 12, 1956.
- Иванов В. В. Современная гидротермальная деятельность вулкана Эбеко на острове Парамушир. Геохимия, № 1, 1957.
- Иванов И. З. Газы и температура фумарол Киргурич, Туйла и Биокось. «Бюлл. Вулканол. станции», № 3, 1938.
- Иванов И. З. Исследование газообразных продуктов побочных вулканов Ключевой сопки и Швелуч. «Бюлл. Вулканол. станции», № 4, 1938.
- Иванов И. З. Газы и возгонки Билюкая и Туйлы — побочных кратеров Ключевского вулкана. «Бюлл. Вулканол. станции», № 8, 1940.
- Иванов И. З. Газы и возгоны побочных вулканов Ключевой сопки. «Бюлл. Вулканол. станции», № 9, 1941.
- Кваша Л. Г. Исследование образцов возгонов с лавового потока и кратеров прорыва Юбилейного Ключевского вулкана. «Тр. Лабор. вулканологии», вып. 8, 1954.
- Кеннеди Д. Равновесие между летучими и окислами железа в изверженных породах. В сб.: «Вопросы физики — химии в минералогии и петрографии», Изд. иностр. литер. М., 1950.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. В сб.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Красковский С. А. О промышленном использовании природного вулканического пара и тепла. «Изв. Всес. геогр. об-ва», 40, вып. 4, 1948.
- Кулаков В. С. Паразитные кратеры, возникшие в 1932 г. у подножия Ключевского вулкана на Камчатке. Зап. Лен. Горного ин-та, вып. 8, 1934.
- Кулаков В. С. В кратере Ключевского вулкана. «Камчатская Правда», 1935, № 185.
- Лебедев П. И. Алунизация лав Алагеза. (Армения). Докл. АН СССР, 1928.
- Лебедев П. И. Задачи экспериментальных исследований в области вулканологии. Тр. Геолог. ассоц. АН СССР, вып. 3, 1935.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Краткая записка о задачах вулканологической экспедиции на Камчатку. «Бюлл. Тихоок. ком.», АН СССР, № 2, 1929.
- Меняйлов А. А. Извержение Ключевского вулкана и деятельность некоторых камчатских вулканов в 1937 г. «Бюлл. Вулканол. станции», вып. 4, 1938.
- Меняйлов А. А. Динамика и механизм извержения Ключевского вулкана в 1937—1938 гг. «Тр. Лабор. вулканол. и Камчатск. станции», вып. 4, 1947.

- Меняйло В. А. Вулкан Швелуч, его строение, состав и извержения. «Тр. Лабор. вулканол.», вып. 9, 1955.
- Набоко С. И. Газы и температура фумарол Туилов в 1938 г. «Бюлл. вулканол. станции», № 7, 1939.
- Набоко С. И. О новом фтористом минерале, встречающемся в сублиматах Ключевского вулкана. Докл. АН СССР, XXXIII, № 2, 1941.
- Набоко С. И. Об исследовании сублиматов Ключевского вулкана в 1938 г. «Изв. АН СССР», сер. геол., № 1, 1945.
- Набоко С. И. Извержение Билукая побочного кратера Ключевского вулкана в 1938 г. «Тр. Лабор. вулканол. и камчатск. станции», вып. 5, 1947.
- Набоко С. И. Новый побочный кратер Ключевского вулкана, прорвавшийся в октябре 1946 г. «Бюлл. вулканол. станции», № 16, 1949.
- Набоко С. И. Возгоны вулкана Швелуч. «Бюлл. Вулканол. станции», № 18, 1953.
- Набоко С. И. Гейзеры Камчатки. «Тр. Лабор. вулканол.», вып. 8, 1954.
- Наковник Н. И. Вторичные кварциты, их минеральные фации и практическое значение. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1947.
- Николаев В. А. К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса. В сб.: «Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях», Изд-во АН СССР, 1953.
- Никогосян Х. С. Некоторые данные по изучению газовой составляющей горных пород. Труды 3-го совещания по эксп. минер. и петр., Изд-во АН СССР, 1940.
- Новограбленов П. Г. Извержение паразитного кратера Ключевского вулкана. Изв. Гос. русск. геогр. общ-ва, вып. 1, 1933.
- Овчинников А. М. О новой классификации источников. «Бюлл. МОИП», отд. геол. XXV (6), 1950.
- Озеров К. Н. О роли вмещающих пород в локализации магнетитовых месторождений полезных ископаемых пневматолито-гидротерм. происхождения. «Вести, ленингр. гос. ун-та», № 5, 1949.
- Островский И. А. Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода. «Тр. ИГЕМ», 1956, вып. 1.
- Иип Б. И. Термальные ключи Камчатки. Изд-во АН СССР, 1937.
- Иип Б. И. Извержение вулканов Камчатки в 1944—1945 гг. «Изв. АН СССР», сер. геол., № 6, 1946.
- Иип Б. И. Состояние действующих вулканов Северной Камчатки с мая 1950 по октябрь 1951 г. Состояние действующих вулканов Северной Камчатки с ноября 1951 по октябрь 1952 г. «Бюлл. Вулканол. станции АН СССР», № 21, 1954.
- Иип Б. И. Образование нового побочного кратера Белянкина. «Бюлл. Вулканол. станции», № 22, 1954.
- Иип Б. И. Ключевская сопка и ее извержения в 1944—1945 гг. и в прошлом. Тр. Лабор. вулканологии, вып. 11, 1956.
- Попков В. Ф. О деятельности Билукая в 1938—1939 гг. Бюлл. Вулканол. станции, № 12, 1946.
- Попков В. Ф. Лавы у желтого ледника на Зиминой сопке. Тр. Камчатской вулканол. станции, вып. 2, 1948.
- Семенов Г. К. Восхождение на Ключевскую сопку в 1931 г. Изв. Гос. русск. геогр. общ. 65, вып. 1, 1933.
- Селиванов Л. С. О происхождении хлора и брома в соляной массе океана. «Бюлл. Вулканол. станции», № 11, 1947.
- Сыромятников Ф. В. К вопросу о газовом переносе кремнекислоты. Тр. геол. ассоц. Акад. наук СССР, 1935, вып. 3.
- Табак Н. Д. Исследование окиси углерода в газах вулкана Швелуч в 1946—1947 гг. с помощью термоиндикаторов. Бюлл. ВЦИК.
- Троцкий А. Н. О химической природе продуктов возгона паразитических кратеров Ключевского вулкана. «Изв. Гос. русск. геогр. общ-ва», 69, в. 3, 1937.
- Троицкий А. Н. О поведении кратера Ключевского вулкана в 1935 г. «Изв. Гос. русск. геогр. общ-ва», 1937, вып. 6.
- Устинова Т. И. Верхне-Семячинские горячие источники. «Изв. Всесоюз. геогр. общ-ва», 1947, 79, вып. 4.
- Устинова Т. И., Крапивина С. С. Условия выхода и химизм заповедных ключей на Камчатке. «Тр. Лабор. гидрогеол. проблем», X, 1951.
- Хитаров Н. И. Паровая и газовая фаза системы кремнезем—вода. «Сов. геол.», № 2, 1944.
- Хитаров Н. И., Иванов А. А. Экспериментальные данные по характеристике водных растворов в области критических температур. «Тр. XVIII Межд. геол. конгр.», 1937.

- Jagg a r T. Magmatic gases. Amer. Journ. Sci., 238, No 5, 1940.
- Jagger T. A. Protection of harbors from lava flow.— Amer. Journ. sci., 243A. 1945.
- J on s ton-La vis H. J. Another new vesuvian mineral.— Nature, 74, No 191, 1906.
- J on s ton-La vis H. J. a. Sp en c e r J. J. On cheorrinauganokallite, a new vesuvian mineral. With notes on some of the associated minerals. Min. Mag. 15, No 68. London? 1908.
- K a t o T. Y a m a g o t i T., Ogawa U., Yosido I. The sulfur deposits of the Ionago — Ogusi type.—Japan Journ. geol. 17, 1940.
- Lacroix A. Sur quelques-unes des fumerolles de la recente eruption du Vesuve et en particulier sur les mineraux arseniferes et plombiferes.— Compt. rendus, 143, 1901.
- Lacroix A. Le sulfate de soude des fumerolles secondaires a haute temperature de la Montagne Pelle.— Bull. Soc. franc. de min. 23, 1905.
- Lacroix A. Les cristaux de sylvite des blocs, rejetes par la recente eruption du Vesuve.— Compt. rend. 14, 1906.
- Lacroix A. Les mineraux des fumerolles de l'eruption du Vesuve en avril 1906.— Bull. soc. franc. miner. 1907.
- Mackenzie G. Travels in Iceland.—Edinburgh, 1812.
- Maxwell. Lavas and soils of the Hawaiian Islands. Honolulu, 1898.
- Niggli P. Das Magma und seine Produkte, unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der leichtflüchtigen Bestandteile. T. 1, Leipzig, 1937.
- Onorato E. Il giacimento di solfo di Monte Solfaroso presso Scrofano in provincia di Roma.— Atti Rs. Ace. Lincei 8, 1928.
- Payne G. H., Mau K. T. A study of chemical alteration of basalt in the Kilauea region of Hawaii.— Journ. of geology, 54, 1946.
- Racotia. Alcune osservazioni fatte nell'isola di Vulcano.— Boll. Soc. geol. ital., 44, 2, 1925.
- Sapper K. Ein japanischer Vulkan als Grossforderer Schwefel. Petermann's geogr. Mitt. 86, 1940.
- Shiple J. W. Einige chemische Beobachtungen an den vulkanischen Exhalationen und überziegen in dem Tal der zehntausend Schornsteine Katmai. Alaska. Amer. Journ. of Sc, 4, 50, 1920.
- Slavik F. Vesuvischer Salmiak von 1906. Abhand. d. Bohm. Ak. p. 5.
- Sonder R. A. Zur Theorie der eruptiven vulkanischen Vorgänge Geol. Rdsch., 28, 1937.
- Sommerfeldt E. Über den Ursprung des Ammoniaks der Laven.— Monatsch. d. deutschen geol. Ges. 59, 1907.
- Starobi F. S. Zamboninite — una nuovo specias minerale.— Boll. Soc. geol. ital. 48 1929.
- Stoklasa J. Über die Menge und den Ursprung des Ammoniaks in den Produkten der Vesuveruption im April 1906.— Ber. d. deutschen chem. Ges. No 13, 1906.
- Washington H. S. a. Merwin N. C. Aphthitalite from Kilauea.— Amer. Min., 6, 1921.
- Watanabe T. Eruptions of mountain sulphur from the Sirotake — Josan volcano Hokkaido, Japan.—Japan Journ. geol. 17, 1941.
- Wilson S. H. The chemical investigation of the hot springs of the New Zealand thermal region. In. Proceed of the Seventh Pacific science congress. 2, Wellington, 1953.
- Wolff F. Der Vulkanismus, I. Stuttgart, 1914.
- Zambonini F. Mineralogia vesuviana. II ed. Napoli, 1935.
- Zambonini F., Garobbi G. Ricerche chimiche sulle incrustazioni gialle della lava vesuviana del 1631.— Atti R. Ace. Sb. fisico-matem. Napoli, 1926.
- Ziess E. G. The Valley of Ten Thousand smokes. Paper from geophys. Lavo Carnegie Inst. of Washington, No 693, 1929.

ПРИЛОЖЕНИЯ



Приложение I

Данные спектрального анализа лав Ключевского вулкана

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	О. сл.
Co	—	—	—	—	—	Сл.	Н. сл.	Сл.	Н. сл.	Н. сл.
Ni	Сл.	Ср.	Сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
Zr	—	—	—	—	Сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Н. сл.
Mo	—	—	—	—	—	—	—	Н. сл.	—	—
Ga	Ср.	Сл.	Сл.	Сл.	Н. сл.	Н. сл.	Н. сл.	Н. сл.	Сл.	Н. сл.
Cr	Слн.	Слн.	Слн.	Слн.	Сл.	Сл.	Ср.	Сл.	Ср.	Сл.
V	Слн.	Слн.	Слн.	Слн.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
Ba	Сл.	—	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	О. сл.
Sr	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	В. ср.	Сл.	О. сл.	Сл.	О. сл.	Сл.

1,2 — Билокай

3 — Тиранус

4 — Козей

5 — Кратер Заварицкого (обр. 711)

6 — Апахончич (обр. 53)

1,2,3,4, — С. И. Набоко, 1941

5,6,7,8,9,10 — Н. Н. Шаврова, 1954.

7 — Ключевской вулкан

8 — » (обр. 57)

9 — » (обр. 158)

10 — » песок (обр. 401)

Приложение II

Данные спектрального анализа возгонов (прорыв 1932 г.)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
В	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Be	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Pb	—	—	—	—	Ср.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	Ср.
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	Сл.	—	Сл.	Сл.	О. слн	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	—	—	Сл.	Сл.	—	+	Сл.	Сл.
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Cd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Ni	Сл.	—	О. сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	О. сл.	—	—	—	—	—	—	Ср.	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	Сл.	—	—	—	Сл.
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Ga	—	—	Сл.	О. сл.	Ср.	—	—	Сл.	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	Сл.	—
Cr	Сл.	Сл.	О. сл.	Ср.	Ср.	—	—	Сл.	Сл.	Ср.	—	—	—	—	—	+	Ср.	Ср.
V	—	Сл.	Ср.	О. сл.	Слн.	Сл.	—	Ср.	Сл.	Ср.	О. сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	Ср.	Сл.
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—

Места взятия проб возгонов

1—14 Туйла. Сбор В. И. Влодавца в 1935 г.

16— Киргурич. Сбор В. С. Кулакова в 1934 г.

26 — Туйла. Сбор В. С. Кулакова в 1934 г.

Данные спектрального анализа возгонов (прорыв 1938 г.)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Be	—	—	—	—	О.сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	Сл.	Сл.	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	О. сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	О. сл.	Сл.	Сл.	Ср.	Сл.	Сл.	Ср.	—	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	Ср.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	О.сл.	О.сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	О.сл.	—	—	Сл.	Ср.	О. сл.	Ср.	—	Ср.	О.сл.	—	Сл.
Ni	Сл.	О.сл.	Сл.	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	Сл.	Ср.	Сл.	Ср.	—	Ср.	О.сл.	—	Сл.
Zr	Сл.	—	О.сл.	О.сл.	Сл.	—	—	—	Сл.	—	—	Сл.	—	О. сл.	Сл.	—	—	Сл.	—	—
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—
Bi	—	—	—	—	—	—	О. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	О.сл.
Ga	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	О.сл.	—	Сл.	О. сл.	О.сл.	О.сл.	—	Сл.	О.сл.	—	—
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.
Cg	Сл.	Сл.	Слн.	Сл.	Ср.	Сл.	—	—	Сл.	—	—	Сл.	Сл.	Ср.	О.сл.	—	Сл.	Сл.	—	Сл.
V	Слн.	Ср.	Слн.	Слн.	Слн.	О. сл.	—	—	Слн.	Ср.	Сл.	Сл.	Сл.	Слн.	Слн.	—	Слн.	Слн.	—	Сл.
Ba	Сл.	Сл.	О.сл.	Сл.	Ср.	Ср.	—	—	О.сл.	—	Сл.	—	—	Сл.	—	—	Сл.	О.сл.	—	Слн.
Sr	Сл.	Сл.	Слн.	Сл.	Ср.	Ср.	—	—	Сл.	—	Сл.	—	—	Сл.	—	—	Сл.	О.сл.	Слн.	Слн.

1 — Билукай. Фумарола напервой порции лавы, в 50 м от лавового шерла. Бурый порошковатый возгон, с состоит из нашатыря.

2 — Билукай. Фумарола на первой порции магмы, в 150 м от лавового шерла. Оранжевый порошковатый возгон из нашатыря, сильвина и галита.

3 — Билукай. Фумарола на первой порции лавы, в 300 м от лавового шерла.

4 — Обр. 834. Билукай. Фумарола на первой порции лавы, в 100 м от лавового шерла. Фториды.

5 — Обр. 841. Билукай. Вторая порция лавы, излившаяся в 500 м от лавового шерла-Фториды.

6 — Обр. 852. Билукай. Вторая порция, в 3500 м от лавового шерла. Фториды.

7 — Обр. 20. Билукай. Вторая порция лавы, излившаяся в 400 м от лавового шерла. Светло-белый нашатырь.

8 — 9 — 10 Фурмаролы на третьей порции лавы. Нашатырь.

11 — Тиранус. На дне кратера. Галит сильвин.

12 — Первая воронка взрыва. На дне кратера. Сульфаты Al, Mg.

13 — Первая воронка. Обр. аналогичный 12.

14 — Сера.

15 — Вторая воронка на дне. Фтористый возгон.

16 — Козей. Сера.

17 — Козей. Квасцы.

18 — Козей. Сульфаты.

19 — Билукай. Гипс.

20 — Билукай. Фториды.

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Be	—	Н.сл.	Н.сл.	Н.сл.	Н.сл.	—	—	—	О.сл.	Н.сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Н.сл.	—	—
As	—	—	—	—	—	Н.сл.	—	Н.сл.	Сл.	—	Н.сл.	—	—	—	Сл.	—	—	Сл.	—	Сл.	Сл.	Сл.
Te	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	Сл.	О.сл.	Сл.	Н.сл.	Сл.	—	Сл.	—	О.сл.	Н.сл.	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	О.сл.	Сл.	Н.сл.
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—
Cu	Слн.	Сл.	Сл.	О.сл.	О.сл.	Сл.	Сл.	О.сл.	Ср.	Сл.	О.слн.	—	О.сл.	Н.сл.	—	Н.сл.	Ср.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Ср.
Ag	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	Н.сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	Сл.	Сл.
Cd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	Н.сл.
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	О.сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.
Ni	—	Н.сл.	Сл.	—	—	—	Сл.	Н.сл.	Сл.	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	Сл.
Zr	—	—	Н.сл.	Н.сл.	—	—	—	—	—	Н.сл.	О.сл.	Н.сл.	—	Сл.	—	—	—	—	Н.сл.	—	—	—
Mo	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	Н.сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	О.сл.	Сл.
Bi	—	О.сл.	О.сл.	Н.сл.	Н.сл.	Н.сл.	—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Н.сл.	Н.сл.
Ga	—	—	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	Сл.	Н.сл.	О.сл.	—	—	—	—	—	—	—	Н.сл.	О.сл.	О.сл.	—
Tl	Сл.	О.сл.	Сл.	Сл.	О.сл.	—	О.сл.	—	Сл.	О.сл.	Сл.	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	О.сл.
Cr	—	Н.сл.	Сл.	Сл.	Н.сл.	—	О.сл.	Н.сл.	О.сл.	—	Сл.	—	Сл.	—	—	—	—	Сл.	О.сл.	—	—	—
V	—	О.сл.	Сл.	Сл.	О.сл.	—	Сл.	О.сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	Ср.	—	—	—	Слн.	О.ср.	О.сл.	Сл.	Сл.
Li	Н.сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.
Ba	—	О.сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	О.сл.	—	Ср.	Ср.	Ср.	Слн.	Ср.	—	—	—	—	В.ср.	Сл.	О.сл.	—	—
Sr	сл.	О.сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	О.сл.	Сл.	Сл.	О.сл.	О.слн.	Слн.	Слн.	—	Слн.	—	Слн.	—	Сл.	Ср.	О.сл.	О.сл.
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1 — + галит + сильвин
 2 — 7959 сбор В. М. Пийпа—1945 г. Нашатырь.
 3 — 1017е » » Фтористый.
 4 — 1017и » » Фтористый.
 5 — 1017 » » Фтористый.
 6 — 1018 » » Нашатырь.
 7 — 1063и » » Квасцы.
 8 — 1027в » » Адуноген.
 9 — 1017н » » Фтористый.
 10 — 1017 » » Фтористый.
 11 — 1060 » » Фтористый.

12—22 сбор С. И. Набоко 1946 г. Сульфат.
 13—49 » » » Гипс.
 14—84 » » » Гипс.
 16—73 » » » Сульфаты.
 16—121 » » » Сульфаты.
 17—143 » » » Сульфат и хлорит.
 18—106 » » » Сульфат и гидрат.
 19—137 » » » Гипс + неизвестный минерал.
 20—114 » » » Сульфат.
 21—128 » » » Ангидрит.
 22—143 » » » Возгон

возгонов и выцветов Швелуча

анализа ИГН АН СССР Л. Н. Индиченко и Н. В. Лизуновым

Сольфатары

вершина										Мофеты			
										Каран			
950—22	950—23	702—0	955	956	957	950—5	965—4	965—5	965—7	958	918	918—5	941
Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—
Сл.	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	С. ср.	Сл.	—	Ср.	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сл.	Сл.	Сл.	Ср.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Ср.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сл.	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Слн.	—
—	—	—	—	—	—	—	В. ср.	Сл.	Сл.	—	—	—	—
Сл.	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	—	Ср.	—
Ср.	Сл.	Сл.	—	—	—	Ср.	Сл.	—	Ср.	Сл.	Сл.	О.слн.	—
Слн.	Ср.	Сл.	—	—	—	Сл.	О.слн.	Ср.	Слн.	В. ср.	Сл.	Слн.	—
Сл.	—	—	Ср.	—	—	—	Ср.	В. ср.	—	—	—	О.слн.	—
Сл.	—	—	В. ср.	—	—	—	Ср.	О.слн.	—	Сл.	—	Слн.	—
—	—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	Сл.	—

CONTENTS

Introduction	3
------------------------	---

PART I

DESCRIPTION OF THE POSTVOLCANIC PROCESSES

<i>Chapter I.</i> The exhalations connected with the eruptions of the volcanoes	7
<i>Chapter II.</i> The solfataras and the moffetes	40
<i>Chapter III.</i> The hydrosolfataras	44
<i>Chapter IV.</i> The classification of the postvolcanic processes	53

PART II

COMPOSITION AND GENESIS OF THE VOLCANIC EXHALATIONS AND THE PRODUCTS OF ITS REACTIONS

<i>Chapter V.</i> The volcanic gases, their composition, regime and genesis	61
<i>Chapter VI.</i> The mineralogy of the volcanic sublimates and incrustations	93
<i>Chapter VII.</i> The compositions and genesis of the hot springs waters in the zones of the active volcanism	170
<i>Chapter VIII.</i> The depositions from the spring waters, their chemistry, mine ralogical composition and genesis	198
<i>Chapter IX.</i> The postvolcanic alterations of the lavas	216
<i>Chapter X.</i> The behaviour of the separate components in the postvolcanic processes	248
<i>Chapter XI.</i> On the mode of metals transfer from magma and surrounding rocks	269
C o n c l u s i o n	286

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строна	Напечатано	Должно быть
38	8 св.	K ¹⁺	K ¹⁺ + Na ¹⁺
46	10—11 сл.	(аналитик Г. А. Гонсов- ская)	(по Г. А. Гонсовской)
63	11 св.	извержения, судя	извержения. Судя
71	Табл. 12, 4 ст. сл.	₂ O	H ₂ O
74	Табл. 14 4 ст. сл.	O ₂ и N ₂	O ₂ , N ₂ , H ₂ O
79	17 св.	S ₂ O ₂	SO ₂
81	{ Сноска к табл. 21	O ₂ и N ₂	O ₂ , N ₂ и H ₂ O
88	10 сл.	H ₂ C	H ₂ S
151	11 св.	казался	мазался
205	20 св.	780000	78 000
205	22 св.	31200	3120
219	6 сл.	Cl ¹⁻	Cl ¹⁻
252	3 св.	не достигая	достигая
261	14 св.	мерчирлихит, хальконтин	митчерлихит, халькантит
273	16 св.	Va	V
273	10 сл.	Zn	Sn