

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ
РАСТВОРЫ
ОБЛАСТЕЙ
АКТИВНОГО
ВУЛКАНИЗМА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ВУЛКАНОЛОГИИ

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR
FAR EAST SCIENTIFIC CENTRE
ORDER OF THE RED BANNER OF LABOUR INSTITUTE OF VOLCANOLOGY

HYDROTHERMAL
MINERAL-FORMING
SOLUTIONS
OF THE AREAS
OF AKTIVE
VOLCANISM



PUBLISHING HOUSE «NAUKA»
SIBERIAN BRANCH
Novosibirsk · 1974

1071

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ
РАСТВОРЫ
ОБЛАСТЕЙ
АКТИВНОГО
ВУЛКАНИЗМА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1974



УДК 551.23

В сборнике приводятся новые данные по составу и генезису гидротермальных растворов областей активного вулканизма, их металлоносности и минералообразующему значению. Книга предназначена для геологов широкого профиля.

This book presents new data on the composition, genesis and metal content of hydrothermal solutions in the areas of active volcanism and their significance in mineral formation.

Ответственный редактор
докт. геол.-минер. наук С. И. Набоко

Г $\frac{20806-751}{055(02)-74}$ 544-74

© Издательство «Наука», 1974.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы возрос интерес к современным гидротермальным системам областей активного вулканизма, особенно после открытия в их недрах мощных и протяженных фаций гидротермально-измененных пород и минералов, вертикальной и горизонтальной метасоматической зональности, первичного ореола рассеяния около восходящих глубинных растворов, набора полезных ископаемых в связи с новейшими геологическими структурами и тектоникой.

Благодаря извлечению и анализу современных глубинных проб гидротерм из геотермальных скважин, отжиму и анализу современных поровых и иловых растворов из метасоматитов с различных глубин и осадков из различных химических типов гидротерм, экспериментов с эталонами пород и минералов в геотермальных скважинах и на полигонах газогидротермальных процессов получены новые данные по физико-химическим параметрам минералообразования. Наконец, более широкое применение в последние годы методов изотопного анализа компонентов гидротерм и продуктов их реакций, использование микрокомпонентов как индикаторов генезиса гидротерм открывают большие перспективы в определении доли эндогенной составляющей в гидротермах областей современного магматизма и соответственно в гидротермальном минерало- и рудообразующем процессе.

Однако необходимо констатировать, что к настоящему времени остается много неясностей в природе современных гидротерм областей активного вулканизма, роли их в рудообразовании, в аналогиях с более древними рудными растворами и процессами, приводящими к промышленным месторождениям руд. В связи с этим в 1970 г. Институт вулканологии в г. Петропавловске-Камчатском провел симпозиум с экскурсиями на полигоны современных гидротерм. Основной целью симпозиума было выяснение природы и особенностей гидротермальных минералообразующих растворов, также были намечены пути дальнейших исследований.

Проблема генезиса термальных вод областей активного вулканизма оказалась очень сложной, представления об условиях их образования противоречивы. За последнее время проявилась тенденция признания генетического единства разнообразных химических типов вод областей активного вулканизма, глубинности и родоначальности среди них хлоридно-натриевых перегретых вод. В этом плане в статье Г. Ф. Пилипенко на примере кальдеры Узон убедительно доказывается первичность перегретых хлоридно-натриевых вод и вторичность всех других химических типов вод, проявляющихся в кальдере. Г. Ф. Пилипенко рассматривает возникновение артезианских горизонтов перегретых вод, гидравлически связанных системой разломов с поступающим из недр высоко-

температурным теплоносителем и с инфильтрационными водами, представляющими основную массу воды.

Г. И. Арсанова стоит на других позициях. Утверждая представления о глубинной первичной природе хлоридно-натриевых вод на основе их геохимических особенностей, характера распределения редких щелочей и сопоставлений с некоторыми геохимическими тенденциями магматического процесса, Г. И. Арсанова считает, что они возникают в результате развития в коре очагов кислой магмы, которые поглощают напорные воды, а потом их отторгают в процессе кристаллизации.

Единая природа различных химических типов вод в области массива вулкана Менделеева, включая месторождение Горячий Пляж, и происхождения их из хлоридно-натриевых вод показаны в статье В. М. Дуничева. Однако гидротермальные воды, по мнению автора, образуются при разбавлении низезалегающих соленых хлоридно-натриево-кальциевых метаморфизованных седиментационных вод морского происхождения.

В. И. Кононов и Р. И. Ткаченко для береговых терм, включая и перегретые хлоридно-натриевые воды Горячего Пляжа, показывают прямое влияние морских вод, поступающих в береговую зону по разломам и трещинам за счет гидролифта и особенно парлифта.

В. М. Сугробов и А. М. Чирков на основе обсуждения результатов определения радона в газах термопроявлений высказывают предположение о связи повышенных содержаний радона с поступлением его в нижние части гидротермальных систем с глубинными эманациями.

Для понимания природы гидротермальных растворов и их минерализующего значения в ряде статей привлечены экспериментальные данные и теоретические разработки с использованием параметров современного гидротермального процесса: влияние состава и концентраций солевых и летучих компонентов на соотношения термодинамических параметров (Л. Н. Хетчиков и Л. А. Самойлов), динамики рудообразования (В. С. Голубев и др.), фактора разделения химических элементов в гидротермальных растворах (Л. Н. Овчинников и др.), применения результатов теплообмена для определения физико-химических условий минералообразования в гидротермальных системах (В. Д. Пампура).

Ряд статей посвящен металлоносности современных гидротерм. Общие вопросы закономерностей распределения металлов в различных химических типах вод, влияния на содержание металлов окислительно-восстановительного потенциала растворенных газов, рН и анионов-лигнитов рассмотрены в статье Г. А. Голевой. В ряде других статей дается характеристика металлоносности конкретных месторождений термальных вод: ультракислых терм вулканического происхождения (Р. И. Ткаченко и А. В. Зотов), двух различных генетических типов терм — кислых вулканических вод Эбеко и глубинных хлоридно-натриевых вод Паужетки по Рb и Zn. Интерес представляют данные по распределению Рb и Zn между водой и паром (И. А. Меняйлов, Л. П. Никитина), борной кислоты (Р. А. Шувалова). В статье О. А. Озеровой, В. С. Балицкого и др. приводятся новые данные по миграции ртути и сурьмы в парогазовой фазе гидротерм и высказываются соображения о возможности кристаллизации киновари и антимонита из газовой фазы.

Несколько работ посвящено вопросам переноса в растворах и концентрации отдельных компонентов. Так, в статье В. С. Балицкого и Е. И. Зубкова рассмотрена аккумуляция кремнезема в гидротермальных растворах. В статье Ю. П. Мельник и др. приводятся данные по условиям выноса, миграции и отложения железа для понимания этих процессов в вулканических районах. Т. М. Сущевская металлоносность гидротермальных растворов анализирует по содержанию включений геологических гидротермальных минералов.

В ряде статей рассмотрены особенности кальдеры Узон, которая в последнее время заслуженно привлекает внимание исследователей. Охарактеризованы химические типы вод кальдеры (Г. Ф. Пилипенко), металлоносность кальдеры Узон (С. И. Набоко).

В статье И. А. Меняйлова приводятся данные о составе летучих углеводородов и изотопном составе углерода, что свидетельствует об эндогенном его происхождении. Н. С. Бескровным и др. дана характеристика современного нефтепроявления в кальдере Узон. Характеристике одновременно возникающих фаций гидротермально-измененных пород: аргиллизированных, цеолитизированных, кварцево-адуляровых, пропильтизированных, гидротермальных глин посвящена статья С. Ф. Главатских. Г. А. Карповым приведены физико-химические параметры минералообразования, полученные в результате экспериментов на участках гидротермального процесса.

Ряд статей касается метасоматического эффекта действия гидротерм: по гидротермальным глинам (А. С. Огородова), зонам пропилитизации (Г. А. Карпов). О. Г. и В. Н. Борисовыми сделана попытка использования данных природных ассоциаций областей современных процессов для получения основных термодинамических данных реакций и соединений, представляющих геологический интерес.

В статьях нашли отражение новейшие результаты исследований особенностей современных минералообразующих гидротермальных растворов областей активного вулканизма. И все же остались дискуссионными вопросы генезиса глубинных перегретых рудоносных хлоридно-натриевых гидротерм и связи их с магматизмом. Для развития теории гидротермальных процессов рудообразования весьма важно изучение их физико-химической основы.

СОСТАВ И ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

С. И. НАВОКО

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД

Для большой группы рудных месторождений определяется их эндогенное гидротермальное происхождение. В классической теории гидротермального рудообразования источником гидротермальных рудообразующих растворов рассматриваются конкретные магматические интрузии. В кровле интрузий размещаются рудные месторождения с первичной рудной зональностью, определяемой спадом температуры гидротермальных растворов. Однако все больше появляется работ, в которых на основе геологических и экспериментальных данных доказывается многопричинное образование металлоносных растворов, формирующих рудные месторождения (С. Я. Белевцев, В. С. Домарев, Н. Г. Судовиков, Ф. К. Шипулин и др.). Основными вопросами в теории гидротермального рудообразования являются источники тепла, воды, минерального вещества, условий миграции и концентрации металлов, закономерности размещения полезных ископаемых. На основе балансовых геохимических исследований, изучения изотопного состава отдельных компонентов рудного вещества гидротермальных месторождений появляются доказательства в пользу того, что вода и металлы в них имеют различное происхождение.

Современные гидротермальные процессы, развивающиеся в областях активного вулканизма, со всей очевидностью подтверждают полигенетическое происхождение воды и металлов в современных минерало- и рудообразующих гидротермах. Почти единодушно признается влияние на формирование тепла и вещественного состава термальных источников областей активного вулканизма эндогенного флюида, вадозных вод с их минеральной нагрузкой и вещества вмещающих пород.

Ряд вулканологов признают основным генератором современных гидротерм конкретные интрузии (Б. И. Пийп, Г. М. Власов, Д. Е. Уайт и др.). Основным положением в работах Б. И. Пийпа является признание связи термальных источников с близповерхностными магматическими очагами. Основываясь на классических представлениях о специализации основных и кислых магм, Б. И. Пийп считает возможным из всего разнообразия термальных вод Камчатки выделить две группы: связанные с основными магмами и связанные с кислыми магмами. Первые богаты ювенильной водой, хлором, углекислотой, мышьяком, сурьмой, цинком, вторые беднее ювенильной водой, хлором, углекислотой, но богаче азотом и отличаются рудными компонентами. Относительное содержание ювенильной воды определяет, по Б. И. Пийпу, степень минерализации термальных вод. В то же время в соответствии с различиями в составах термальных и холодных минерализованных источников различных по возрасту вулканических районов Б. И. Пийп разделяет термальные воды областей активного вулканизма на две группы в зависи-

мости от стадии остывания магматических очагов: свежие и метаморфизованные, т. е. основное разнообразие химических типов термальных вод Б. И. Пийп определяет различиями в составах магм (основные и кислые) и степени остывания магматических очагов (свежие и метаморфизованные воды).

Д. Е. Уайт, признавая, что все типы термальных источников прямо или косвенно происходят из плотных вулканических паров, не отрицает их связи с конкретными магмами интрузий. Классификация термальных вод областей активного вулканизма Уайта, построенная на соотношениях основных типов вулканических вод, выглядит сложной и включает 29 групп. Разделение их определяется сочетанием различных обстановок — давления (давление выше, равно и ниже давления насыщенного пара для соответствующих температур), температуры (высокие $>370^\circ$, средние от -150 до 370° , низкие -100°), и глубины залегания интрузий (умеренно глубокие интрузии, интрузии средних глубин, неглубокие интрузии и лавы).

Г. М. Власов последовательно развивает в своих работах представления о ведущей роли вулканических эманаций в формировании термальных источников. Следуя данным Б. И. Пийпа и Д. Е. Уайта, перегретые хлоридно-натриевые воды он определяет как первичные, родоначальные и связывает их с конкретными магматическими очагами. Г. М. Власов разделяет все типы термальных вод областей активного вулканизма на две основные группы в зависимости от степени открытости магматических очагов.

Перечисленным представлениям противоречит классификация В. В. Иванова. По его мнению образование различных типов термальных вод происходит хотя и одновременно, но независимо друг от друга, что не позволяет говорить о единой общей схеме, о единой генетической линии происхождения термальных вод вулканических областей. В соответствии с этим он выделяет четыре независимые друг от друга группы термальных вод. В этой изоляции заключается основной недостаток классификации В. В. Иванова. В то же время его генетическая классификация прогрессивна, так как в основу ее положены геологические и геохимические обстановки формирования термальных вод. В. В. Иванов выделяет следующие термы.

1. Сероводородно - углекислые фумарольные термы, формирующиеся в окислительной обстановке действующих вулканов при непосредственном участии вулканических газов (выделение этой группы вполне оправдано последующими работами).

2. Азотно - углекислые термы. Формируются в глубинной восстановительной обстановке в аномально-высоких геотермических условиях, создаваемых тепловыми потоками от активных вулканических очагов.

3. Углекислые термы. Формируются в глубинной восстановительной обстановке в сфере воздействия термометаморфических процессов.

4. Азотные термы. Формируются в восстановительной обстановке вне зависимости от влияния магматических и термометаморфических процессов за счет циркуляции атмосферных вод и выщелачивания пород.

На наш взгляд, отрыв последних двух групп от азотно-углекислых (перегретых хлоридно-натриевых по другим классификациям) искусственный. Однако выделение их как химических типов единой вулканической группы гидротерм вполне оправдано. При этом за «газовый принцип», положенный В. В. Ивановым в основу названий генетических групп термальных вод, его классификация подвергалась критике со стороны Г. М. Власова и др. Газы гидротерм — наиболее подвижный компонент, подверженный максимальному изменению в процессе фильтра-

ции растворов и их разгрузки. Усовершенствование отбора и анализа гидротермальных газов уже изменило газовую характеристику выделенных В. В. Ивановым генетических групп термальных вод. Целесообразно при выделении химических типов гидротерм учитывать их солевой состав.

Мы продолжаем называть термальные минерализованные воды областей активного вулканизма вулканическими — магматическими в соответствии с вулканическими газами, заведомо зная, что как тем, так и другим свойственны загрязнение атмосферы агентами и продуктами реакций с породами, через которые осуществляется их фильтрация. Есть основания рассматривать термальные воды областей активного вулканизма как единую генетическую группу, поскольку в основе их формирования лежат современные магматические процессы, определяющие их тепловой режим и особенности солевого и газового состава. В едином классе термальных вод областей активного вулканизма целесообразно выделять две основные группы.

1. Вулканические, или собственно магматические, воды, формирующиеся при конденсации вулканических газов из субвулканических и вулканических тел. Для них характерно наличие галоидных кислот. Развиты на фумарольных полях действующих вулканов. Соответствуют сероводородно-углекислым (фумарольным) термам В. В. Иванова, но включают далеко не все месторождения вод такого состава.

2. Магматогенные воды — глубинные гидротермальные растворы и их дифференциаты, возникающие в областях разгрузки. Формируются под воздействием глубинного магматического флюида. Приурочены к вулканотектоническим кольцевым структурам, грабенам, кальдерам и глубинным разломам вне активных вулканов. Среди них выделяются две подгруппы: перегретые и горячие в областях их разгрузки.

Разделение на две основные группы оправдано принципиально различными условиями отделения из силикатных расплавов летучих, соответственно различных по составу. В условиях отделения летучих из силикатных расплавов субвулканических и вулканических масс, т. е. в приповерхностных и поверхностных условиях, в парах воды низкой плотности летят галоидные кислоты и при их конденсации и превращении в вулканические — магматические воды — становится неизбежным появление в них галоидных кислот, т. е. образование кислых и ультракислых хлористо-водородных растворов. Вторая группа магматогенных вод формируется под воздействием летучих, отделившихся из силикатных расплавов на больших глубинах. В парах высокой плотности, согласно многочисленным экспериментам, хорошо растворяются щелочные металлы, кремнезем и рудные. Поэтому под воздействием таких паров в конкретной гидрогеологической обстановке формируются перегретые хлоридно-натриевые воды, богатые калием, кремнеземом и металлами, с реакцией, близкой к нейтральной. Для таких гидротерм областей активного вулканизма Земли характерны сходные генетические коэффициенты $Na : Cl$, $Li : Rb : Cs$ и другие, а также металлогенетическая ($Hg-Sb-As$ с золотом и полиметаллами) специализация. В силу их перегретости в области разгрузки возникают разнообразные химические типы термальных вод, которые относятся к дифференциатам родоначальных хлоридно-натриевых растворов. Физико-химические параметры дифференциатов определяют процессы подземного и поверхностного вскипания и дегазации перегретых хлоридно-натриевых вод, конденсации вторичного гидротермального пара, разбавления вадозными водами и окисление. Основная часть сульфатов в дифференциатах возникает в результате окисления серусодержащих компонентов вод кислородом воздуха и биогенным путем. Углекислота эндогенная, гидрокарбонат-ион

возникает в хлоридно-натриевых водах при охлаждении их в основном за счет разбавления вадозными водами на глубине ниже уровня вскипания и дегазации. Вторая группа термальных вод областей активного вулканизма имеет широкое развитие и характеризуется разнообразием физико-химических параметров (T° , рН, Eh), минерализации, солевого и газового состава. Общим для них является отсутствие перегретости в области разгрузки. Они объединяются Б. И. Пийпом в группу метаморфизованных вод и соответствуют водам более древних гидротермальных систем, водам, отделяющимся из магматических интрузий наиболее поздней стадии их остывания. По классификации В. В. Иванова, это углекислые термы, формирующиеся в сфере воздействия термометаморфических процессов, и азотные термы, формирующиеся вне зависимости от влияния магматических и термометаморфических процессов. Однако большая часть таких месторождений термальных вод, на наш взгляд, относится к магматогенным водам: для них характерна значительная доля хлоридно-натриевого компонента, обогащенность редкими щелочными металлами, бором, та же ртутно-сурьмяно-мышьяковая минерализация. Возникнуть они могли в определенных тектонических и гидрогеологических условиях при разбавлении родоначальных хлоридно-натриевых растворов подземными водами ниже зоны их вскипания. Это определяет их меньшую нагретость и соответственно появление в них гидрокарбонат- и сульфат-ионов и тем самым активность в реакциях с породами и усложнение катионного состава.

Перегретые хлоридно-натриевые воды и их дифференциаты наиболее изучены в связи с их разведкой для использования в энергетике. Этого нельзя сказать о второй группе магматогенных вод сложного состава. Только после всестороннего их изучения можно будет определить их положение в классификации термальных вод областей активного вулканизма.

В то же время для конкретных гидротермальных месторождений перегретых хлоридно-натриевых вод Камчатско-Курильской вулканической дуги и других аналогичных районов в работах последних лет доказывалась первичность перегретых хлоридно-натриевых вод и вторичность других химических типов вод. В вулканотектонической депрессии Узон Г. Ф. Пилипенко открыты аналоги всех практически известных в вулканических районах Камчатки термальных вод, которым приписывалось самое различное происхождение. На графике смещения узонских терм, составленном Г. Ф. Пилипенко, ложатся данные о составе вод всех известных высокотемпературных гидротермальных систем областей активного вулканизма. Сочетание различных химических типов термальных вод, первичность перегретых хлоридно-натриевых и вторичность других химических типов вод показаны С. С. Сидоровым для гидротермальной системы массива вулкана Менделеева — Горячий пляж, В. В. Аверьевым и К. П. Флоренским, С. И. Набоко — Камбальный хребет — Паужетка.

Таким образом, среди магматических вод выделяются родоначальные перегретые хлоридно-натриевые воды и дифференциаты их в виде смешанных и окисленных вод сложного состава: хлоридно-сульфатных, хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатных, сульфатных, гидрокарбонатных сложного катионного состава и, наконец, конденсатов гидротермального пара — аммонийно-сульфатных, гидрокарбонатных и более сложного состава. Вулканические — магматические воды, кислые и ультракислые, магматогенные изначально, имеют реакцию, близкую к нейтральной, кислотность их дифференциатов вторичная за счет окисления серосодержащих компонентов воды и гидротермального пара кислородом воздуха и биогенным путем.

В проблеме происхождения минералообразующих растворов областей активного вулканизма основным является определение генезиса

перегретых хлоридно-натриевых вод. Глубинная, эндогенная природа их доказывается геологическими, геотермическими и геохимическими особенностями их проявления. По геологическим данным они поднимаются на поверхность по глубинным долгоживущим, секущим фундамент разломам, которые служили проводниками магмы. По геохимическим данным они имеют планетарную выдержанность состава и генетических коэффициентов, сходную ртутно-сурьмяно-мышьяковую минерализацию, строго коррелирующуюся с хлоридно-натриевой компонентой гидротерм. Изотопный состав сульфидной серы близок к метеоритной, углерода углекислого газа — углероду основных магматических пород. По своему составу они наиболее сходны с газово-жидкими включениями в ископаемых гидротермальных минералах. Хлоридно-натриевые воды по сравнению с другими типами термальных вод имеют наиболее высокую тепловую мощность и дебит. Сложным вопросом в генезисе перегретых хлоридно-натриевых вод остается связь их с магматизмом. Формирование современных гидротермальных растворов в областях активного вулканизма протекает под воздействием глубинных магматических процессов. Сочетание химических типов термальных вод для областей активного вулканизма мира свидетельствует о сходстве условий их образования и независимости от состава магмы и глубинности залегания магматических очагов. Типична пространственная и близкая временная связь перегретых хлоридно-натриевых терм с кислым экстрезивно-игнимбритовым вулканизмом, однако гидротермальная деятельность в конкретных регионах началась раньше или одновременно с кислым вулканизмом, продолжается во время его проявления и более позднего ареального базальтового вулканизма и после его завершения в данном районе.

С позиций геотермии и происхождения воды доказывается (В. В. Аверьев, Г. Н. Ковалев), что конкретные интрузии и корни экстрезий не могут быть источниками мощной и длительной (10—100 млн. лет и более) гидротермальной деятельности. По экспериментальным и расчетным данным гидротермальная деятельность обнаруживает энергетический эффект, не уступающий по величине вулканизму, т. е. не порождается им, а равноценна ему. На наш взгляд, современный гидротермальный процесс может определяться дегазацией подкорового вещества при активизации его в области верхней мантии и реакций на него вещества земной коры. Данные изотопного состава компонентов вулканических газов и термальных вод подтверждают их полигенетическое происхождение.

Магматические и магматогенные воды областей активного вулканизма относятся к металлоносным. Из всех химических типов термальных вод наибольшие концентрации металлов в расчете на минерализацию имеют магматогенные перегреты хлоридно-натриевые воды, разгружающиеся по субвертикальным глубинным разломам (Узон). В условиях миграции хлоридно-натриевых вод от восходящего потока к области разгрузки концентрации металлов снижаются. Металлоносность современных магматогенных вод Камчатско-Курильской вулканической дуги определяет формирование современной ртутно-сурьмяно-мышьяковой с золотом и полиметаллами рудной провинции. Вулканические — магматические воды максимально сероносные с зараженностью металлами как эндогенного происхождения, так и выщелоченных из пород кислыми и ультракислыми конденсатами.

Магматические и магматогенные воды областей активного вулканизма вызывают объемный метаморфизм пород, который протекает синхронно с рудообразованием. В соответствии с одновременным возникновением различных химических типов термальных растворов одновременно формируется множество разнообразных фаций гидротермально-измененных пород. Определяющими основное их различие являются по-

ложение глубин зон вскипания-дегазации и зеркала термальных вод. Выше уровня зеркала термальных вод развиваются фации сернокислотного выщелачивания, ниже — фации пропилитизированных пород, включая фации аргиллизированных, цеолитизированных и адуляровых пропилитов. Кварцево-адуляровые метасоматиты фиксируют области глубинной дегазации растворов и соответственно их ощелачивание.

Изменения физико-химических параметров растворов (температуры, давления, рН, Eh, концентрации) в области разгрузки гидротерм определяют нарушение равновесия в растворах и соответственно осаждение из них солей — образование хемогенных осадков. Одновременно под воздействием растворов, особенно иловых, протекает разложение пород стенок и дна грифонов и водоемов, и к хемогенным осадкам примешиваются продукты разложения и преобразования пород. Разнообразие химических типов термальных вод определяет разнообразие химических типов осадков.

Среди современных осадков магматических и магматогенных вод выделяются: 1. Кремнистые. Осаждаются из перегретых хлоридно-натриевых вод (гейзериты из опала и кристаболита) и из кислых — ультракислых хлоридных и хлоридно-сульфатных горячих вод (гели кремнезема). Последние заражены гидратами железа, алюминия, а также металлами за счет соосаждения и сорбции. Они же обогащены титаном в отличие от кремнистых осадков из перегретых хлоридно-натриевых вод. 2. Гидратные. Осаждаются из кислых и ультракислых вод. Глиноземистые (каолинитовые и галлуазитовые) и железистые (лимонитовые с гидрогетитом) обогащены металлами As, Sb и др. 3. Сульфатные. Осаждаются из сульфатных и сульфатно-хлоридных вод (ярозиты, осадки сложного состава с примесью алуниита, гипса, барита и др.). 4. Сульфидные. Осаждаются из магматогенных и магматических вод (реальгар, аурипигмент, антимонит, киноварь, метациннабарит, пирит, марказит и др.). 5. Серные. Осаждаются из вод, богатых первичным и вторичным сероводородом (сера в ассоциации с опалом, глинистыми минералами). 6. Карбонатные. Осаждаются из углекислых вод сложного катионного состава (травертины из кальцита и арагонита). Обогащены мышьяком, марганцем, фосфором и др. металлами. 7. Мышьяковые. Мышьяком обогащены лимонитовые, карбонатные осадки. Содержание мышьяка может достигать 30% (скородит и др.). 8. Богатые марганцем травертины и гидратные осадки. 9. Богатые фосфором осадки сложного состава.

Интенсивность современного гидротермального рудообразования особенно наглядно проявляется в кальдере Узон: вокруг глубинного разлома восходящим потоком перегретых хлоридно-натриевых вод сформирована рудная залежь на площади в 1500×250 м мощностью в 0,5 м. Обогащенность ее металлами прослеживается на глубине, однако полных данных опробования ее к настоящему времени не имеется.

На Налачевском месторождении термальных вод (Камчатка) в течение 10 лет скважина изливает воду. За это время образовались осадки на площади в 5000 м^2 , мощностью 0,5 м; за 10 лет осадилось 1000 т окислов железа, 250 т мышьяка.

Таким образом, термальные воды областей активного вулканизма относятся к магматическим, поскольку основными факторами, определяющими их тепловой режим, солевой и газовый состав, являются глубинные магматические процессы. Среди них выделяются собственно магматические (конденсаты вулканического газа) и магматогенные (конденсаты магматического флюида). Специфика их физико-химических параметров определяется особенностями условий отделения летучих из силикатных расплавов различных глубин.

Гидротермальные растворы областей активного вулканизма металлоносны и определяют современную ртутно-сурьмяно-мышьяковую с золотом и полиметаллами металлогению Камчатско-Курильской вулканической дуги.

Г. И. АРСАНОВА

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ПЕРЕГРЕТЫХ ХЛОРИДНО-НАТРИЕВЫХ ВОД МОЛОДЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Взаимоотношение воды и силикатных расплавов в условиях земной коры — одна из важнейших проблем геохимии, и в последнее время ей уделяется все больше внимания. Экспериментально доказана возможность растворения значительных количеств воды как в основном, так и кислом силикатных расплавах (Хитаров, 1960, 1961), однако в условиях земной коры, по-видимому, значительно больший геологический эффект сопровождает ассимиляцию воды кислой магмой. Кислые магмы — высоковязкие магмы. Растворение воды ведет к значительному снижению вязкости. Падение вязкости стимулирует передвижение вещества внутри очага и, возможно, подток его снизу (Кадик, Ступаков, 1970); влияет на форму очага (жидкие магмы могут принимать относительно уплощенные формы, вязкие — более изометричные) на его петрографию, минералогию и геохимию. При отторжении воды, вернее растворов (флюидов), в процессе развития водообильных интрузий последние могут превратиться в корни гидротермальной системы. Представляет интерес оценить место термальных вод вулканических областей в процессе становления кислых интрузий, тем более что подмечена пространственная ассоциация некоторых гидротерм с кислыми интрузивными телами (Аверьев, 1966).

Приведенные ниже рассуждения касаются только одного типа вод молодых вулканических областей, а именно наиболее энергоемких, с температурой на глубине до 350° и дебитом до 100 л/с и выше, практически чисто хлоридно-натриево-калиевых по солевому составу, с характерной комбинацией газовых компонентов, среди которых, с точки зрения превращений солевого состава, важно присутствие H_2S и CO_2 . На дневной поверхности такие гидротермальные системы проявляют себя в виде многочисленных напорных источников и гейзеров, отлагающих на выходе гейзериты. В табл. 1 приведены данные анализов воды десяти источников и скважин (формулы Курлова) из различных районов мира областей молодой вулканической деятельности. Умышленно выбирались источники и скважины с наиболее чистой и хлоридно-натриево-калиевой водой, так как, во-первых, именно они характеризуют «коренной», центральный горячий глубинный поток, а во-вторых, почти все прочие термальные воды вулканических областей, локально не связанные с постройками действующих вулканов, могут быть генетически увязаны с превращениями хлоридно-натриевых перегретых вод (последний вопрос в данной работе не разбирается).

Присутствие эндогенной составляющей в составе хлоридно-натриевых перегретых вод ныне не вызывает сомнений и доказывается высокой интенсивностью теплового потока (White, 1957; Аверьев, 1966). Однако объяснение формирования этих вод путем смешения эндогенной составляющей с инфильтрационными водами в пределах конкретных

Химический состав перегретых хлоридно-натриевых вод молодых вулканических областей

Район	Источник	Формула солевого состава	Сумма минерал. веществ, которые могли быть выщелочены из пород, мг/л	Ориентир. минерал. гипотет. инфильтр. состав, мг/л
Камчатка, Паужетка, скв. 4	1	$M_{2,7} \frac{C195SO_4HCO_3 \cdot 2}{Na89Ca5K3Mg^2}$	191	<95
Камчатка, Узон, ист. «Центральный»	2	$M_{3,5} \frac{C196SO_4 \cdot 4}{Na90K5Ca4}$	160	<80
Камчатка, Долина Гейзеров, гейзер «Тройной»	3	$M_{1,4} \frac{C184SO_4 \cdot 9CO_3 \cdot 7}{(Na+K)100}$	264	<132
Япония, ост. Кюсю, № 7 Ootake	4	$M_{3,0} \frac{C187SO_4 \cdot 9HCO_3 \cdot 2}{Na87K7Ca2Mg^3}$	410	<205
Новая Зеландия, Вайракей, скв. 4	5	$M_{3,7} \frac{C197SO_4 \cdot 1HCO_3 \cdot 1}{Na88K7Ca2}$	106	<53
Новая Зеландия, Вайотапу, скв. 7	6	$M_{2,4} \frac{C190HCO_3 \cdot 6}{Na90K6Li2Mg1}$	213	<106
Сев. Америка, Йеллоустонский нац. парк, бассейн Норрис	5	$M_{1,9} \frac{C193SO_4 \cdot 4HCO_3 \cdot 2}{Na85K8Li_4Ca1}$	100	<50
Сев. Америка, Калифорния, графство Техама, ист. «Морган»	5	$M_{4,6} \frac{C196SO_4 \cdot 2HCO_3 \cdot 1}{Na85K7Ca6}$	264	<132
Аляска, остров Итпак, гейзер «Vight»	5	$M_{1,3} \frac{C179SO_4 \cdot 16HCO_3 \cdot 3}{Na84Ca11K3}$	246	<123
Исландия, Кризувик, Главная скв.	7	$M_{2,2} \frac{C187SO_4 \cdot 6HCO_3 \cdot 1}{Na89K5Ca3Mg_2}$	118	<59
Среднее			226	113

Примечания: 1 — Паужетские горячие воды на Камчатке; 2 — данные Г. Ф. Пилипенко; 3 — Кононов, 1965; 4 — проба отбора С. И. Набоко, аналитик Е. М. Филькова; 5 — White, 1963; 6 — Wiotapu geothermal Field, 1963; 7 — Иванов, 1961.

гидрогеологических структур, как это предполагается в настоящее время большинством исследователей (White, 1957; Аверьев, 1966; Паужетские горячие воды на Камчатке, 1965; и др.), вызывает ряд замечаний и представляется весьма затруднительным в связи с особенностями их химсостава.

1. Основная минеральная нагрузка хлоридно-натриевых перегретых вод не может произойти за счет выщелачивания пород.

Данные экспериментальных исследований и гидрохимических наблюдений свидетельствуют, что столь чисто хлоридные воды подобной низкой минерализации не образуются при химическом разложении осадочных (Киссин, Пахомов, 1965) и изверженных (Данилова, 1966) пород. Высокотемпературный прогрев водовмещающих толщ также не приводит к метаморфизму вод выщелачивания до хлоридно-натриевых с минерализацией от 4 г/л и менее, причем отсутствует даже тенденция к этому, что видно на примере конкретных анализов искусственных термальных вод, возникающих на участках подземной газификации углей (Кононов, 1965). Поэтому хлориды щелочных элементов в определяющих количествах причисляются к компонентам эндогенного генезиса. К сходным выводам с иных позиций ранее пришли А. Эллис и С. Уилсон

(Elleis, Wilson, 1960). Позднее один из авторов (Эллис, 1970), вероятно, усомнившись в предыдущих выводах, высказал предположение, что химический состав гидротерм можно получить в результате взаимодействия горячей воды с твердыми породами. В доказательство приводятся данные по выщелачиванию из пород хлора, который содержится в породах в количестве 990—12 частей на миллион, и микрокомпонентов. Однако перевод некоторых элементов в раствор еще не доказывает возможности формирования природных вод, солевой состав которых представлен более чем на 95% хлоридами натрия и калия. Важен не факт перевода отдельных компонентов в раствор, что практически всегда оказывается возможным в тех или иных количествах, а формирование раствора со всеми его инградентами и с определенным соотношением между ними. Растворы, аналогичные природным по количеству и соотношению макро- и микрокомпонентов, в экспериментах по выщелачиванию не получены.

2. В хлоридно-натриевых перегретых водах отсутствуют следы минерализации инфильтрационных вод.

Кроме хлоридов щелочей в состав эндогенной составляющей, по-видимому, входят соединения бора, кремния, германия, мышьяка, газы — CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , NH_3 — и, не исключено, компоненты, не фиксируемые в гидротермах на выходе или близ поверхности, выпавшие в твердую фазу при соединении эндогенного флюида с холодными инфильтрационными водами (если такой процесс имел место). Эндогенность большинства перечисленных компонентов на данном этапе исследований трудно доказать. Однако невозможно возразить против того, что соединения бора, кремния и других элементов, повсеместно обнаруживаемых в хлоридно-натриевых водах, могли быть выщелочены (если они выщелочены) в столь высоких количествах горячим раствором, а газы могли образоваться в результате термометаморфизма, т. е. гипотетическая инфильтрационная (холодная) составляющая указанных выше компонентов не содержала. К доле компонентов, выщелоченных из пород, в хлоридно-натриевых водах можно отнести Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , CO_3^{-2} , S_4^{-2} , незначительное количество хлор-иона (в расчете принималось 10% от суммы анионов в мг-экв.) и эквивалентное количество натрия — до равенства в мг-экв. анионов и катионов. В двух случаях добавлялось 30 и 38% хлор-иона от суммы анионов для того, чтобы уравновесить весь Ca^{+2} и Mg^{+2} . Na^+ в этих случаях не добавляется. Переводить большое количество хлора в экзогенные компоненты было бы неправомерно, так как инфильтрационные воды, образующиеся при выщелачивании пород, имеют бикарбонатно-натриевый и бикарбонатно-кальциевый состав при низкой минерализации (Данилова, 1966; и др.). Подсчитанное подобным образом общее количество минеральных веществ, которые могли быть выщелочены из пород, составляет в среднем 0,2 г/л. Гипотетическая инфильтрационная составляющая должна содержать приблизительно в два раза меньше растворенных солей, поскольку выщелачивающая способность горячего хлоридно-натриевого раствора значительно выше, чем у холодной маломинерализованной воды (Хитаров, 1970). Отсюда минерализация гипотетической инфильтрационной составляющей выражается цифрой в среднем менее 0,1 г/л, опускаясь в отдельных случаях до значений менее 0,05 г/л и не поднимаясь выше 0,2 г/л. Природных же подземных вод с минерализацией 0,2, 0,1 и тем более 0,05 г/л на глубинах 2—3 км, как правило, не существует. Даже воды зоны интенсивного водообмена, по данным Е. А. Вакина, для Камчатки имеют минерализацию до 0,375 г/л при гидрокарбонатно-натриево-кальциевом составе. Инфильтрационные воды неогенового комплекса пород, по материалам Камчатского ТГУ, на глубинах уже 100—180 м характеризуются минеральной нагрузкой в пределах от 0,473 до 0,699 г/л при том же минеральном составе. Хотя в горных районах, по-видимому,

нет столь четко выраженного увеличения минерализации вод с глубиной, как на равнинах, рост растворенных веществ от вод свободного водообмена к водам замедленного водообмена более низких горизонтов наблюдается (Шубенин и др., 1969) и на Камчатке; на глубине всего до 100 м минерализация реальных природных инфильтрационных вод уже превышает вычисленную минерализацию гипотетической инфильтрационной составляющей.

3. Не удается объяснить механизм потери избыточной минеральной нагрузки реальной инфильтрационной водой в момент или после смешения ее с эндогенным флюидом до величин, рассчитанных для гипотетической инфильтрационной составляющей — кол. 4 (см. табл. 1).

Рассмотрим возможность дистилляции реальных природных вод, существующих на глубинах порядка трех километров, при резком увеличении температуры и добавке хлоридов эндогенной составляющей. Реальные природные воды больших глубин, скорее всего, будут представлены растворами хлоридов с минерализацией от нескольких граммов до десятков и сотен граммов в литре. Такие воды, естественно, не могут быть разбавителями для эндогенной составляющей. Хлориды натрия и калия, например, не покинут раствор при концентрациях даже на два порядка выше, чем в хлоридно-натриевых перегретых водах, так как их растворимости составляют сотни граммов на литр и повышаются с температурой и давлением вдоль геотермобары (Смит, 1968). Находки в природе горячих растворов хлоридов рассольных концентраций доказывают их устойчивость в условиях земной коры (Whiteoath, 1963).

1074
Природные подземные воды с низким содержанием хлора — это воды сложного состава с преобладанием гидрокарбонат- и сульфат-ионов в анионах с минерализацией порядка грамма в литре и несколько больше. Нахождение их на глубинах около 3 км менее вероятно, но для горных районов, по-видимому, возможно. Если инфильтрационная составляющая представлена водой сложного состава, то при ее смешении с эндогенной составляющей часть сульфатов и гидрокарбонатов должна покинуть раствор. Концентрация их в растворе не должна превышать расчетную минерализацию гипотетической инфильтрационной составляющей — только в таком случае могла бы образоваться типичная хлоридно-натриевая вода, характерная для районов молодой вулканической деятельности. Возможна ли подобная очистка?

Минимальное значение растворимости одной из низкорстворимых солей (CaSO_4) на кривой, относящейся к давлению, соответствующему геотермобаре с поверхностным градиентом $50^\circ/\text{км}$ и выполаживанием на глубину, составляет приблизительно 0,05 г/л (Смит, 1968, рис. 118). Если бы инфильтрационная составляющая, соединяясь с эндогенным флюидом, вносила бы в смесь сульфат кальция, то он бы остался в хлоридно-натриевой перегретой воде в условиях земной коры до величины 0,05 г/л.

Для выяснения комплексного влияния на природный раствор в условиях водоносного пласта высокотемпературного прогрева и газов, сходных с вулканическими, можно привлечь данные подземной газификации углей, упоминавшиеся выше (Кононов, 1965). Температура, возникающая в горящем пласте, соизмерима с температурой вулканического очага — порядка 1100° ; известен состав природных вод до начала газификации и состав образующихся термальных вод. Нас интересует устойчивость сульфатов и бикарбонатов. При преобладающей температуре в пласте $400-600^\circ$ в водах (конденсатах) определяется от 0,08 до 0,62 г/л $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ при высоком содержании SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до 5,5 г/л и общей минерализации 12,5 г/л. В водах, нагретых до $114-120^\circ$, сумма $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ колеблется от 0,7 до 2,1 г/л. Природные растворы типа вод месторождения Больше-Банного,



Камчатка — $\frac{SO_4 69Cl 121HCO_3 10}{(Na + K) 98CaOMgI}$ (скв. 31, глуб. отбора 130 м) — также свидетельствуют об устойчивости в земных слоях перегретых растворов сульфатов и бикарбонатов до значительно больших концентраций, чем приведенные в кол. 4 (см. табл. 1). Присутствие в растворе в преобладающем количестве хлор-иона не только не уменьшит, но даже увеличит растворимость карбонатов и сульфатов (Смит, 1968).

Следовательно, если бы инфильтрационная составляющая входила в состав хлоридно-натриевых вод, она должна была бы проявиться в виде более высокого количества выщелоченных компонентов. Кроме того, остывающие растворы относятся к активированным растворам и их способность удерживать в своем составе растворенное вещество выше, чем у обычных (Летников и др., 1970).

4. Хлоридно-натриевые перегретые воды районов молодой вулканической деятельности планетарно однообразны.

Состав перегретых хлоридно-натриевых вод практически одинаков (минерализация колеблется всего в 2,5—3 раза) и не зависит от состава пород, среди которых они выходят — от риолитов (Йеллоустон, Вайракей) до андезитов и базальтов (Камчатка, Исландия). Легко допустить постоянство состава эндогенной составляющей, так как флюид должен отделяться в определенных, вероятно, нешироких пределах давления и температуры, и, по-видимому, связан с очагами кислой магмы. В то же время трудно предполагать постоянство инфильтрационной составляющей и выдержанность соотношения: эндогенная составляющая — инфильтрационная составляющая.

Экспериментальные исследования (Хитаров, 1957) по растворимости минералов горных пород при повышенных температурах и давлениях показали, что комбинация компонентов в растворе, продвигающемся по участку породы, зависит не только от состава силикатных минералов, но меняется также от зоны к зоне, которые различаются по температуре и давлению или по обоим параметрам вместе. Поступление новых компонентов зависит от уже сформировавшегося состава раствора. Например, для гранодиорита при равном количестве натрия раствора хлористого натрия интенсивней переводят в раствор калий, чем в случае действия на гранодиорит раствора бикарбоната натрия. Одновременно усиливается подвижность кальция. Комбинация условий в верхней части коры, которая могла бы привести к формированию фактически наблюдаемых природных растворов (см. табл. 1), должна быть жестко узкой как по составу пород и их последовательности, так и по их структурным особенностям, что практически невозможно.

Все исследователи отмечают общее выравнивание физико-химических свойств горных пород с глубиной (Белосов и др., 1966). Самыми пестрыми по своим физико-химическим характеристикам являются верхние части земной коры, где формируются рассматриваемые гидротермы. Однообразие хлоридно-натриевых перегретых вод достойно специального изучения, так как во всех случаях они прошли в земной коре путь в несколько километров. Скорее всего, это свидетельство их движения преимущественно по открытым трещинным зонам, а не диффузно через толщу пород. Возможно, имеет место «самокаптаж» путей движения окислами кремния.

Фильтрационный эффект не мог сказаться сколько-нибудь заметно на формировании их химического состава. Минерализация вод — выше предельных концентраций растворов, с которых начинается дифференциация компонентов при фильтрации (0,01 N и меньшей концентрации растворы, согласно графикам Жарикова, 1968). Если считать направление фильтрации снизу вверх, хлоридно-натриевые воды отвечают раствору после фильтрации (под фильтром — в экспериментах) и, согласно выведенному ряду подвижности компонентов при фильтрации

$Pb^{+} < Cs^{+} < K^{+} < Na^{+} < Li^{+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Fe^{2+} < Fe^{3+} < Al^{3+}$ (Алехин, 1970), вода на выходе должна быть сложного состава, а не натрий-калиевого. Необъяснимо с этих позиций и высокое содержание в водах малоподвижного цезия.

Таким образом, представление о генезисе хлоридно-натриевых перегретых вод молодых вулканических областей по схеме растворения эндогенных эманаций в инфильтрационных водах не находит подтверждения в особенностях химического состава исследуемых гидротерм. Однако известно, что глубинный силикатный расплав недонасыщен по воде и не может поэтому отторгать в течение сотен тысяч лет такие огромные массы воды, какие выносятся гидротермальными системами, без дополнительного внешнего ее источника. Если горячий флюид, по предположению В. В. Аверьева (1966), является продуктом глубинных зон Земли, то вся вода (H_2O) хлоридно-натриевых гидротерм должна быть ювенильной (не бывшей в кругообороте, первичной), что невозможно не только согласно данным изотопного анализа, но и с точки зрения темпов накопления воды как продукта дегазации мантии. Ориентировочный расчет показывает, что если хлоридно-натриевые воды были бы единственным поставщиком на поверхность ювенильной воды (а она поставляется дополнительной магмой при извержениях), то и тогда общее количество ее было бы значительно больше фактического объема воды в гидросфере, т. е. в состав хлоридно-натриевых гидротерм должна входить возрожденная вода.

В качестве возможного способа формирования хлоридно-натриевых перегретых вод предполагается механизм ассимиляции свободных напорных, но не поровых, как полагал Szadeczky-Kardoss (1960), подземных вод магматическим очагом и последующее отторжение водного флюида. По отношению к поровым водам магматический очаг выступает как зона просушки, поэтому поровые воды окружающих пород не могут быть источником дополнительной воды.

Представления кажутся вероятными в свете материалов по растворимости воды в силикатных расплавах и распределению ее по вертикальной магматической колонне (Кеннеди, 1957).

Данные изотопного анализа водорода и кислорода воды гидротерм подтверждают предполагаемую схему их генезиса. При ассимиляции метеорных вод и последующем отторжении магматическим очагом водного флюида соотношение изотопов водорода не должно измениться, так как водороду воды практически не с чем обмениваться; кислород же несколько утяжелится за счет обмена с кислородом силикатов. Добавка ювенильной воды должна также несколько утяжелить элементы, однако она может быть очень незначительной. Изотопный состав водорода хлоридно-натриевых перегретых вод сходен с таковым метеорных вод, а изотопный состав кислорода по последним данным отличается обогащенностью O_{18} (Интерсон, ссылка по Пиннекеру, 1966; Белевцов, 1970; и др.). О том, что магма может быть «лифтом» для воды и, более того, образование гранитных магм стало возможно на Земле только после образования гидросферы, говорил И. Н. Кушнарев (1969). На возможность ассимиляции метеорных вод магматическим очагом указывал и А. Эллис (1970).

Возможно, ассимиляция напорных вод коры есть закономерный этап развития очагов кислых гранитных магм и перегретые хлоридно-натриевые воды являются отторгающимся магматическим флюидом в том виде, как он достигает поверхности Земли, когда в силу структурных особенностей конкретных участков не происходит перехвата холодными водами коры, флюид оказывается не в гидрогеологически закрытой структуре, не дифференцируется и т. п.

Если представления о генезисе хлоридно-натриевых перегретых вод как о водном флюиде, отторгающемся в ходе развития магматического

очага, верны, то геохимические тенденции, имеющие место при дифференциации магмы в процессе становления очагов, должны прослеживаться и в хлоридно-натриевых перегретых водах, отражая единство силикатных магматических продуктов и гидротерм как производных единого магматического процесса. Для выяснения геохимических особенностей процесса наиболее удобно использовать в качестве индикатора микрокомпоненты и отношения между ними.

В ходе развития единой комагматической серии пород и далее — пегматитового процесса идет накопление всех щелочных элементов, особенно лития и цезия. Литий и цезий достаточно отличаются по своим свойствам, но в пегматитах они ассоциируют (Гинзбург, Ставров, 1969; Ставров, 1963). Аплиты, рассматриваемые как инъекции неостывшей гранитной магмы, кристаллизующейся в условиях быстрого удаления летучих, по данным О. Ставрова (1963), оказываются обедненными цезием и литием, которые были вынесены вместе с другими летучими. Отмечается вынос цезия и лития в эндоконтакты и обогащение ими же апикальных участков гранитных массивов.

В табл. 2 приводятся содержания редких щелочных элементов и отношения между ними в хлоридно-натриевых перегретых водах молодых вулканических областей.

Таблица 2

Редкие щелочные элементы в хлоридно-натриевых перегретых водах молодых вулканических областей

Район, источник	Литий		Рубидий		Цезий		Li:Rb:Cs	Cs:Rb	Автор
	мг/л	% минерал.	мг/л	% минерал.	мг/л	% минерал.			
<i>Камчатка</i>									
Паужетское м-ние	3,45	0,107	0,23	0,0072	0,37	0,010	100 : 7 : 11	1,70	Г. И. Арсано- нова
Узон. ист. «Главный Грифон»	5,83	0,22	0,59	0,023	0,47	0,017	100 : 10 : 8	0,80	»
Долина Гейзеров, гейзер «Великан»	3,10	0,17	0,40	0,022	0,37	0,021	100 : 13 : 12	0,93	»
Киреунские, грифон «Печка»	2,60	0,20	0,19	0,014	0,22	0,017	100 : 7 : 3 : 8	1,16	»
<i>Курильские острова</i>									
Кунашир, Горячий пляж, скв. 3	1,10		0,18		0,12		100 : 16 : 11	0,69	»
<i>Япония</i>									
о. Кюсю, Оотаке, of Wall Шноноха (префектура Нарат)	4,05	0,14	0,48	0,016	0,71	0,024	100 : 12 : 18	1,47	»
	4		0,40		0,30		100 : 10,7 : 5	0,75	Ellis, Wiel- son, 1960
<i>Новая Зеландия</i>									
Ист. пл. Вайракей	9,70	0,32*	2,10	0,070*	1,80	0,060*	100 : 20 : 19	0,86	Эллис, 1965
Ист. пл. Вайотапу	4,70	0,16*	0,50	0,017*	0,70	0,023*	100 : 11 : 15	1,40	»
Ист. пл. Каверау	4,60	0,15*	0,45	0,015*	0,35	0,012*	100 : 10 : 8	0,77	»

* Рассчитано ориентировочно при минерализации 3 г/л.

Хлоридно-натриевые воды обогащены всеми щелочными элементами, но особенно литием и цезием (Арсанова, 1969), причем характер отношения между щелочными элементами и их высокие содержания также планетарно однообразны. В пегматитовом процессе наблюдается геохимическая связь бора с цезием. Хлоридно-натриевые воды содержат очень много бора. Отношение Rb/Cs имеет тенденцию в ходе становления интрузий и пегматитового процесса падать до значения 10—5.

Хлоридно-натриевые воды имеют довольно устойчивое отношение Rb/Cs около 1. Отношение K/Rb также падает в ходе развития пегма-

титового процесса до 200—150. Хлоридно-натриевые воды характеризуются отношением K/Rb, равным 390—160.

Наблюдаемое сходство имеет далеко идущие последствия и требует дополнительного изучения и сравнения. Ограничимся лишь констатацией единства геохимических тенденций как отражения генетического родства.

Проблема происхождения термальных вод чрезвычайно сложна и решается уже не первое столетие. Анализ материалов по общесолевому составу вод и особенностям распределения в них микрокомпонентов лишь ограничивает некоторые предыдущие реконструкции. Предложенная модель генезиса хлоридно-натриевых перегретых вод нуждается в обсуждении ее соответствия природным процессам специалистами смежных геологических специальностей, однако и все иные возможные схемы происхождения должны учитывать и объяснять приведенные выше особенности их химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

- Аверьев В. В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью. Современный вулканизм. М., «Наука», 1966.
- Арсанова Г. И. К геохимии редких щелочей в термальных водах вулканических областей.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.
- Белевцев Я. Н. О глубинных источниках эндогенного рудообразования.— В кн.: Современные минералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Гинзбург А. И., Ставров О. Д. К геохимии цезия.— «Геохимия», 1969, № 4.
- Данилова Г. И. О выщелачивании алюмосиликатных изверженных горных пород.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. X. Л., 1966.
- Иванов В. В. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. (Тр. лаборатории вулканологии), вып. 19, 1961.
- Кадик А. А., Ступаков Е. П. Моделирование температурных полей околомагматических тел значительной радиальной протяженности.— «Геохимия», 1970, № 1.
- Кеннеди Дж. О роли воды в магме.— В кн.: Земная кора. М., ИЛ, 1957.
- Киссин И. Г., Пахомов С. И. Некоторые данные о роли высоких температур и давлений в формировании химического состава подземных вод.— «Докл. АН СССР», 1965, 163.
- Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.
- Кушнарев И. П. Глубины образования эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1969.
- Летников Ф. А., Кашеева Т. В., Минцис А. Ш. О роли генетического фактора в эволюции гидротермальных систем.— В кн.: Современные минералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Пажетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.
- Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966.
- Смит Г. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.
- Ставров О. Д. Геология месторождений редких элементов. М., 1963.
- Хитаров Н. И. Соотношение между водой и магматическим расплавом.— «Геохимия», 1960, № 7.
- Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов. 1961. (Тр. лаборатории вулканологии, вып. 19).
- Хитаров Н. И. и др. Влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов.— «Геохимия», 1970, № 6.
- Шубенин Н. Г. и др. Особенности формирования и гидрохимическая зональность подземных вод Красноярского края и Тувинской автономной республики.— «Вопросы гидрогеологии и гидрохимии», Иркутск, 1969, вып. IV.
- Эллис А. Дж. Геохимия гидротерм вулканических районов.— В кн.: Проблема геохимии. М., «Наука», 1965.
- Эллис А. Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.

В. М. СУГРОБОВ, А. М. ЧИРКОВ

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ РАДОНА В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ КАМЧАТКИ

В сообщении обсуждаются предварительные результаты определения радона в газах поверхностных и субповерхностных термопроявлений гидротермальных систем Камчатки. Исследовались в основном спонтанные газы.

Концентрации радона измеряли с помощью сцинтилляционных эманометров «Альфа-1» и ЭМ-6. Собираемый из источников и скважин газ через осушитель вводился непосредственно в камеры эманометров. Одновременно с отбором проб на радон из тех же точек брали пробы газа на химический анализ. Анализы показали, что примесь воздуха в спонтанных газах незначительна. Содержание кислорода в 78% случаев составляло менее 5%, отношение N_2/O_2 изменялось от 76 до 4, в большинстве случаев оно было больше 10. Поэтому в измеренные величины концентраций радона поправка на разбавление воздухом не вводилась. В составе газов преобладали CO_2 (до 96%) или N_2 (до 97%), в незначительных количествах (от сотых долей до 4%) присутствовали CH_4 , H_2 и H_2S .

Всего было сделано около 250 определений радона в девяти гидротермальных системах и термальных источниках. Исследования проводились как на высокотемпературных, так и на низкотемпературных системах с температурой воды в недрах соответственно больше и меньше $100^\circ C$.

Высокотемпературные системы — Паужетская, Узон-Гейзерная, Больше-Банная, Киреунская, Кошелевская и источники Академии наук — приурочены к вулcano-тектоническим депрессиям грабенсинклиналей, низкотемпературные — Начикинская, Налычевская, Карымские источники — к наложенным структурам горст-антиклинальных поднятий или переходным зонам между упомянутыми грабен-синклиналями и горст-антиклинориями.

Результаты измерений радона сведены в таблицу, из данных которой видно, что наиболее высокие концентрации зафиксированы в высокотемпературных системах и достигают величины $1,5 \cdot 10^{-7}$ кюри/л. В низкотемпературных системах и источниках содержание радона не превышает $8 \cdot 10^{-9}$ кюри/л.

По нашему мнению, наблюдаемый резкий контраст содержаний радона в выделенных двух типах систем не случаен, он является отражением их различного генезиса или стадий развития. Дело в том, что эти системы существенно отличаются по основным показателям: тепловой мощности, количеству выносимой горячей воды, химическому составу терм.

Формирование высокотемпературных гидротермальных систем в настоящее время большинство исследователей связывает с активным поступлением эндогенного флюида в верхние слои земной коры. Во многих работах последних лет отмечается, что при этом происходит направленный перенос рудогенных элементов, в том числе и тяжелых радиоактивных металлов, из глубин к поверхности. Источником повышенных содержаний радона в поверхностных термопроявлениях может быть радий, который привносится в нижние части высокотемпературных систем глубинными эманациями и концентрируется вблизи или в самих термовыводящих каналах. Интенсивная миграция радона к поверхности свя-

Содержание радона в спонтанных газах гидротермальных систем и источников Камчатки

Гидротермальная система, источник	Т воды на поверхности, °С	Количество определений радона	Количество опробованных точек в том числе с содержанием 10 ⁻¹⁰ кюри/л							Максимальная концентрация радона, 10 ⁻¹⁰ кюри/л
			всего	50	50-100	100-200	200-300	300-400	400-500	

Высокотемпературные системы и источники

Узон-Гейзерная . . .	30-98	73	56	11	11	11	5	6	2	10	1000
Паужетская	47-100	34	30	6	6	3	1	4	4	2	650
Больше-Банная . . .	40-98	15	15	—	3	1	3	3	2	3	1500
Киреунская	48-98	7	7	1	—	1	1	2	2	—	485
Источники Академии наук . . .	99	4	2	—	—	—	2	—	—	—	260
Кошелевская	35-99	8	8	3	2	3	—	—	—	—	180

Низкотемпературные системы и источники

Начикинская	75-80	11	2	—	2	—	—	—	—	—	80
Нальчевская	68-70	13	2	2	—	—	—	—	—	—	8
Карымские источники	24-40	81	1	1	—	—	—	—	—	—	5

зана с передвижением вторичного пара, возникающего при вскипании на глубине, и дегазацией высокотермальных вод. Это подтверждается характером распределения радона в конкретных гидротермальных системах. В системах, где области формирования и разгрузки гидротерм пространственно отделены, концентрация радона убывает по мере удаления от очага нагрева (Киреунская, Паужетская). В том случае, когда области формирования и разгрузки совпадают (Узон-Гейзерная), повышенные содержания радона отмечаются на участках выхода исходных хлоридно-натриевых терм, т. е. распределение радона в общих чертах согласуется с гидрохимической зональностью и, по-видимому, связано с динамикой потока гидротерм.

Следует иметь в виду, что на отдельных участках термоаномалий могут создаваться условия, когда эндогенные эманации «протыкают» (по В. В. Аверьеву) водоносную систему, ускоряя тем самым транспортировку газов. Это позволяет при относительно короткой жизни радона (период полураспада $T=3,825$ дня) дать высокие его содержания на поверхности. Например, для Паужетской системы при тепловой мощности 25 тыс.—75 тыс. ккал/с и расходе пара 100 кг/с скорость подъема пара для площади наиболее активных термопроявлений составит 30—90 м/сут. Если миграция радона происходит с той же скоростью, то за время 2,5 T он пройдет путь 300—900 м. Однако вполне допустимо предположение как о большей скорости подъема радона по сравнению с паром (за счет более раннего отделения от раствора), так и о возможном увеличении времени транспортировки до 5 T .

Мысль о том, что высокие концентрации радона обусловлены повышенным содержанием радия в воде, оказывается несостоятельной. Предпринятая нами попытка определения радия в узонских термах дала отрицательный результат, хотя применяемая методика позволяла уловить эффект, если бы содержание радия было намного выше фонового. Вместе с тем пониженное содержание радона в низкотемпературных системах, формирование которых трудно связывать с интенсивным внедрением эндогенных эманаций, служит, вероятно, косвенным подтверждением связи радона с последними.

В настоящее время можно высказать лишь гипотетические предположения о причине аномальных концентраций радона в гидротермальных системах. По нашему мнению, этот факт свидетельствует о постоянном привносе в период развития систем глубинных эманаций, обусловливающих интенсивный массо- и теплоперенос. Независимо от выяснения причин повышенных концентраций радона в высокотемпературных системах отмеченное его распределение можно использовать для оконтуривания площадей распространения гидротерм, а также термовыводящих трещинных зон путем эманационной съемки и тем самым повысить эффективность поисково-разведочных работ на высокотемпературные гидротермы.

Анализ распределения радиоактивных элементов в гидротермах, субповерхностных коллекторах и газах позволяет подойти к оценке скорости переноса глубинного флюида и возможной глубины его генерации, поскольку радиоактивные превращения протекают во времени по строгим законам.

Поэтому мы считаем необходимым обратить внимание на исследование радиоактивности газов и воды в связи с проблемой происхождения гидротермальных систем и разработкой теории современного гидротермального процесса.

Г. Ф. ПИЛИПЕНКО

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

ГИДРОТЕРМЫ КАЛЬДЕРЫ УЗОН

Работами Института вулканологии последних лет установлено существование очень крупной гидротермальной системы в Восточной вулканической зоне Камчатки, которая, как и заключающая ее кольцевая вулcano-тектоническая депрессия, названа Узон-Гейзерной. Поверхностным проявлением этой системы служат мощные выходы парогидротерм в кальдере Узон и долине р. Гейзерной. Естественная тепловая мощность полей оценивается в 140 тыс. ккал/с, энтальпия теплоносителя в очагах разгрузки составляет не менее 250 ккал/кг, а удельный вынос тепла превышает средний планетарный на четыре порядка. Термальные поля сопровождаются хорошо выраженными гидрохимическими аномалиями, фиксирующими зоны разгрузки перегретых хлоридных натриевых вод, типичных для областей активного вулканизма. В пределах депрессии наблюдается тесная пространственная связь между гидротермальной деятельностью и кислым вулканизмом (Аверьев и др., 1969).

Многие годы широкой известностью пользуются Камчатские гейзеры. Эти источники относительно хорошо изучены (Т. И. Устинов, В. В. Иванов, С. И. Набоко, В. В. Аверьев и др.). Не меньший научный интерес вызывают термальные источники кальдеры Узон, детально исследованные в последние годы. Узонское термальное поле по разнообразию форм проявления гидротермальной активности, полноте гидрохимических типов вод, характеру рудной минерализации не имеет равных на Камчатке. Оно отличается и наиболее высокими тепловыми параметрами теплоносителя, поступающего к очагу разгрузки. Эти особенности Узонского месторождения гидротерм определяются условиями их разгрузки, непосредственно над областью их формирования в отличие от месторождений с наведенными термальными потоками, где вы-

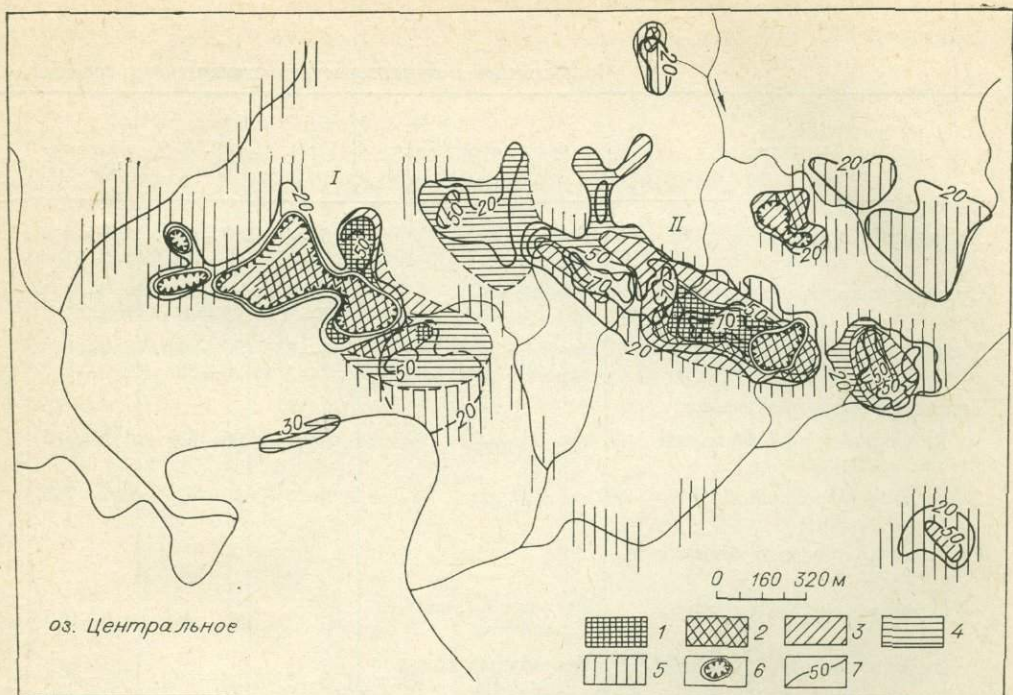


Рис. 1. Карта гидрохимической зональности очага разгрузки узонских парогидротерм (по состоянию на июль — сентябрь 1966—1967 гг).

Зоны разгрузки: 1 — хлоридно-натриевых вод; 2 — сульфатно-хлоридно-натриевых вод; 3 — хлоридно-сульфатно-натриевых вод; 4 — гидрокарбонатно-хлоридных и хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых вод; 5 — сульфатных, гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатно-гидрокарбонатных вод сложного катионного состава; 6 — кислые термальные озера (рН 2—3); 7 — изотермы по замерам температуры на глубине 0,5 м. I — термальный участок оз. Фумарольного; II — Восточное термальное поле.

ходы термальных вод удалены от области их нагрева (Паужетское, Кошелевское, р. Жировой и др.). Это обусловлено геологическим строением кальдеры и является, пожалуй, самой характерной чертой Узонского месторождения парогидротерм (рис. 1). Формирование этого месторождения связывается с системой тектонических трещин, развивающихся над глубинным разломом, существование которого подтверждается условиями развития Узон-Гейзерной вулканотектонической структуры в четвертичный период. Это обстоятельство позволяет считать гидротермальную систему Узон наиболее интересным объектом для установления закономерностей химической дифференциации глубинных высокотемпературных растворов при их миграции к очагу разгрузки.

Кальдера Узон представляет собой молодую депрессию диаметром 10 км с амплитудой погружения в несколько сотен метров, вложенную в Узон-Гейзерную кольцевую структуру. Как и главная кольцевая структура, эта впадина образовалась в результате серии вулканических взрывов и обрушений при катастрофических игнимбрито- и пемзообразующих извержениях в среднем — верхнем плейстоцене. Эксплозивная деятельность сопровождалась выжиманием по глубинным разломам остаточных порций кислой магмы в виде экструзий. Депрессия заполнена кальдерно-озерными образованиями, представленными туфовым и пемзовым материалом разной плотности, мощностью в несколько сотен метров.

Такая геологическая структура благоприятна для локального накопления подземных вод. Здесь, на участке аномально-высокой плотности теплового потока, были созданы условия для возникновения арте-

Сравнительная характеристика химического состава

Тип воды	Форма проявления	pH	T, °C	Общая минерализация, г/л
Хлоридно-натриевая	Источники	6—8	80—кип.	1,5—4,5
	Озера	2—3	40—55	2—3
Сульфатно-хлоридно-натриевая	Источники	5—7,5	70—кип.	1—3
	Озера	2—3	25—40	1,5—3
Хлоридно-сульфатно-натриевая	Источники	4—6,5	50—кип.	0,5—1,5
	Озера	2—3	20—35	0,8—1
Гидрокарбонатно-натриевая:				
Хлоридно-гидрокарбонатно-натриевая	Источники	6—7	60—80	0,5—0,6
Сульфатно-гидрокарбонатная (Na, Ca, Mg)	Источники	5,5—7,5	20—60	0,5—1,5
Сульфатная разного катионного состава:				
Сульфатная (Na, Ca, Mg)	Источники, кипящие грифоны	5	30—кип.	0,3—0,6
Сульфатная (Al, H, Fe, NH ₄ ...)	Бессточные котлы и водоемы	1,5—3	20—кип.	1,5—3 и более

Примечание. Аналитики: Г. Д. Вейнребе, Р. А. Шувалов (лабораторные анализы); И. И. Лития; Е. Зотова (определение мышьяка, исследования 1966—1967 г., июль — август).

зианских горизонтов перегретых вод, гидравлически связанных системой разломов с поступающим из недр высоконагретым теплоносителем, и с инфильтрационными водами, поставляющими основную массу воды в гидротермальную систему.

Термопроявления сосредоточены в западной, самой раздробленной, части кальдеры. Эта зона ограничивает участок местного центра эксплозивной деятельности конца верхнего плейстоцена, сопровождающейся выбросом пемз. Здесь образовалась крупная взрывная воронка диаметром до 6—7 км, заполненная на глубину первых сотен метров самыми молодыми озерными осадками. Взрывная воронка подновила тектонические разломы в основании депрессии и стала играть роль центрального термовыводящего канала.

Узонская термоаномалия занимает наиболее пониженную, сглаженную часть дна кальдерной чаши. Это понижение хорошо выражено в рельефе и в общих чертах повторяет контуры молодой эксплозивной воронки. Основная группа кипящих источников сосредоточена в трехкилометровой полосе последовательно расположенных парящих площадок и термальных озер шириной в 200—350 м. Источники выходят среди топких болот на высоте 655 м над ур. моря. Здесь выносятся 90% общего количества тепла, теряемого термоаномалией, и находятся основные выходы перегретых хлоридно-натриевых вод. Их разгрузка однозначно указывает, что привнос тепла в приповерхностную зону осуществляется водой, а не газом.

В кальдере Узон наблюдаются все возможные формы поверхностной гидротермальной активности, присущие зонам разгрузки перегретых вод. Это источники, проявляющиеся множеством бурлящих воронок, реже — трещинными высачиваниями, многочисленными грязевыми котлами и вулканчиками, парящими и в разной степени прогретыми площадками с рассредоточенными выходами газопаровых струй. Температура источников 45—102°С. Источники характеризуются высокой

основных типов термальных вод кальдеры Узон

Основные компоненты, мг/л						Некоторые специфические компоненты, мг/л			
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	(Ca+Mg) ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H ₂ SiO ₃	HBO ₂	As ³⁺	Li ⁺
>500	<100	<50	<50	>500	до 130	353	265	2,2	6,1
>800	300—500	Нет	<50	>500	до 100	358	117	0,6	2,0
300—800	300—500	<100	<50	300—500	до 50	261	150	1,5	1,5
300—800	300—500	Нет	<50	300—500	до 50	233	152	0,6	1,9
100—300	100—300	<100	<30	150—300	до 50	243	60,7	0,6	—
100—300	100—300	Нет	<20	100—300	до 50	—	—	—	—
100—300	до 100	300—500	до 50	100—300	до 50	265	12,7	0,2	0,4
<50	до 300	300—750	до 200	до 150	<20	104	—	0,02	0,09
<50	до 500	<50	до 100	до 100	<20	—	2	Следы	—
Нет	>500	Нет	до 50	<5	<5	240	6,1	—	0,02

В. В. Пономарев, Г. В. Прохорова, В. С. Тихомиров (полевые анализы); Г. И. Арсанова (определе-

газонасыщенностью, режим излива пульсирующий, в редких случаях — слабый гейзерный.

Для узонских термопроявлений характерно развитие кратероподобных воронок глубиной в 25—40 м и диаметром в 25—150 м, связанных с зонами тектонической трещиноватости, подводящими термальные растворы. Эти воронки заняты горячими озерами, в дне таких воронок разгружаются перегретые воды. Есть основания полагать, что воронки образовались в результате «гидротермальных» взрывов при прорывах перегретых вод к поверхности, как это наблюдается в геотермальном районе Вайотану — Новая Зеландия (Lloyd, 1960; Gross, 1963). Возможность проявления подобных форм гидротермальной активности на Камчатке предсказывал В. В. Иванов (1967).

До настоящего времени остается проблемным вопрос генезиса перегретых хлоридно-натриевых вод, широко распространенных в областях современного вулканизма. Особые дискуссии вызывает взаимосвязь щелочных хлоридных терм с сопутствующими им кислыми сульфатно-хлоридными растворами (Уайт, 1965). С этой точки зрения исключительное структурное положение кальдеры Узон позволяет получить ценные данные о гидрохимической обстановке в очаге разгрузки перегретых вод подобного типа.

В кальдере Узон на локальном участке выхода парогидротерм установлено широкое разнообразие химического состава термальных вод. Здесь встречены все основные типы вод, присущие зонам разгрузки высокотемпературных гидротермальных систем. Сравнительная характеристика химического состава основных типов термальных вод кальдеры Узон дана в табл. 1.

Расположение поверхностных выходов термальных вод различного состава подчиняется зональности, отражающей процесс химической дифференциации перегретых вод в очаге разгрузки. Наиболее полно гидрохимическая зональность проявляется в осевой, самой прогретой части

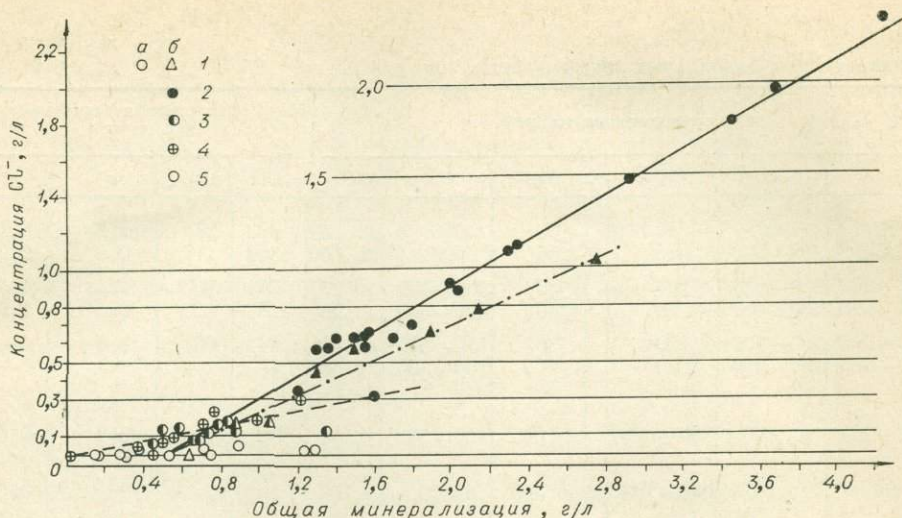


Рис. 2. График смешения термальных вод кальдеры Узон.

1 — водопроявления: а — источники, б — озера; 2—5 — химические типы вод: 2 — хлоридные и сульфатно-хлоридные, 3 — хлоридно-сульфатные, 4 — гидрокарбонатно-хлоридные, хлоридно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатные, 5 — сульфатные, гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-гидрокарбонатные.

термоаномалии, где сосредоточена основная группа кипящих источников и термальных озер. Все они расположены на одном гипсометрическом уровне. Здесь наблюдается хорошо выраженная концентрическая химическая зональность вод. Согласно с тепловой зональностью, она фиксирует основные каналы поступления теплоносителя на поверхность и грунтовый растек термальных вод (рис. 2).

В роли глубинного теплоносителя выступают на Узоне перегретые хлоридно-натриевые воды Паужетско-Вайракейского типа*. Это слабо-минерализованные воды (1,5—4,5 г/л) с pH-6—8, основные компоненты — Cl и Na — с высоким содержанием кремневой кислоты, бора, калия, редких щелочей и мышьяка. Вода содержит до 75—95% CO₂, до 10—15% H₂S, до 10% CH₄, до 5—25% N₂ и редких газов.

Хлоридно-натриевые термы по сравнению с другими выделенными на Узоне типами вод характеризуются максимальной минерализацией, максимальным содержанием хлора, натрия, калия и специфических компонентов. По мере удаления от центральных зон разгрузки к периферии в термальных водах наблюдается закономерное снижение концентраций перечисленных компонентов. Концентрация гидрокарбоната, наоборот, заметно возрастает. На этом фоне хорошо проявляется сульфатная зональность вод: малые содержания сульфата в хлоридно-натриевых водах, заметное увеличение (до 500 мг/л) в зонах, обрамляющих выходы хлоридно-натриевых вод, и дальнейший постепенный спад к периферии.

Резко повышенным содержанием сульфата характеризуются кислые воды бессточных котлов (pH=1,5—2). Они отличаются и наиболее сложным катионным составом (Al, Fe, H, NH₄). В этих водах отсутствуют или находятся в следах Cl, Na, K, B, As, редкие щелочи, являющиеся характерными компонентами глубинных вод. Как правило, такие термопроявления встречаются в краевых частях аномалии.

Такое же распределение химических компонентов сохраняется в кислых водах крупных термальных озер (табл. 2). Названные зоны идеально повторяются на двух, очень разных по характеру термопроявле-

* По классификации В. В. Иванова.

Химический тип воды	Место и дата отбора пробы	Температура, °С	Дебит, л/с	pH	Общая минерализация, г/л	Формула химического состава	Компоненты минерализации, мг/л																	Аналитик	
							Катионы										Анионы					Недйссол. мол.			
							H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	As ³⁺	Σ	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Σ	H ₂ SiO ₃		HBO ₂
Хлоридно-натриевый	Гейзеритовый № 25, Участок Южный, сентябрь 1966 г.	84	0,3	8	2064,35	$\frac{C194HC_3}{Na90K5}$	—	5,0	511,1	44,8	13,4	4,0	—	—	—	0,35	578,65	886,8	39,4	54,9	—	981,1	352,7	151,9	Шувалов Р. А.
Сульфатно-хлоридный и хлоридно-сульфатно-натриевый	Тройной № 74, II участок Восточного поля, июль 1967 г.	76	0,4	5,6	1608,3	$\frac{C168SO_429}{(Na+K)90Ca6}$	н.о	12,0	535,9	—	28,0	4,8	—	1,0	н.о	—	581,72	625,0	365,0	36,6	н.о	1026,6	—	—	Прохорова Г. В.
	Бурлящий № 77, III участок Восточного поля, сентябрь 1966 г.	95	1,0	7,15	1113,76	$\frac{C152SO_433}{Na73Ca10}$	н.о	15,0	200,0	20,2	24,7	7,3	н.о	н.о	н.о	0,63	267,2	231,9	195,0	115,9	н.о	542,0	243,0	60,76	Шувалов Р. А.
Гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый	Пульсирующий № 23, III участок Восточного поля, август 1966 г.	96	0,3	6,5	558,0	$\frac{SO_446Cl45}{(Na+K)74Ca12}$	н.о	10,0	147,2	—	20,0	7,2	—	1,0	н.о	—	185,4	142,0	194,0	36,6	н.о	372,6	—	—	Тихомиров В. С.
	Третий № 56, участок г. Белой, сентябрь 1967 г.	64	0,3	6,68	1587,3	$\frac{C147HCO_337}{Na77Ca10}$	—	7,5	337,5	49,3	38,1	10,1	н.о	н.о	н.о	н.о	442,2	312,0	143,2	424,7	н.о	879,9	265	—	Шувалов Р. А.
Хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый	Красный № 49, участок Южный, июль 1967 г.	65	1,5	6,5	1042,9	$\frac{HCO_356Cl33}{(Na+K)68Ca22}$	—	2,5	—	225,8	64,0	14,6	—	1,0	н.о	—	307,9	170,0	77,0	488,0	н.о	735,0	—	—	Прохорова Г. В.
Гидрокарбонатно-сульфатный и сульфатно-карбонатный (Na, Ca, Mg)	Кругленький № 34, площадка Цепочка август 1966 г.	80	0,8	7	533,0	$\frac{HCO_369Cl28}{(Na+K)58Ca22}$	—	4,5	—	96,5	32,0	14,4	—	н.о	н.о	—	147,4	71,0	9,6	305,0	н.о	385,6	—	—	Тихомиров В. С.
	Последний № 68, площадка Крайняя	55	Слабое выщелачивание	5,9	1386,9	$\frac{SO_475HCO_320}{Mg53(Na+K)38}$	н.о	3,0	—	154,1	24,0	113,0	—	3,0	0,8	н.о	297,9	28,4	633,0	219,6	н.о	881,0	208	—	Прохорова Г. В.
Сульфатный (Na, Ca, Mg)	Узонский «Нарзан» № 100, северо-западный склон г. Белой, октябрь 1967 г.	20	2,5	6,14	1260,2	$\frac{HCO_371SO_423}{Na42Ca31Mg24}$	н.о	н.о	146,1	15,1	94,2	44,1	н.о	н.о	н.о	—	299,5	32,6	171,2	652,9	н.о	856,7	104	—	Шувалов Р. А.
	Оз. Банное № 9, I участок Восточного поля, сентябрь 1966 г.	40 (на стоке)	6,5	6,5	237,1	$\frac{SO_484HCO_38}{Na37Ca24Mg20}$	н.о	1,0	25,0	7,8	20,0	6,9	н.о	н.о	н.о	н.о	60,7	9,6	146,5	18,3	н.о	174,4	—	2,02	Шувалов Р. А.

ний участках — Восточном поле и оз. Фумарольном (парящие площадки и озеро). В этом проявляется тесная связь между щелочными хлоридно-натриевыми и кислыми сульфатно-хлоридными водами Узона (см. рис. 2).

Зональное распределение химических компонентов в термальных водах источников и кислых термальных озер указывает на генетическую общность всех наблюдаемых здесь химических типов вод. Плавный переход одного состава воды в другой повторяется концентрической зональностью вод вокруг термовыводящих каналов (табл. 3). Основные причины появления столь разнообразных по составу вод на ограниченном пространстве и их зонального распределения по площади, по нашему мнению, следующие.

1. Подземное вскипание глубинных гидротерм в зоне очага разгрузки, сопровождающееся их дегазацией, отделением парогазового дифференциата и его частичной конденсацией.

2. Разбавление глубинных гидротерм при смешении с инфильтрационными и конденсатными водами, отражающееся в закономерном убывании минерализации, температуры и содержания характерных компонентов от центра очага разгрузки к его периферии.

3. Концентрирование глубинных гидротермальных растворов вследствие испарения в бессточных кипящих водоемах (случай рассредоточенной разгрузки хлоридно-натриевых вод), см. рис. 2 — правая верхняя часть графика.

4. Накопление естественных конденсатов парогазовых струй в бессточных котлах и водоемах (образование кислых конденсатных вод выщелачивания).

Появление сульфат-иона в «смешанной» воде сульфатного ряда связывается с процессом окисления сероводорода, выносимого парогазовым дифференциатом, за счет кислорода грунтовых вод.

Предполагается, что в формировании кислых вод озер основную роль играет микробиологический процесс окисления сероводорода и серы до серной кислоты. Свидетельством существования на Узоне серобактерий служат характерные серовато-белые и желтые налеты («колонии» таких бактерий), обильно развивающиеся в береговых обрывах термальных озер и на стенках многих термальных грифонов. Иным путем трудно объяснить поокисление термальных вод озер до $\text{pH} = 2,5$, когда ничем другим их химический состав (по типам вод) не отличается от состава термальных вод источников с $\text{pH} 5-8$.

В очаге разгрузки при нарушении фазовых равновесий в термальных растворах в условиях смены гидрохимической обстановки от окислительно-восстановительной к резко окислительной происходит обильное выпадение из раствора у поверхности минеральных новообразований — гейзерита, серы, пирита, реальгара, антимонита, киновари и аурипигмента (С. И. Набоко и С. Ф. Главатских, 1968—1969). Интенсивное гидротермальное изменение пород и минералообразование по трещинам в зоне парообразования оказывает существенное влияние на формы проявления гидротермальной активности. Создаются местные водоупоры, зарастают старые трещины, возникают новые каналы миграции термальных вод и т. д. Эти процессы отражаются и на режиме химического состава термальных вод источников.

Показанное перераспределение химических компонентов при распаде единого теплоносителя на отдельные фазы в процессе разгрузки гидротерм (жидкая — парогазовая — твердая) позволяет считать, что хлоридно-натриевая вода состава в экв. % $\frac{\text{Cl}95\text{HCO}_33}{\text{Na}90\text{K}5}$ $\text{pH} = 8$, $\text{M} = 2,0$ г/л, наблюдающаяся на поверхности, связанная с открытыми трещинами, является конечным продуктом химической дифференциации глубинного гидротермального раствора, питающего систему. Этот вывод, видимо, справедлив и для других месторождений гидротерм.

Краткая характеристика химического

Тип воды	Номер источника	Название озера, термальный участок	Размер озера, м	Максим. глубина, м	T, °C у поверхности / макс. у дна	pH
Кислая сульфатно-хлоридная и хлоридно-сульфатно-натриевая	26	Оз. Малое, Южный участок Озерного поля	20×30	—	39	3,0
	50	Оз. Забытое, участок Теплых болот Озерного поля	20×20	—	55	<3,0
	29	Оз. Фумарольное (основное озеро, его ю.-в. часть)	600×300	25	$\frac{23}{125}$	2,6
	75	Оз. Хлоридное, II участок Восточного поля	150×130	40	$\frac{30-55}{86}$	3,0
	18	Оз. Восьмерка (Северное озерко)	100×40	16	$\frac{21}{115}$	2,3
	19	Оз. Восьмерка (Южное озерко)	80×80	—	19	2,5
Кислая сульфатная сложного катионного состава	59	Оз. Тихое, участок г. Белой	20×30	—	19	3
	82	I озерко оз. Фумарольного	180×80	23	$\frac{32}{126}$	2,2
	44	II озерко оз. Фумарольного	60×50	12	$\frac{24}{80}$	2,2
	96	Оз. Кислое, Западное поле	15×20	—	30	1,5
Слабо кислая разного состава	88	IV озерко оз. Фумарольного	80×80	20	$\frac{43}{95}$	5,6
	71	Оз. Серное, I участок Восточного поля	14×15	—	75	5,3
	37	Оз. Синий Котел, пл. Цепочка	25×20	—	72	6,65
	9	Оз. Банное, I участок Восточного поля	30×40	21	$\frac{43}{115}$	5

В отличие от других гидротермальных систем, где удается проследить лишь фрагменты генетического ряда гидротерм, на Узоне он представлен полностью. Полнота и четкость проявления гидрохимических зон объясняется гипсометрическим положением участка выхода перегретых вод, а также специфическими условиями их разгрузки. Очаг раз-

состава вод термальных озер Узона

Формула ионного состава	Основные компоненты					Некоторые специфические компоненты в мг/л		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁺	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	H ₂ SiO ₃	HBO ₂	As ³⁺
M _{2,8} $\frac{Cl_{176}(SO_4+HSO_4)_{24}}{Na_{73}Ca_7H_6}$	1035	454	2,3	624	62	358	117,5	0,5
M _{2,2} $\frac{Cl_{173}(SO_4+HSO_4)_{27}}{Na_{76}H_{10}K_4}$	773	385	3,1	529	42	270	101,3	1,25
M _{1,7} $\frac{Cl_{168}(SO_4+HSO_4)_{32}}{Na_{65}H_{20}K_5}$	653	416	5,5	407	50	233	151,9	0,6
M _{1,1} $\frac{Cl_{188}SO_4_{12}}{(Na+K)_{89}Ca_4}$	440	317	—	340	—	—	—	1,6
M _{0,8} $\frac{SO_4_{51}Cl_{49}}{(Na+K)_{90}Fe_4}$	277	316	—	260	—	—	—	—
M _{0,8} $\frac{SO_4_{61}Cl_{39}}{(Na+K)_{90}Fe_6}$	170	355	—	254	—	—	—	—
M _{0,7} $\frac{(HSO_4+SO_4)_{82}Cl_{18}}{(Na+K)_{71}H_{12}Ca_7}$	70	442	1,31	183	—	—	—	—
M _{1,0} $\frac{(HSO_4+SO_4)_{73}Cl_{27}}{(Na+K)_{59}H_{28}}$	171	605	4,9	218	—	—	—	—
M _{0,6} $\frac{(HSO_4+SO_4)_{100}}{H_{53}(ME)_{24}Fe_{13}}$	Нет	480	5,29	55	—	—	—	—
M _{3,0} $\frac{(HSO_4+SO_4)_{100}}{Al_{39}H_{27}Fe_{22}}$	1,4	2301	11,1	4,5	3,4	240	6,1	—
M _{1,0} $\frac{Cl_{191}SO_4_8}{(Na+K)_{91}Ca_3}$	570	67	Нет	382	—	—	—	1,8
M _{2,1} $\frac{Cl_{155}SO_4_{42}}{Na_{70}NH_4_{13}Ca_{10}}$	525	535	Нет	435	39	261	125,5	1,5
M _{0,7} $\frac{Cl_{139}SO_3_{37}HCO_3_{24}}{Na_{55}Ca_{24}NH_4_8}$	97	126	—	86	15	197	—	0,02
M _{0,25} $\frac{SO_4_{84}HCO_3_8}{Na_{37}Ca_{34}Mg_{20}}$	9	146	—	25	7,8	—	2,02	Не обн.

грузки парогидротерм максимально приближен к зоне основного термовыводящего канала или расположен над ним. Поступление гидротерм, по всей вероятности, происходит по вертикальным или близким к такому трещинам, что обуславливает концентричность гидрохимических зон.

В генетическом ряду узонских терм имеются гидрохимические аналоги перегретых вод практически всех известных высокотемпературных гидротермальных систем областей активного вулканизма, что указывает на генетическую связь всех встреченных на Узоне химических типов вод с глубинными перегретыми термами.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьев В. В. и др. Вулканизм и гидротермы Узонско-Семячинского гидротермального района.— В кн.: Вулканизм, гидротермы и глубины Земли. Петропавловск-Камчатский, 1969.

Иванов В. В. Гидротермальные извержения и гейзеры областей современного вулканизма (Камчатка, Исландия, Новая Зеландия).— В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967.

Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки.— «Тр. СОПС АН СССР», 1937, вып. 2.

Уайт Д. Е. Термальные воды вулканического происхождения.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.

Ellis J. Volcanic geothermal areas and internation of thermal compositions.— "Bull. Volcanol.", t. 29, 1967.

Lloyd E. F. The hot springs and hydrothermal cruptions of waiotapy.— N—2.— "J. Geol. a. Geophys.", February, 1960, 2, No 1.

Б. В. ИВАНОВ

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

СОВРЕМЕННАЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В РАЙОНЕ ВУЛКАНОВ КАРЫМСКОЙ ГРУППЫ

В центральной части Восточной вулканической зоны Камчатки в пределах Карымской кольцевой структуры располагается Карымская группа вулканов, состоящая из двух действующих — молодого конуса Карымского вулкана и вулкана Мал. Семячик, семи потухших вулканов — древнего Карымского Двора (кальдера Карымского вулкана) Однобокого, Белянкина, Разлатого, Соболиного, Сухого и находящегося в стадии интенсивной гидротермальной деятельности вулкана Академии наук. В средне-верхнечетвертичное голоценовое время эта группа представляла собой один из мощных центров вулканизма Восточной вулканической зоны.

Вулкан Карымский. Существование теплых ключей, расположенных в 3 км к юго-востоку от Карымского вулкана, впервые отметил Б. И. Пийп (1937). В 1937 г. источники посетил В. И. Влодавец (1947). В 1962 г. на источниках побывал гидрогеолог В. И. Кононов, который коротко охарактеризовал и впервые привел химический состав термальных вод. В 1963—1965 гг. были проведены периодические наблюдения за Карымскими термальными источниками: ежегодно измеряли их температуру, дебит, определяли химический состав воды и газа. В то же время была составлена схема расположения гидротермальных проявлений (рис. 1). Карымские термальные источники располагаются в 3 км к юго-востоку от конуса Карымского вулкана в юго-западной части широкой долины р. Карымской; последняя представляет собой грабенообразную котловину размером $1 \times 1,8$ км, разбитую целой системой тектонических нарушений, сосредоточенных главным образом в центральной и северо-западной частях депрессии.

Гидротермальная деятельность вблизи Карымского вулкана выражена двумя формами проявлений — выходом низкотемпературных тер-

мальных вод (18—28° С) в северо-западной части долины, в месте геологического контакта трещиноватых андезито-дацитовых лав молодого конуса с ниже-средне-четвертичными агломератовыми туфами фундамента, и грифонами в пойме реки Карымской с температурой воды 32—42° С. Дебит и температура гидротерм первой формы проявления обусловлены наличием мощного потока грунтовых вод, перехватывающего диффундирующие к поверхности магматические эманации. Существование грунтового потока объясняется высокими коллекторскими свойствами трещиноватых лав и особенностями строения кальдеры Карымского вулкана, которая является прекрасным природным водосбором.

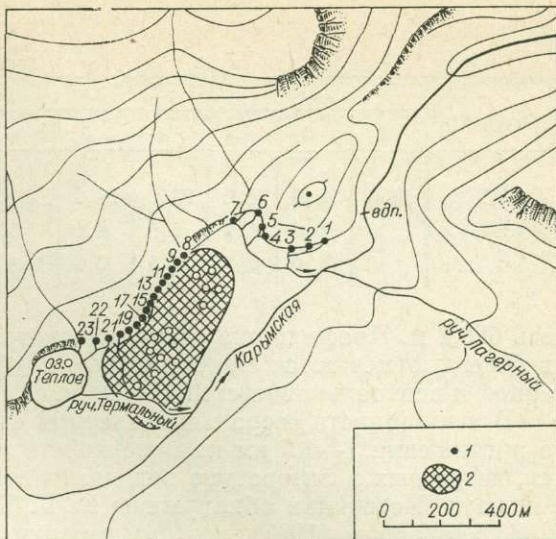


Рис. 1. Схема расположения гидротермальных проявлений Карымского вулкана.
1 — термальные источники; 2 — сольфатары.

Дебит источников в заметной степени зависит от сезонных колебаний атмосферных вод: так, в июне — июле суммарный дебит источников составляет 374—400 л/с, в августе — сентябре — 350—370 л/с. Всего насчитывается 23 источника. Дебит, температура и их состав приводятся в табл. 1.

Термальные воды грифонов имеют незначительный дебит — 0,01—0,5 л/с, некоторые из грифонов бессточные. Сравнительно высокую температуру термальных вод грифонов В. И. Кононов (1966) объясняет тем, что «термальные воды изолируются от чуждой им геохимической среды, отлагая минеральные новообразования и цементируя водовмещающие породы, поэтому они пробиваются на поверхность сквозь потоки грунтовых вод как бы по трубам, сложенным их солями, сохраняя высокую температуру и присущий им на глубине химический состав». Химический и газовый состав гидротерм вулкана приведен в табл. 2, 3. Результаты частичного химического анализа сухих остатков водных проб приведены в табл. 4.

Количественный спектральный анализ сухих остатков водных проб (аналитик Л. Громова, ИГиГ СО АН СССР) показал следующее.

Грифон на оз. Теплом: Ni — 0,0001%; Sr — 0,01%; Ge — 0,0002%; Си — 0,0001%.

Грифон «Центральный»: Mn — 0,03%; Со — 0,0001%; Ge — 0,0001%; Си — 0,0001%; Мо — 0,0001%.

Источник № 7: Mn — 0,005%, Ti — 0,002%, V — 0,001%, Со — 0,0002%, Zr — 0,0003%, Си — 0,0003%.

Таким образом, термальные воды в районе Карымского вулкана по своему химическому и газовому составу принадлежат, по классификации В. В. Иванова (1958), к термам глубинной восстановительной обстановки в сфере воздействия термометаморфических процессов.

Химический состав терм однообразный по всем источникам и характеризуется преобладанием сульфат-иона и гидрокарбонатов магния, а также повышенным содержанием кремнекислоты.

Вулкан Академии наук. На дне дугообразной постройки вулкана располагается оз. Карымское. Площадь озера 10,15 км², уро-

Показатели	Источники										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Т°С	18,0	26,0	28,0	28,0	27,2	14,0	16,5	18,2	18,0	18,2	16,9
pH	5,5	6,0	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0	5,0	5,0	5,0	5,5
Дебит, л/с	6,0	1,0	0,15	10,0	0,25	168,0	75,0	4,0	4,0	2,0	0,75

вень 620,2 м. Профиль дна озера асимметричен; в южной части, в 150 м от берега, отмечаются максимальные глубины в 64—69 м, глубина северной и центральной частей 12—19 м.

В южной части озера и на северном склоне дугообразной постройки на протяжении 1—1,5 км на поверхность выходит ряд горячих источников, известных в литературе под названием источников вулкана Академии наук. Источники обнаружены В. Д. Троицким в 1938 г. и описаны В. И. Влодавцом (1947), поэтому ограничимся лишь некоторыми дополнениями, на наш взгляд, существенными.

Таблица 2

Газовый состав гидротерм вулкана Карымского (долина р. Карымской)

Номер лавы	Номер пробы	Место взятия пробы	Дата отбора	Дата анализа	Содержание, объемн. %		
					CO ₂	O ₂	N ₂
104/64	1	Грифон на оз. Теплом	23/IX 64	23/XI 64	63,93	0,82	35,25
105/64	2	Грифон, долина р. Карымской	23/IX 64	23/XI 64	64,58	0,36	35,06
69/65	3	Грифон на оз. Теплом	16/IX 65	20/XI 65	65,29	0,67	34,04

Примечание. HCl, H₂S, SO₂ — не обнаружены.

Наибольшее число выходов термальных вод сосредоточено в самой южной части озера, в месте геологического контакта нижне-среднечетвертичного фундамента вулкана, представленного плотными агломератовыми туфами и вышележащими вулканитами аккумулятивной постройки. Здесь на площади 1 км² насчитывается 50 грифонов, из которых два по типу извержения могут быть отнесены к гейзерам.

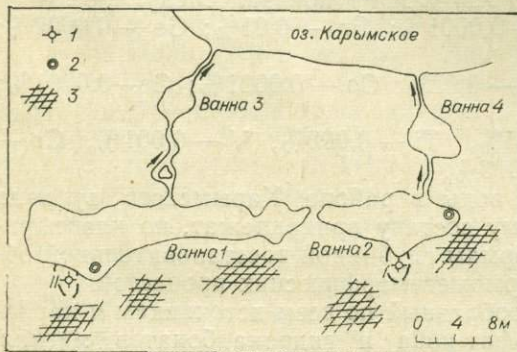


Рис. 2. Схема расположения гидротермальных проявлений вулкана Академии наук.

1 — гейзеры; 2 — грифоны; 3 — измененные породы.

Термальные воды из всех грифонов, расположенных на склоне, и двух гейзеров поступают в две ванны (рис. 2): западную 1 (28×7 м) и восточную 2 (15,4×7 м). Между собой ванны разделены небольшой перемычкой. Максимальная глубина в ванне 1 в северо-восточной части 1,5 м; в ванне 2 в северной части 1,4 м. Ванны 1 и 2 связываются с озером через промежуточные ванны 3 и 4, размеры которых соответственно 5×2,5 при глубине 0,6 м и 6×5 м при глуби-

вод Карымского вулкана

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
18,8	18,0	19,6	20,5	20,8	21,0	21,5	20,5	21,0	21,5	20,8	18,8
5,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5,0	5,5	6,0	6,0	5,5	6,0	5,0
6,0	4,0	63,0	0,5	15,0	3,0	8,0	1,5	3,0	0,1	2,5	0,3

не 0,7 м. Температура воды западной части ванны 1—69° С; в ванне 2—65° С; в ванне 3—56° С; в ванне 4—62° С. При впадении в озеро температура воды 42—48° С.

Гейзер, расположенный в южном борту ванны 2, назван нами «Сердитым» по характерному постоянному клокотанию и довольно сильному шуму. Наиболее сильные выбросы пара и горячей воды происходят через 60—65 с. Температура воды «Сердитого» 98° С.

Второй гейзер «Карлик» располагается на юго-западном борту ванны 1, примерно в 1,5 м над поверхностью воды. Размер отверстия до 15—20 см. Гейзер постоянно бурлит, выбрасывая через 5—8 с пароводяную смесь на высоту до 2 м. Постройка гейзера высотой 50—70 см сложена гейзеритом розового цвета. Температура воды 96—98° С.

На дне ванн 1 и 2 располагаются грифоны, из которых периодически выделяется газ.

Общий расход термальной воды из первой ванны 6,4 л/с, из второй—18 л/с. Суммарный выход тепла 538 ккал/с.

Таблица 3

Химический состав термальных вод Карымского вулкана

Компоненты	Грифон на оз. Теплом			Грифон «Центральный»			Ист. № 7 Лагерный		
	мг/л	мг. экв./л	мг. экв. %	мг/л	мг. экв./л	мг. экв. %	мг/л	мг. экв./л	мг. экв. %
Na ⁺	284,0	12,35	39,7	238,0	10,35	36,1	90,0	3,92	47,7
K ⁺	40,0	1,02	3,3	40,0	1,02	3,6	0,0	0,00	0,0
NH ₄ ⁺	0,1	0,01	0,0	0,1	0,01	0,0	0,1	0,01	0,0
Mg ²⁺	166,6	13,76	44,5	166,6	13,73	47,9	35,6	2,93	35,0
Ca ²⁺	75,3	3,76	12,5	71,3	3,55	12,4	30,7	1,53	18,3
ΣК	566,0	30,90	100,0	516,0	28,66	100,0	156,4	8,39	100,0
Cl ⁻	266,0	7,51	24,0	248,6	7,01	24,0	78,7	2,22	25,6
F ⁻	696,5	14,50	46,1	0,6	0,03	0,1	0,5	0,03	0,3
SO ₄ ²⁻	0,9	0,05	0,02	590,8	12,30	42,0	176,8	3,68	42,3
HCO ₃ ⁻	567,5	9,30	29,7	604,1	9,90	33,9	167,8	2,75	31,8
ΣА	1530,0	31,31	100,0	1443,5	29,21	100,0	423,3	8,65	100,0
H ₃ BO ₃	15,6	—	—	8,9	—	—	0,0	—	—
H ₂ SiO ₃	104,0	—	—	117,0	—	—	52,0	—	—
Своб. СО ₂	329,0	—	—	381,0	—	—	208,0	—	—
Общая минерализация	2096,0	—	—	1959,5	—	—	579,7	—	—
Формула ионного состава	Mg ₄₅ Na ₄₀ Ca ₁₃ SO ₄ 46H ₂ CO ₃ 30Cl ₁₂₄			Mg ₄₈ Na ₃₆ Ca ₁₂ SO ₄ 42H ₂ CO ₃ 34Cl ₁₂₄			Na ₄₈ Mg ₃₅ Ca ₁₇ SO ₄ 42H ₂ CO ₃ 32Cl ₁₂₆		
pH	6,30			6,22			6,09		
T, °С	41			38			16,5		
Дебит, л/с	—			—			75		

Примечание. Аналитик Р. А. Шувалов.

Таблица 4
Химический состав сухих остатков водных проб (содержание, %)

Элементы	Грифон на оз. Теплом	Грифон Центральный*	Ист. № 7 Лагерный
Na	13,20	10,08	18,39
K	1,30	0,94	1,62
Li	0,0145	0,0127	0,029
Rb	0,0026	0,0025	0,0041
Cs	0,0025	0,0001	0,0011

Примечание. Аналитик Н. И. Тихомирова.

Гидротермы вулкана Академии наук формируются, по-видимому, в сложной геохимической обстановке. По химическому составу (табл. 5, 6, 7) это слабоминерализованные азотные хлоридно-натриевые воды с отчетливой щелочной реакцией, которые должны быть отнесены к термам глубинной восстановительной обстановки вне влияния термометаморфических и магматических процессов, но выход гидротерм на поверхность в виде пульсирующих паровых струй с температурой 100°, повышенное отношение K/Na (0,1), небольшие концентрации CO₂, повышенные содержания бора и фтора свидетельствуют о влиянии на формирование гидротерм газов магматического происхождения.

Вулкан Малый Семячик. Озеро, заполняющее кратер Троицкого, имеет площадь около 0,06 км. Температура воды 30—34°С.

Судя по анионному составу (табл. 8), растворяющиеся в воде озера вулканические газы представляют собой в основном соединения серы и хлористый водород. Поэтому вода озера — это смесь соляной и серной кислот, взаимодействующая с контактирующими породами и обогащающаяся за их счет ионами металлов.

Таблица 5
Химический состав термальных вод вулкана Академии наук

Компоненты	Ванна 1			Ванна 2		
	мг/л	мг-экв/л	мг-экв. %	мг/л	мг-экв/л	мг-экв. %
Na ⁺	300,0	13,05	92,7	225,0	9,79	92,5
K ⁺	30,0	0,77	5,5	21,0	0,54	5,2
NH ₄ ⁺	0,1	0,01	0,0	0,1	0,01	0,0
Mg ²⁺	1,5	0,12	0,9	1,1	0,09	0,8
Ca ²⁺	2,4	0,12	0,9	3,0	0,15	1,5
Сумма катионов	334,0	14,07	100,0	250,2	10,58	100,0
Cl ⁻	346,8	9,78	70,6	266,0	7,51	68,8
F ⁻	2,3	0,12	0,9	1,6	0,08	0,7
SO ₄ ²⁻	84,0	1,75	12,6	68,3	1,42	13,0
HCO ₃ ⁻	74,2	1,22	8,8	64,8	1,06	9,7
CO ₃ ²⁻	30,0	1,00	7,1	25,1	0,84	7,8
Сумма анионов	535,0	13,75	100,0	425,8	10,83	100,0
H ₃ BO ₃	47,9	—	—	37,7	—	—
H ₂ SiO ₃	117,0	—	—	117,0	—	—
Свобод. CO ₂	—	—	—	—	—	—
Общая минерализация	869,0	—	—	676,0	—	—
Формула ионного состава	M _{0,87} $\frac{Na93}{Cl71SO_413}$			M _{0,68} $\frac{Na92}{Cl69SO_413}$		
pH	8,88			8,73		
T, °C	64,5			61		
Дебит, л/с	6,4			18		

Таблица 6

Газовый состав гидротерм вулкана Академии наук (грифон ванны 2)

Дата отбора	Содержание, объемн. %									$\frac{N_2+I}{O_2}$
	HCl	H ₂ S	SO ₂	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂₊	
VIII 1965 г.	—	—	—	0,3	11,2	0,0	0,0	0,0	88,5	7,90

В табл. 8 наряду с составом воды оз. Троицкого приведен состав вод Верхне-Юрьевского источника, одного из истоков р. Юрьевой, ежедневно выносящей в Охотское море около 35 т железа и более 65 т алюминия (Зеленов, 1960), и кратерного озера Кава Иджен, представляющего собой «естественный резервуар ультракислых вод, одновременно хранящий почти 500 тыс. растворенных металлов» (Зеленов, 1965).

Сравнение химического состава указанных вод позволяет поставить их в один ряд, несмотря на различие в масштабах и характере термопроявлений. Это ультракислые горячие фумарольные воды, активно взаимодействующие с породами. В ходе кислотного разложения вмещающих пород

Таблица 7

Частичный химический состав сухих остатков водных проб

Элементы	Ванна 1	Ванна 2
Na	24,10	24,92
K	1,47	1,41
Li	0,0506	0,0584
Rb	0,0081	0,0061
Cs	0,0087	0,0034

Примечание. Аналитик Н. И. Тихомирова.

Таблица 8

Химический состав вод некоторых термопроявлений вулканов Эбеко (Курильские острова), Кава Иджен (Индонезия) и мал. Семячик (Камчатка)

Компоненты	в. Эбеко, ист. Верхне-Юрьевский			Кратерное озеро Кара Иджен			Озеро в кратере Троицкого		
	мг/л	мг-экв./л	мг-экв. %	мг/л	мг-экв./л	мг-экв. %	мг/л	мг-экв./л	мг-экв. %
H ⁺	141,37	141,37	38,50	1044,00	1044,00	56,70	354,8	352,00	55,7
Al ³⁺	1200,42	133,40	36,33	4913,12	545,91	29,65	1199,0	133,32	21,2
Ti ⁴⁺	0,0	—	—	23,42	2,01	0,11	6,9	0,57	0,1
Fe ³⁺	13,60	0,73	0,20	361,42	19,41	1,05	223,0	11,98	1,9
Fe ²⁺	660,02	23,63	6,42	1496,54	53,45	2,90	893,9	32,01	5,1
Ca ²⁺	543,0	27,10	7,39	888,14	44,40	2,41	726,4	36,25	5,7
Mg ²⁺	241,3	19,82	5,41	698,87	57,47	3,12	572,2	47,06	7,4
K ⁺	220,0	5,63	1,54	1051,25	26,95	1,46	74,7	1,91	0,3
Na ⁺	328,0	14,27	3,88	1100,00	47,83	2,60	380,3	16,54	2,6
Li ⁺	8,5	1,23	0,33	—	—	—	—	—	—
Σ _K	3356,21	367,18	100,00	11526,26	1841,43	100,00	—	631,64	100,0
Cl ⁻	4673,88	114,95	35,85	20561,41	579,80	31,60	8793,3	248,12	48,6
HSO ₄ ⁻	6943,26	1,60	19,50	—	—	—	11059,0	114,00	24,7
SO ₄ ²⁻	6549,12	126,05	37,16	60223,02	1254,60	68,40	6347,0	131,98	22,3
S ₄ O ₆ ²⁻	—	—	—	—	—	—	1970,0	17,57	3,4
Σ _A	18166,26	312,60	100,00	80784,43	1834,40	100,00	28169,3	511,67	100,0
SiO ₂	274,0	—	—	—	72,0	—	279,0	—	—
pH	1,12	—	—	—	0,02	—	0,69	—	—
HAsO ₃	—	—	—	—	—	—	0,33	—	—
Ионный состав				M _{32,6} $\frac{H56Al21}{Cl49H_2SO_426SO_422}$					

Примечание. Аналитики М. А. Канакина и Р. А. Шувалов.

воды обогащаются металлами. Поскольку вмещающие породы уже достаточно проработаны в процессе гидротермальной деятельности, все эти воды содержат много алюминия (20 мг·экв.%), железа и сравнительно мало щелочей и щелочных земель. По анионному составу данные термы относятся к сульфатно-хлоридным.

Заканчивая рассмотрение гидротермальной деятельности вулканов Карымской группы, следует отметить, что специфические геологические строения района (вулкано-тектоническая депрессия, кольцевая структура, присутствие на глубине интрузивных тел кислого состава и т. д.) позволяют рассматривать район в целом как локализованную гидротермальную систему, располагающуюся в пределах Карымской кольцевой структуры со всеми присущими ей особенностями.

ЛИТЕРАТУРА

- Влодавец В. И. Вулканы Карымской группы.— «Тр. лаборатории вулканологии», 1947, вып. 3.
- Зеленов К. К. Вынос растворенного алюминия термальными водами Курильской гряды и некоторые вопросы образования геосинклинальных месторождений бокситов.— «Известия АН СССР. Сер. геол.», 1960, № 3.
- Зеленов К. К. Алюминий и титан в кратерном озере Кара-Иджен (Индонезия).— «Известия АН СССР. Сер. геол.», 1965, № 5.
- Иванов Б. В. Извержение Карымского вулкана в 1962-65 гг. и вулканы Карымской группы. М., «Наука», 1970.
- Иванов В. В. Основные закономерности формирования и распространения термальных вод Камчатки.— «Тр. лаборатории вулканологии», 1958, вып. 13.
- Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.
- Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки.— «Тр. СОПС», 1937, вып. 2.

В. И. КОНОНОВ, Р. И. ТКАЧЕНКО
(ИГЕМ АН СССР)

БЕРЕГОВЫЕ ТЕРМЫ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

В прибрежных районах Северо-Востока СССР, Японии, Южного Вьетнама, Кореи, Таиланда и Индонезии, а также на западном побережье Турции отмечаются выходы своеобразных высокоминерализованных и высокотемпературных хлоридно-натриево-кальциевых вод*. Они расположены обычно на наиболее низких участках в непосредственной близости от береговой линии.

Абсолютные отметки источников превышают уровень океана на первые десятки метров, лишь в редких случаях достигая 100—150 м. Основная масса рассматриваемых береговых терм находится в области кайнозойской складчатости Тихоокеанского и Альпийского поясов, а также в областях кайнозойской тектонической активизации. Для этих тектонических областей характерно широкое распространение позднекайнозойского и современного вулканизма, высокая сейсмичность, интенсивная складчатость, сопровождавшаяся широким развитием пликативных и дизъюнктивных нарушений.

Выходы береговых терм приурочены к самым разнообразным геологическим формациям: магматическим породам различной основности, многообразным фаціальным комплексам метаморфических пород, оса-

* Ионы перечисляются в порядке убывания их содержания.

дочным и вулканогенным толщам. Тем не менее почти все береговые термы имеют сходный ионный состав (см. таблицу, рис. 1). По газовому составу рассматриваемые источники делятся на азотно-углекислые и азотные. К сожалению, по многим источникам данные о газовом составе отсутствуют. Большая часть азотно-углекислых береговых терм формируется в районах с очень высокой плотностью теплового потока ($2 \cdot 10^6$ м кал/см²·с), температура вод в них на глубине нескольких сот метров значительно превышает точку кипения, однако на выходе в результате подмешивания минерализованных вод, температура источников может быть и меньше 100° С. Непременными условиями возникновения терм этого типа, помимо высокого теплового режима недр, являются существование крупных зон тектонических дроблений, сравнительно небольшая проницаемость водовмещающих пород и наличие перекрывающих водоупорных горизонтов.

Выходы терм этого типа фиксируются в узкой прибрежной полосе: в одних случаях у подножия действующих вулканических аппаратов, в других — вне видимой связи с ними. Однако и в последнем случае необходимо допустить существование теплового очага, так как простым съемом части кондуктивного потока трудно обеспечить столь высокие тепловые параметры вод. Об этом убедительно свидетельствуют расчеты, проведенные Д. Уайтом (1965), В. В. Аверьевым (1966), В. М. Сугробовым (1967) и др.

Выходы береговых терм располагаются, как правило, в периферических частях гидротермальных систем. Поэтому возможны (например, на месторождении Горячий Пляж, о. Кунашир) постепенные переходы от высокоминерализованных азотно-углекислых береговых терм к мало-минерализованным термам «континентального типа». Соответственно изменяется температура вод и их химический состав. В пределах гидротермальной системы, например Арима, Сирахама, Вакура (Япония), Урун-Даке (Индонезия), могут по соседству выходить газопаровые струи, прорывающиеся на повышенных участках рельефа, кипящие источники, располагающиеся на более низких гипсометрических отметках и, наконец, выходящие вблизи береговой линии — термы с температурой < 100° С.

В ряде групп береговых терм в составе газа обнаружен лишь азот. Термы этого типа имеют низкое газосодержание, соответствующее растворимости атмосферного азота в морских или хлоридных пресных водах. Температура источников на выходе обычно ниже точки кипения и поблизости разгрузки парогазовых струй. Типичными примерами таких азотных береговых терм могут служить Чукотская группа (СССР), Инхын (Корея), Атами (Япония), Читоток (Индонезия) и др. Общий вынос тепла в отдельных очагах разгрузки достигает 1000—2000 ккал/с. Чтобы обеспечить его подземными водами, надо снять часть (~25%) кондуктивного регионального теплового потока на площади около 200 км² или же охладить 5 км² горных пород на 1° С. Однако для этого подземным водам потребуется пройти довольно значительный путь, и гидравлические потери напора в ряде случаев могут оказаться чрезмерно большими. Возможно, что и в этих случаях нагревание подземных вод происходит не на глубине 3—4 км, а ближе к дневной поверхности под влиянием все еще действующего теплового очага, связанного с проявлениями четвертичного вулканизма.

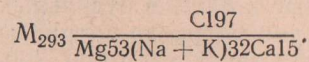
По своему химическому составу береговые термы в основном хлоридно-натриево-кальциевые и лишь в отдельных случаях хлоридно-кальциево-натриевые и хлоридно-магниевонатриевые.

Среди анионов господствует хлор-ион (90—100 экв.%); гидрокарбонаты и сульфаты либо отсутствуют вовсе, либо содержатся в весьма незначительных количествах. В катионном составе береговых терм обращает на себя внимание высокое содержание кальция-иона. Так, в тер-

Химический состав некоторых

Номер на карте	Наименование и месторождение источника	T, °C	Минерализация, г/л	pH	Химический состав некоторых										
					CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺			
	Средний состав океанической воды	—	35,5		70	143	2701	19353	66	0,05	1,3	—			
<i>СССР</i>															
13	Чаплинские	70	18,67	8,5	Нет	13,42	225,5	11280	45	0,6	—	0,1			
17	Янкичевские	86	27,25	3,5	Нет	Нет	256	15822	—	—	—	0,8			
18	Горячий Пляж	100	19,95	6,4	Нет	110	776	11616	—	—	—	3,5			
<i>Япония</i>															
25	Вакура	94,2	20,45	7,8	—	16,5	188	12384	—	—	—	—			
30	Сирахама	100	15,7	7,2	—	1952	901	7376	26	—	—	—			
31	Обама	94	9,2	—	—	194	430	4611	—	—	—	—			
28	Арима	94	76,75	5,8	1,5	595	Нет	43790	54,8	0,9	10,75	46			
<i>Вьетнам</i>															
32	Мо Дук	68	4,96	6,6	Нет	76,5	141	2867	—	—	—	—			
<i>Тайланд</i>															
34	Нуа Кхлонг	48,5	16,8	—	—	Следы	946	9910	—	—	—	—			
<i>Индонезия</i>															
35	Урун-Дака	97	13,2	7,2	32	159	179	5030	—	—	—	—			
38	Кракал	40	12,1	—	—	50	4	7500	—	—	—	—			
<i>Иемен</i>															
8	Сохна	40	25,0	7,0	—	36,6	107	12793	—	—	—	—			
<i>Турция</i>															
1	Кестанболу	73	24,2	—	—	—	—	14250	—	—	—	—			
2	Гейзер Сую	100	63,3	—	—	—	—	37888	—	—	—	—			
3	Бадемли	70	32,1	—	—	405	2202	17013	—	—	—	—			

мах Тихоокеанского пояса содержание Ca²⁺ составляет 30—40 экв.%, достигая максимума (55 экв.%) в водах источников Кракал и Парантрилис (о. Ява). Хлор-кальциевые соленые воды (Ca²⁺—73 экв.%) разгружаются и на побережье Красного моря (ист. Сохна, Иемен). Содержание магний-иона в большинстве случаев не превышает 10 экв.%, лишь в водах береговых терм Мертвого моря магний-ион занимает ведущее положение среди катионов, составляя 45—47 экв.%. Заметим, что состав воды самого Мертвого моря



Минерализация береговых терм колеблется обычно от 10 до 20 г/л и, как правило, меньше 35 г/л. Лишь в трех случаях она аномально высо-

групп береговых терм (мг/л)

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	CO ₂	H ₂ SiO ₃	HBO ₂	Cl/Br	Формула ионного состава
10764	387,5	408	1297	—	—	—	—	18,8	293	
4557	—	2508	3,48	—	—	—	79	—	251	M _{18,7} $\frac{Cl_{198,3}}{(Na+K)_{61,2}Ca_{38,7}}$
9390	—	1117	60	—	—	—	271	336	—	M _{27,25} $\frac{Cl_{199}}{Na_{87}Ca_{12}}$
5262	180	1241	576	8	1,5	52,6	96,2	32,6	—	M _{19,95} $\frac{Cl_{195}SO_4_{4,5}}{(Na+K)_{68}Ca_{18}Mg_{14}}$
4374	—	3136	—	—	—	—	—	—	—	M _{20,45} $\frac{Cl_{199}}{(Na+K)_{54}Ca_{44}}$
4600	227	215	399	—	—	10	—	—	284	M _{15,7} $\frac{Cl_{181}HCO_3_{12}}{Na_{77}K_2Mg_{13}}$
2434	857	128	137	—	—	—	—	—	—	M _{9,2} $\frac{Cl_{190}SO_4_6}{(Na+K)_{88}Mg_8}$
20533	4664	4069	40	165	—	370	199	2344	796	M _{76,8} $\frac{Cl_{199}}{(Na+K)_{81}Ca_{17}}$
1535	83	369	9	—	—	37	130	—	—	M _{4,96} $\frac{Cl_{192}}{(Na+K)_{78}Ca_{21}}$
5266	—	1020	234	—	—	34	26	—	—	M _{16,8} $\frac{Cl_{194}SO_4_6}{(Na+K)_{77}Ca_{17}}$
2500	275	518	53	Нет	0,2	—	156	—	—	M _{13,2} $\frac{Cl_{195}}{(Na+K)_{78}Ca_{17}}$
2151	48	2343	Нет	Нет	Нет	—	—	—	—	M _{12,1} $\frac{Cl_{1100}}{Ca_{55}(Na+K)_{45}}$
2142	—	5315	44	—	—	—	—	—	—	M ₂₅ $\frac{Cl_{199}}{Ca_{73}Na_{26}}$
7072	—	1389	—	—	—	235	29	—	—	M _{24,2} $\frac{Cl_{1100}}{Na_{75}Ca_{17}}$
19484	—	3349	—	—	—	—	—	—	—	M _{63,3} $\frac{Cl_{1100}}{Na_{79}Ca_{16}}$
11833	358	—	—	—	—	55	—	—	—	M _{32,1} $\frac{Cl_{190}SO_4_8}{(Na+K)_{98}}$

ка: в водах Гейзера Сую (Турция) достигает 63 г/л, в источниках Арима (Япония) — 73 и в береговых термах Мертвого моря — 69 г/л.

В водах береговых терм в повышенных количествах содержится кремнекислота (H₂SiO₃), что вообще характерно для высокотемпературных вод, и в некоторых источниках метаболная кислота (HBO₂), присущая магматическим эксгаляциям.

Рассмотрим возможные причины и условия формирования береговых терм.

В геологическом разрезе сильно метаморфизованных пород геосинклинального типа, испытавших многочисленные эпейрогенические поднятия и опускания, интенсивно нарушенных и хорошо потому промытых, значительных галогенных месторождений не существует. В связи с этим трудно предполагать формирование береговых терм рассматриваемых территорий за счет выщелачивания соленосных отложений инфильтра-

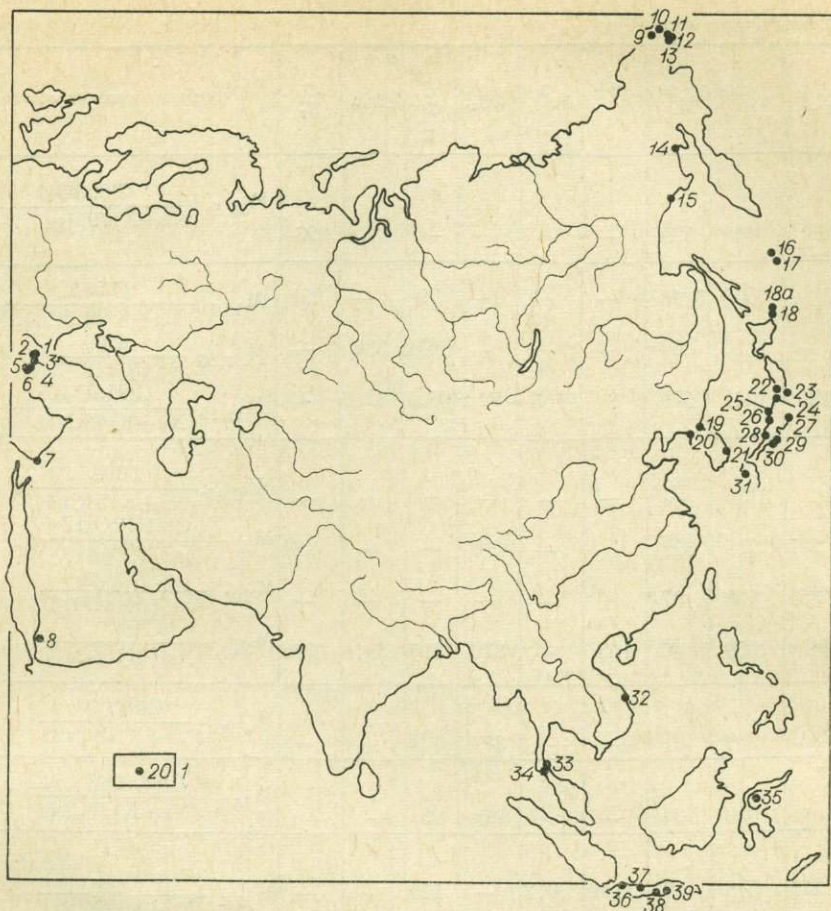


Рис. 1. Распространение береговых терм Азии (1 — местоположение и номер источника).

ционными атмосферными водами. Поэтому почти все исследователи сходятся на одном мнении о морском генезисе береговых терм, трактуя по-разному возраст их основной минеральной составляющей.

Действительно, в пользу морского генезиса береговых терм свидетельствует их расположение и геологические условия выхода, характерные значения отношения $\frac{C1}{Br}$ (см. табл. 1), которые можно рассматривать как типично морские, величина общей минерализации, не превышающая, как правило, обычную для морских вод. По мнению В. В. Иванова, А. М. Овчинникова и Л. А. Яроцкого (1960), наиболее детально изученные азотные береговые термы Чукотской и Охотской групп образуются в результате поступления по зонам тектонических дроблений древних сильно метаморфизованных вод морского типа. В. В. Иванов (1960) подчеркивает, что формирование таких термальных вод происходит не за счет ископаемых иловых седиментационных вод сингенетичных вмещающим их породам, поскольку такие воды должны быть полностью отжаты и заменены более молодыми морскими или атмосферными водами. Анализируя геологические условия формирования рассматриваемых терм, он считает, что они образовались за счет иловых вод морских бассейнов (вероятно, третичных), значительно моложе тех древних пород, в которых они находятся. Ряд исследователей, как советских, так и зарубежных (Калабин, 1959; Завгородний, 1962; Стремяков, 1964; Гольдман, 1968), усматривают связь береговых терм северо-востока

Азии с водами современного океана. По их мнению, морские воды фильтруются сначала через тонкодисперсные донные отложения, в которых и происходит в основном их метаморфизация, а затем поступают по глубинным разломам (где они приобретают высокую температуру) в береговую зону.

Эта идея кажется весьма привлекательной, так как легко объясняет расположение рассматриваемых терм исключительно в узкой прибрежной зоне, их минерализацию (< 35 г/л), сходный (несмотря на разнообразие геологических условий формирования) химический состав, постепенные переходы от более минерализованных вод побережья к менее минерализованным высокотемпературным водам, расположенным на удалении от берегов моря, высокий дебит источников и т. д. Однако для обоснования возможности формирования береговых терм в современную эпоху за счет смешения морских и инфильтрационных вод, во-первых, нужно обосновать возможность причины, вызывающей морские интрузии, и показать допустимые соотношения величины избыточного напора и гидравлического сопротивления движению воды; во-вторых, необходимо выявить процессы метаморфизации морской воды, приводящие в течение сравнительно небольшого времени к существенному изменению их химического облика. В принципе внедрение морских вод в прибрежную зону континента и их разгрузка на отметках выше уровня моря возможны при следующих условиях: 1) благоприятной геологической обстановке — наличии в краевой материковой зоне глубоких тектонических разломов, карстовых ходов или проницаемого пласта; 2) существовании в прибрежной зоне искусственных или естественных очагов разгрузки подземных вод. Последние могут возникнуть вследствие гидролифта или парлифта из-за различной плотности сообщающихся столбов морских и береговых вод, обусловленной их неодинаковой соленостью, объемным расширением при нагревании.

Для возникновения береговых терм по схеме гидролифта необходимо допустить фильтрацию морских вод на глубину до 4 км по трещинным системам, секущим морское дно и краевые части континента, смешение их со встречным потоком пресных вод, нагревание этих вод при их вертикальной и горизонтальной фильтрации (за счет съема части кондуктивного теплового потока) и, наконец, подъем и разгрузку на дневную поверхность. Приведем напор морских вод к напору воды, отвечающей по удельному весу смешанной воде источников. Тогда можно получить избыток напора морских вод относительно абсолютной отметки выхода смешанных вод (ΔH). И если этот избыток будет достаточен для того, чтобы преодолеть гидравлическое сопротивление пород на участке, отделяющем источник от моря, т. е. $\Delta H \geq \Delta h_0 + \Delta h$, то к этому источнику будут привлекаться морские воды. Высота выходов смешанных вод над уровнем моря без учета гидравлического сопротивления движению воды (Δh_0) рассчитывается по формуле

$$\Delta h_0 = \frac{H(\rho_m - \rho_{см})}{\rho_{см}}$$

где Δh_0 — положение очага разгрузки над уровнем моря; H — высота столба морской воды; ρ_m — плотность морской воды; $\rho_{см}$ — плотность смешанной воды.

Расчеты, выполненные В. Г. Гольдманом (1968) для Чукотской группы терм, показывают, что четырехкилометровый столб морской воды ($\rho_m = 1022,9$ кг/м³, $t_{ср} = 20^\circ$ С) уравнивается гидравлически связанным с ним столбом менее минерализованной (~ 5 г/л) воды ($\rho_{см}$, ср. 961,7, $t_{ср} = 100^\circ$ С) высотой в 4254 м. Следовательно, если не учитывать гидравлического сопротивления, которое создается при движении морских и смешанных вод, то выходы последних могут примерно на 250 м

превышать уровень моря. Гидравлическое сопротивление движению морской воды к источникам можно рассчитать по формуле

$$\Delta h_1 = \frac{Q \cdot L}{K \cdot m \cdot B},$$

где Δh — потеря напора при фильтрации, м; Q — доля морской воды в дебите источников, м³/сут; L — длина пути, м; B — ширина потока, м; m — мощность потока, м; k — коэффициент проницаемости, м/сут.

Так, например, при $Q=500$ м³/сут, $B=1000$ м, $L=20\,000$ м, $m=100$ м, $k=1$ м/сут гидравлическое сопротивление Δh_1 составит 100 м.

Нетрудно видеть, что для источников с небольшим дебитом (<5 л/с) при малом пути движения воды от моря к месту разгрузки (1—2 км) и высоком коэффициенте проницаемости пород (≥ 1 м/сут) гидравлическое сопротивление движению воды будет выражаться первыми единицами или десятками метров. Однако увеличение длины пути вод до 50 км или уменьшение коэффициента проницаемости до 0,1—0,01 м/сут (что вполне реально) может привести к значительному превышению гидравлического сопротивления над избыточным напором, и условий для движения потока морских вод в глубь суши не будет.

Привлечение морских вод к очагам разгрузки и выход смешанных вод в виде береговых терм существенно облегчается вблизи активных тепловых очагов. На таких участках из-за еще большей разницы в плотностях морской воды и разгружающейся пароводяной эмульсии или смешанной воды с повышенной температурой, а также вследствие снижения вязкости воды избыточный напор, необходимый для преодоления гидравлического сопротивления движению воды, существенно уменьшится. Факт подсоса окружающих термальных вод к очагу парообразования хорошо известен и описан во многих работах (Кононов, 1965; Сугробов, 1966). Например, для Паужетского месторождения термальных вод величина депрессионной воронки при выпусках достигала 32 м. Появление паровой фазы и прорыв ее на дневную поверхность активизирует динамичность всей гидротермальной системы и создает условия для подсоса к очагу разгрузки вод различного генезиса, в том числе и современных морских.

Высота выхода азотно-углекислых береговых терм определяется в этом случае положением уровня вскипания перегретых терм, величиной и положением депрессионной воронки и взаимодействием напоров береговых и морских вод, приведенных к одинаковой плотности (рис. 2).

Рассмотрим теперь возможность метаморфизации морской воды в современную эпоху с замещением части натрия кальцием, уменьшением содержания сульфата и магния. Изменения в солевом составе морской воды могут начаться уже во время ее медленной фильтрации через дисперсный материал донных осадков. Здесь в толще алевритовых и песчаных отложений, содержащих до 2—3% CaCO_3 , создаются наилучшие условия для катионного обмена замещений части натрия кальцием. В донных осадках может происходить и бактериальное восстановление сульфатов. Дальнейшая метаморфизация морских вод происходит уже в кристаллических породах в условиях повышенных температур. Здесь на первый план выходит так называемая температурная метаморфизация вод.

Как показали экспериментальные исследования И. Г. Кисина и С. И. Пахомова (1968), изучавших влияние повышенных температур на взаимодействие морской воды с породами, в результате температурной метаморфизации вод морского происхождения в них снижается содержание сульфата и магния и возрастает содержание кальция. Процесс этот идет более полно с увеличением длительности взаимодействия воды с породой, а также при повышении карбонатности пород. При ме-

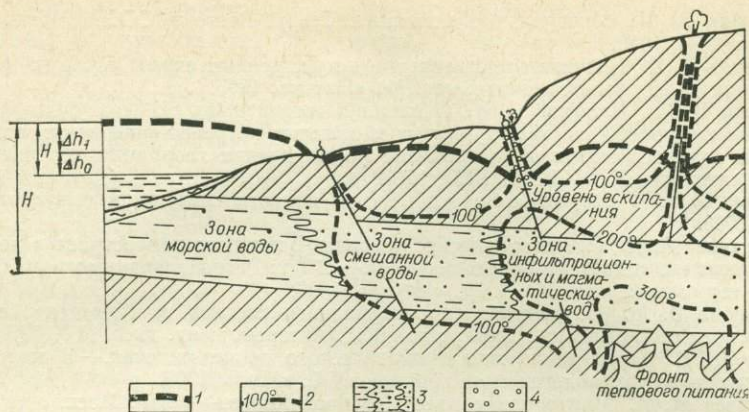


Рис. 2. Схема взаимодействия морских и береговых вод в зоне воздействия теплового очага.

1 — уровень напора береговых и морских вод, приведенных к одинаковой плотности; 2 — геозотермы; 3 — зоны распространения морской, смешанной, инфильтрационных и магматических вод; 4 — пароводяная смесь, образующаяся над уровнем вскипания.

таморфизации морской воды в интервале температур 150—200°С в породах, содержащих заметные количества кальция (более 3—4%), образуются практически бессульфатные хлоридно-натриевые воды с повышенным (10—20 экв.%) содержанием Ca^{2+} . При наличии карбонатных пород происходит почти полное удаление из воды SO_4^{2-} , Mg^{2+} . При взаимодействии воды и пород, содержащих карбонаты в интервале температур 75—100°, образуется свободная углекислота, количество которой растет с повышением температуры.

И наконец, в результате смешения в различных пропорциях измененных минерализованных морских вод с пресными инфильтрационными получается серия промежуточных по составу и минерализации вод. Это хорошо подтверждается графиком смешения вод по Cl . В ряде случаев на окончательный состав береговых терм накладывают свой отпечаток магматические эманации.

Таким образом, новые материалы, полученные в приморских районах ряда стран Азии, свидетельствуют о существовании специфической группы береговых терм. Формирование ее происходит, по-видимому, при непосредственном участии современных несколько метаморфизованных морских вод, поступающих в береговую зону по разломам и трещинам за счет гидролифта и особенно парлифта, возникающего в сфере воздействия теплового очага.

ЛИТЕРАТУРА

- Аверьев В. В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью.— В кн.: Современный вулканизм. Т. I. М., «Наука», 1966.
- Гольдман В. Г. К вопросу о формировании береговых терм Северо-Востока СССР.— В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967.
- Дуничев В. М., Ризнич И. И. Парогидротермы Горячего Пляжа (новые данные по результатам буровых работ 1966 г.).— «Бюл. вулканологических станций», 1968, № 44.
- Завгородний В. Ф. О типизации в условиях формирования термоминеральных вод Восточной Чукотки.— «Колыма», 1962, № 3.
- Иванов В. В., Овчинников А. М., Яроцкий Л. А. Основные закономерности образования и распространения минеральных вод на территории СССР.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Иванов В. В. Основные закономерности распространения и формирования термальных вод Дальнего Востока СССР.— В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М., Медгиз, 1960.

Колабин А. И. Минеральные источники Северо-Востока СССР. Магадан, изд-во ОТИ совнархоза, 1959.

Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.

Киссин И. Г., Пахомов С. И. О влиянии повышенных температур на формирование ионного и газового состава глубинных хлоридных натриево-кальциевых вод.— В кн.: Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1968.

Поляк Б. Г. Геотермические особенности области современного вулканизма. М., «Наука», 1966.

Стремяков А. Я. Геотермические условия Чукотского полуострова и перспективы использования его геотермальных ресурсов.— В кн.: Региональная геотермия и распространение термальных вод СССР. М., «Наука», 1967.

Сугробов В. М. Паужетская геотермальная система на Камчатке (в связи со строительством геотермальной электростанции). Автореф. канд. дисс. М., 1967.

Уайт Д. Е. Термальные воды вулканического происхождения.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.

Фомичев М. М. Минеральные воды Северной Кореи.— «Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол.», 1960, вып. 35, № 2.

В. М. ДУНИЧЕВ

(Сахалинское геологическое управление)

ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ГИДРОТЕРМ ВУЛКАНА МЕНДЕЛЕЕВА НА О. КУНАШИР (Курильские острова)

В районе вулкана Менделеева, расположенного в центральной части о. Кунашир, самого южного из островов Большой Курильской дуги, известны проявления всех основных типов гидротерм, встречающихся в районах современной вулканической деятельности: кислые сульфатные со сложным катионным составом; кислые сульфатно-хлоридные со сложным катионным составом, щелочные хлоридно-натриевые.

В пространственном распределении их выходов устанавливается определенная закономерность (рис. 1). Сульфатные гидротермы встреча-

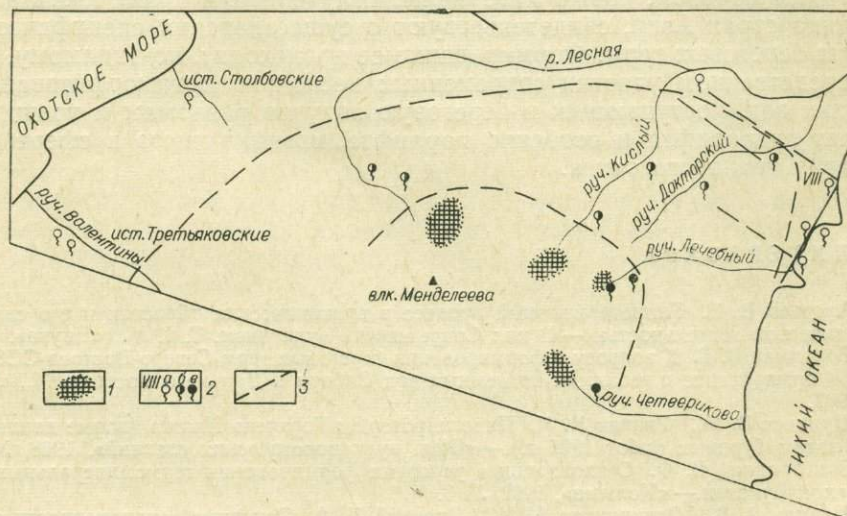


Рис. 1. Схема расположения термальных источников центральной части о. Кунашир.

1 — сольфатарные поля вулкана Менделеева; 2 — термальные источники: а — щелочных хлоридно-натриевых вод, б — кислых сульфатно-хлоридных вод, в — кислых сульфатных вод; 3 — границы областей распространения различных типов вод.

ются в наиболее возвышенных участках вулкана — его сольфатарных полях. Ниже их, на склонах вулканической постройки, выходят термальные источники сульфатно-хлоридного состава. Еще дальше от центра вулкана и на более низких отметках известны выходы щелочных гидротерм хлоридно-натриевого состава (месторождение парогидротерм Горячий Пляж).

Первые специальные исследования термальных вод района проводил В. В. Иванов (1956). Их формирование он связывал с поствулканической деятельностью вулкана Менделеева. Основанием для этого служило установление в щелочных хлоридно-натриевых водах избыточного по отношению к сумме щелочей хлора, а так как, по мнению В. В. Иванова, невозможно на Курилах предполагать катионное замещение Na^+ вод Ca^{2+} пород (образование хлоридно-натриевых вод), то избыточный хлор предлагалось рассматривать как продукт вулканического происхождения.

Также продуктом вулканических эманаций предлагалось рассматривать и всю присутствующую в водах сольфатарных терм серу.

К другим выводам по результатам своих наблюдений приходит Е. К. Мархинин (1967). Термальные воды района этот исследователь разделяет по составу на два типа. К первому отнесены кислые воды с разнообразным катионным составом, формирование которых объясняется растворением атмосферными водами вулканических (магматических) газов и последующим взаимодействием с вмещающими горными породами. Воды источников второго типа нейтральные или слабощелочные хлоридно-натриевого состава. Образуются они при смешении пресных инфильтрационных вод с морской, погребенной или фильтрующейся. Поэтому Е. К. Мархинин указывает, что, хотя парогидротермы Горячего Пляжа и «расположены у подножия вулкана Менделеева, тем не менее непосредственно не связаны с историей его формирования» (1958, с. 42).

Однако, несмотря на очевидное различие между гидротермами первого и второго типов, они, по мнению Е. К. Мархинина (1967), несомненно, генетически связаны.

Генетическую связь этих вод рассмотрел С. С. Сидоров (1965). Изучая геохимию гидротерм вулкана Менделеева, он установил родство кислых сульфатно-хлоридных терм с парагидротермами Горячего Пляжа. Об этом, по данным С. С. Сидорова, свидетельствуют одинаковый газовый состав гидротерм различных типов и близкие отношения в них ионов калия и натрия. Образование сульфатно-хлоридных вод рассматривается как результат приповерхностного окисления, сопутствующего хлоридно-натриевым водам сероводорода, хотя и допускается участие в этом процессе ювенильного сернистого газа.

Тем самым при детальных работах все более выяснялась главенствующая роль вадозной составляющей в гидротермах района вулкана Менделеева.

Дальнейшее изучение гидротерм района показало, что независимо от химического состава они в основном формируются за счет вод атмосферного происхождения. По изотопному составу водорода термальные воды всех трех типов неотличимы друг от друга, причем по концентрации дейтерия они полностью соответствуют составу местных метеорных вод (Брезгунов и др., 1968).

На источниках хлоридно-натриевых (ист. VIII) и сульфатно-хлоридных вод (ист. I и II) в течение двух лет проводились регулярные режимные наблюдения.

Расход источников. Установлена прямая зависимость между изменениями расходов источников и количеством выпавших атмосферных осадков: максимумам атмосферных осадков соответствуют максимальные расходы, и наоборот (рис. 2).

Изменение общей минерализации вод источников от количества вы-

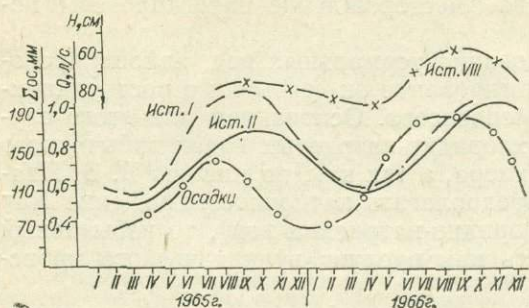


Рис. 2. Кривые изменения расходов источников и распределения осадков.

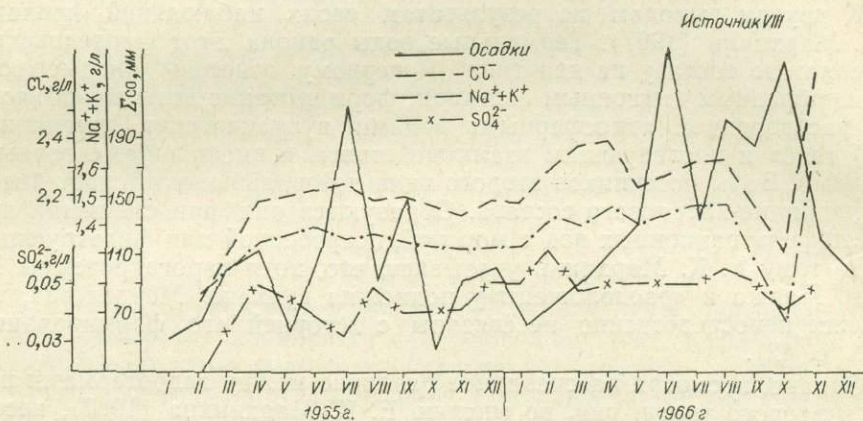


Рис. 3. График изменения концентрации ионов хлора, натрия и калия, сульфат-иона в воде источника VIII и количества выпавших атмосферных осадков.

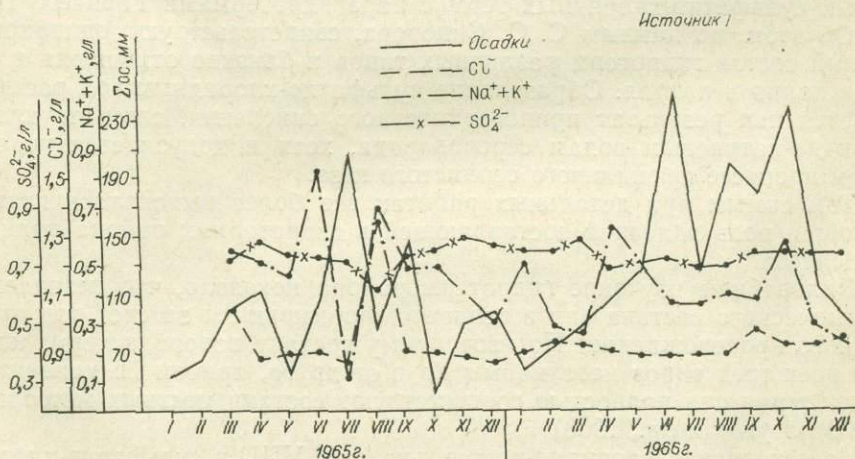


Рис. 4. График изменения концентрации ионов хлора, натрия и калия, сульфат-иона в воде источника I и количества выпавших атмосферных осадков.

павших осадков характеризуется обратной зависимостью. Выпадение большого количества осадков вызывает разбавление минерализации вод источников, в сухие периоды года минерализация их возрастает. При этом если для щелочных хлоридно-натриевых гидротерм концентрация основных химических элементов (ионов хлора, щелочей и сульфат-иона) изменяется в соответствии с изменением общей минерализации (рис. 3), то для кислых сульфатно-хлоридных вод эта зависимость более сложная (рис. 4). В них с увеличением количества выпавших атмосферных осадков повышается концентрация ионов хлора и щелочей, а содержание сульфат-иона уменьшается. После продолжительного сухого периода в водах источников этого типа увеличивается содержание сульфат-иона, а концентрация ионов хлора и щелочей, наоборот, понижается.

Бурением до 760 м установлено, что верхние части неогеновых отложений района вулкана Менделеева являются вмещающими породами гидротермальной системы хлоридно-натриевых вод, содержащих сероводород, двуокись углерода, азот и др. газы. При смешении глубинных хлоридно-натриевых терм с инфильтрационными водами происходит формирование химического состава гидротерм района. Глубина смешения обуславливает количественный и качественный состав источников различных типов гидротерм.

В вершинной части вулкана пресные инфильтрационные воды практически отсутствуют, так как выпавшие атмосферные осадки почти полностью стекают по крутым склонам, не успевая просочиться в глубь вулканической постройки. Глубинные перегретые хлоридно-натриевые воды, поднимаясь к поверхности земли, чему способствуют кольцевые разломы, доходят до области, где внешнее давление меньше давления насыщенного пара в жидкости, и вскипают, теряя пары воды, сероводород, двуокись углерода и др. газы. При взаимодействии образующихся кислых вод с вмещающими породами формируются сульфатные со сложным катионным составом воды термальных источников сольфатарных полей вулкана Менделеева.

На склонах вулканической постройки, в местах выходов источников сульфатно-хлоридных вод, уже существует горизонт пресных инфильтрационных вод. Мощность его незначительна и сильно колеблется в течение года в зависимости от количества выпавших атмосферных осадков.

Нижняя граница водоносного горизонта инфильтрационных вод еще не доходит до кровли (зеркала) глубинных хлоридно-натриевых гидротерм. Поднимаясь по зонам тектонических нарушений, хлоридно-натриевые гидротермы попадают в область пониженного давления и вскипают. Выделившийся сероводород окисляется до сульфат-иона, а часть хлоридно-натриевых гидротерм смешивается с инфильтрационными водами, образуя кислые сульфатно-хлоридные со сложным катионным составом термальные воды (рис. 5).

При интенсивном выпадении атмосферных осадков мощность водоносного горизонта инфильтрационных вод увеличивается. Это облегчает смешение пресных вод с глубинными хлоридно-натриевыми, затрудняя дегазацию сероводорода и других газов. Поэтому в составе вод из анионов в это время преобладает хлор, а из катионов — натрий. С уменьшением выпадения атмосферных осадков водоносный горизонт инфильтрационных вод становится маломощным. Создаются условия для усиленной дегазации сероводорода, а смешение метеорных и глубинных вод затруднено. Теперь уже в составе вод среди анионов возрастает количество сульфат-иона, а в катионах начинают преобладать ионы алюминия и железа, выщелоченные из вмещающих горных пород.

Еще дальше, в области подножия вулканической возвышенности, существует мощный водоносный горизонт пресных инфильтрационных вод, доходящий до кровли глубинных хлоридно-натриевых гидротерм.

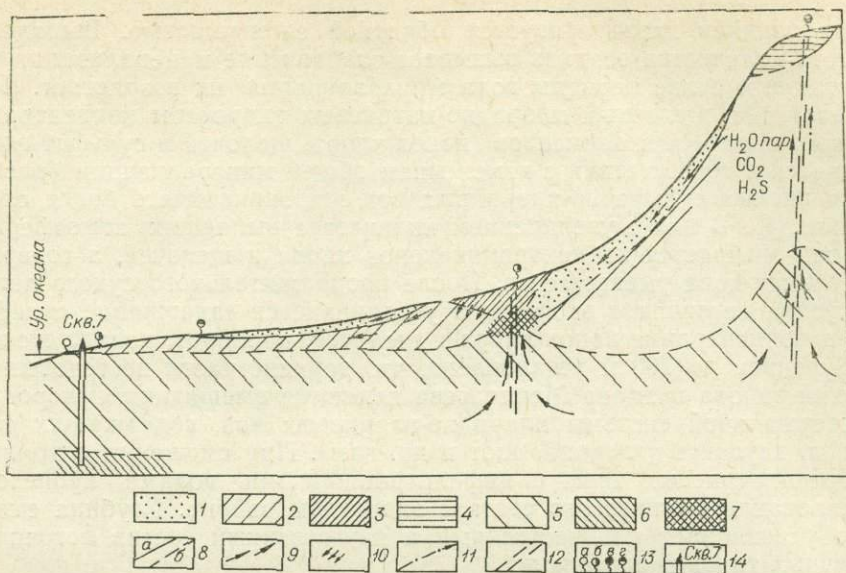


Рис. 5. Гидрохимический разрез северо-восточных склонов вулкана Менделеева.

1 — пресные воды; 2 — слабуминерализованные сульфатно-хлоридные воды; 3 — кислые сульфатно-хлоридные воды; 4 — кислые сульфатные воды; 5 — хлоридно-натриевые воды; 6 — хлоридно-натриево-кальциевые воды; 7 — область смешивания различных типов вод; 8 — границы распространения вод различных типов; а — достоверные, б — предполагаемые; 9 — направление движения вод; 10 — область подпитывания; 11 — направление движения газовых эманаций; 12 — тектонические разломы; 13 — источники: а — хлоридно-натриевых вод, б — сульфатно-хлоридных вод, в — сульфатных вод, г — пресных вод; 14 — скважина и ее номер.

Происходит смешение перегретых хлоридно-натриевых вод с инфильтрационными, прямое разбавление первых. Разбавленные гидротермы по тектоническим нарушениям выходят на поверхность в виде источников щелочных хлоридно-натриевых вод.

Ниже водоносного горизонта хлоридно-натриевых термальных вод с общей минерализацией до 5 г/л буровыми скважинами вскрыт водоносный горизонт соленых хлоридно-натриево-кальциевых вод с общей минерализацией до 26 г/л. Высокая минерализация термальных вод нижнего водоносного горизонта и расположение месторождения парагидротерм Горячий Пляж на берегу Тихого океана указывали на возможность подсоса морских вод. Однако проведенные годовые выпуски пароводяной смеси из скважин показали отсутствие непосредственной связи термальных вод Горячего Пляжа с водами Тихого океана. Так, скв. 3, расположенная в 7—8 м от берега океана, была в декабре 1965 г. пробурена на глубину 650,5 м, испытана в интервале 65—650 м и в начале 1966 г. открыта для годового выпуска. Проба воды, отобранная перед годовым выпуском (проба 5, 2 января 1966 г.), имела следующий состав:

$$M_{8,5} \frac{Cl_{196}}{(Na + K)84Ca_{13}}; H_2SiO_3 = 84,5 \text{ мг/л}; HBO_2 = 16,7 \text{ мг/л}.$$

Теплосодержание пароводяной смеси составило 136 ккал/кг. Через 8,5 месяца непрерывной работы скважины теплосодержание пароводяной смеси повысилось до 142 ккал/кг. Ниже приводится состав воды пробы 7, отобранной 20 сентября 1966 г.:

$$M_{7,7} \frac{Cl_{197}}{(Na + K)85Ca_9}; H_2SiO_3 = 159,9 \text{ мг/л}; HBO_2 = 37 \text{ мг/л}.$$

Еще через год непрерывной работы скважины общая минерализация воды понизилась до 4,6 г/л (проба 6^а, отобрана 26 сентября 1967 г.).

$$M_{4.6} \frac{Cl^{93}}{(Na + K)85Ca8}; H_2SiO_3 = 134,5; HBO_2 - \text{не опр.}$$

Эти данные однозначно свидетельствуют о полном отсутствии непосредственного подноса вод океана в районе пробуренной скважины, в противном случае уменьшалось бы теплосодержание и резко увеличивалась общая минерализация вод.

Соотношения основных компонентов вод нижнего водоносного горизонта отличны от таковых для морской воды:

	$\frac{Na^+}{K^+}$	$\frac{Na^+}{Cl^-}$	$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	$\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$
II горизонт	13,3	0,446	1,47	15,1
Вода океана	48,8	0,860	0,20	10,2

Все это позволяет считать соленые воды второго водоносного горизонта метаморфизованными седиментационными водами морского происхождения.

Таким образом, в районе вулкана Менделеева все известные типы термальных вод имеют единую природу, происходя из глубинных хлоридно-натриевых терм. За счет дегазации из них сероводорода и последующего его окисления на сольфатарных полях образуются сульфатные воды. На склонах вулканической постройки, в более пониженных местах, формируются сульфатно-хлоридные гидротермы путем частичного улетучивания сероводорода и смешения хлоридно-натриевых вод с инфльтрационными. Хлоридно-натриевые воды образуются за счет разбавления находящихся ниже соленых хлоридно-натриево-кальциевых метаморфизованных седиментационных вод морского происхождения с осаждением кальция в трещинах водоупора в виде ангидрита и кальцита (Набоко и др., 1969). Не отрицая возможности участия эндогенного теплоносителя, рассмотренный процесс формирования всех типов гидротерм позволяет объяснить их происхождение без влияния магматического очага вулкана Менделеева. В противном случае полученные при режимных наблюдениях кривые изменения дебитов, общей минерализации, рН необъяснимы.

ЛИТЕРАТУРА

- Брезгунов В. С., Дуничев В. М., Зотов А. В. и др. К вопросу генезиса термальных вод вулкана Менделеева (о. Кунашир).— «Докл. АН СССР», 1968, т. 179, № 1.
- Иванов И. И. Гидротермы очагов современного вулканизма Камчатки и Курильских островов.— «Тр. лаборатории вулканологии», 1956, № 12.
- Мархинин Е. К. Выходы пара на о. Кунашир (Горячий Пляж).— «Бюл. вулканологических станций», 1958, № 28.
- Мархинин Е. К. Роль вулканизма в формировании земной коры. М., «Наука», 1967.
- Набоко С. И., Дуничев В. М., Главатских С. Ф. и др. Геологическое строение и метасоматический эффект области разгрузки термальных вод месторождения Горячий Пляж.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.
- Сидоров С. С. Геохимия гидротерм Курильской дуги. Автореф. канд. дисс. Петропавловск-Камчатский, 1965.

АЛЕХИНСКИЕ ИСТОЧНИКИ НА О. КУНАШИР КАК ПРИМЕР ОБРАЗОВАНИЯ «ЩЕЛОЧНЫХ» ГИДРОТЕРМ ПУТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Многие исследователи современной гидротермальной деятельности в областях активного вулканизма признают первичность так называемых «щелочных» хлоридно-натриевых терм и рассматривают их как родоначальные для большей части термальных вод других типов (White, 1957; Ellis, Mahon, 1964; Сидоров, 1966; Набоко, Дуничев и др., 1969).

Вместе с тем еще с середины прошлого века высказывались предположения, что щелочные термы могут формироваться посредством нейтрализации изначально кислых растворов при их взаимодействии с горными породами (Day, Allen, 1925; Barth, 1950; Набоко, 1959; Власов, 1971). В основе такой точки зрения лежат общие соображения о том, что отделяющиеся от магмы вулканические эманации содержат кислые газы (в том числе HCl и HF). Это приводит к образованию кислых растворов, которые не могут находиться в равновесии с неизменными горными породами и при взаимодействии с ними в ходе фильтрации закономерно должны нейтрализоваться.

Косвенно такой процесс подтверждается наблюдениями над гидротермально-измененными породами. В областях современного и недавнего вулканизма известны примеры метасоматической зональности, явно свидетельствующее о нейтрализации потока кислых растворов по мере фильтрации по проницаемым пластам в сторону от подводящих каналов (Ивао, 1965; Iwao, 1963; Ткаченко, 1964, 1966).

Тот же процесс, на наш взгляд, можно проследить непосредственно на примере группы источников в районе пос. Алехино на о. Кунашир (Курильские острова).

Алехинские источники расположены на побережье Охотского моря, в 3—4 км северо-северо-восточнее кальдеры вулкана Головина. Выходы термальных вод с небольшими перерывами прослеживаются от северной оконечности пос. Алехино на протяжении 2 км в юго-западном направлении вдоль береговой линии (рис. 1). Источники приурочены к вулканогенно-осадочным породам алехинской свиты (N_{1-2}). Суммарный дебит всей группы 10—15 л/с, температура около 50°С. Воды хлоридно-сульфатные, натриево-кальциевые с невысокой общей минерализацией 1,1—1,3 г/л (табл. 1)*. По содержанию дейтерия термальные воды не отличаются от местных метеорных вод (предварительные определения Лаборатории изучения изотопного состава подземных вод ВСЕГИНГЕО). Среди спонтанных газов, по материалам В. В. Иванова и Н. В. Альбинского, преоблада-

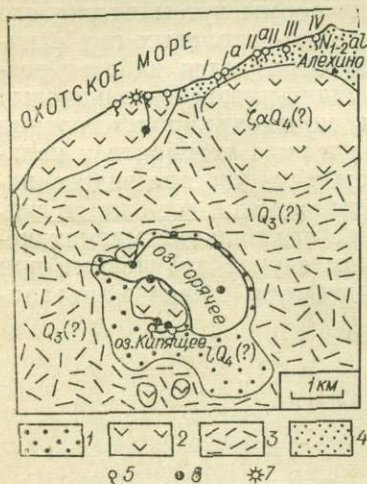


Рис. 1. Схема расположения выходов термальных вод на вулкане Головина.

1 — кратерно-озерные отложения IQ_4 (?); 2 — экструзивные купола андезито-дацитов $\xi\alpha Q_4$ (?); 3 — пирокластические образования соммы кислото и среднего состава Q_3 (?); 4 — алехинская $N_{1-2}al$; 5 — термальные источники; 6 — сольфатарные поля; 7 — выходы пароводяных струй. Геологическое строение дано по данным В. В. Племы, Б. Д. Мальцева, В. М. Дуничева и др.

* Химические анализы проведены под руководством С. И. Пахомова. pH и Eh измерялись на месте потенциметрами ППП-58 и П-6.

Таблица 1

Химический состав источников Алахинской группы о. Кунашир (пробы отобраны 5—12 августа 1965 г.; аналитики В. А. Исаенко, Т. К. Цыганкова)

Компоненты	Ист. I в Серной бухте ($T=50^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=2,9$; $\text{Eh}=\text{+}320$ мВ)		Ист. II у купальни ($T=52^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=3,4$; $\text{Eh}=\text{+}170$ мВ)		Ист. III на южной окраине пос. Алахино ($T=54^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6,0$; $\text{Eh}=\text{+}145$ мВ)		Ист. IV в северной части пос. Алахино ($T=49^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6,4$; $\text{Eh}=\text{+}150$ мВ)	
	мг/л	мг·эquiv. %	мг/л	мг·эquiv. %	мг/л	мг·эquiv. %	мг/л	мг·эquiv. %
H^+	1,4	8,10	0,68	3,99	—	—	—	—
Li^+	0,16	0,14	0,1	0,08	0,13	0,11	0,13	0,11
Na^+	190,0	49,06	122,5	31,28	190,0	43,82	177,5	43,88
K^+	11,5	1,75	11,5	1,58	15,0	2,04	14,5	2,11
NH_4^+	2,9	0,95	4,3	1,41	2,5	0,74	12,6	3,98
Rb^+	0,02	—	0,01	—	0,02	—	0,01	—
Mg^{2+}	8,2	4,00	8,9	4,33	6,7	2,94	2,7	1,27
Ca^{2+}	103,5	30,65	195,0	57,14	190,0	50,28	171,0	48,49
Mn^{2+}	0,7	0,15	0,6	0,13	—	—	0,4	0,09
Sr^{2+}	0,33	0,05	0,48	0,06	0,56	0,07	0,56	0,07
Fe^{2+}	1,6	0,33	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.*	—
Fe^{3+}	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
Al^{3+}	7,3	4,82	Не обн.	—	Не обн.	—	—	—
$\Sigma_{\text{к}}$	327,6	100,00	391,6	100,0	404,9	100,00	385,2	100,0
Cl^-	234,1	39,94	122,8	20,06	170,2	25,23	172,1	26,75
Br^-	1,0	0,08	0,7	0,05	0,8	0,05	0,2	0,02
I^-	0,06	—	Сл.	—	0,02	—	Не обн.	—
F^-	0,3	0,11	0,4	0,12	0,5	0,14	0,6	0,18
HCO_3^-	—	—	—	—	56,8	4,89	51,1	4,61
HSO_4^-	30,6	1,91	13,9	0,84	—	—	—	—
SO_4^{2-}	460,3	57,96	651,2	78,93	636,2	69,69	596,7	68,44
HAsO_4^{2-}	0,19	—	0,07	—	0,05	—	Не обн.	—
$\Sigma_{\text{а}}$	726,6	100,0	788,5	100,00	864,5	100,00	820,7	100,00
HBO_2	9,4	—	6,0	—	8,8	—	9,0	—
H_2SiO_3	71	—	44	—	66	—	70	—
Al	—	—	—	—	—	—	5,8	—
Общая минерализация	1135	—	1230	—	1344	—	1285	—
pH	2,92	—	3,35	—	7,5	—	7,27	—
$\Sigma_{\text{к}}$, мг·эquiv/л	16,84	—	17,03	—	18,86	—	17,59	—
$\Sigma_{\text{а}}$, мг·эquiv/л	16,53	—	17,19	—	19,02	—	18,15	—

* На месте определено 5 мг/л Fe^{2+} ; Fe^{3+} не обнаружено.

дают углекислый газ и азот, отмечаются следы сероводорода. Около всех источников, за исключением крайнего северо-восточного, откладывается сульфурит, а в воде аналитически определяются первые миллиграммы на литр H_2S . Различаются источники по величине pH: они закономерно располагаются в ряд из шести разобщенных групп от сильнокислых на юго-западе до практически нейтральных на северо-востоке.

При сравнении всех этих источников между собой обнаруживается целый комплекс существенных общих черт: 1) одинаковая температура воды, колеблющаяся около 50°C (от 48 до 54°); 2) одинаковое содер-

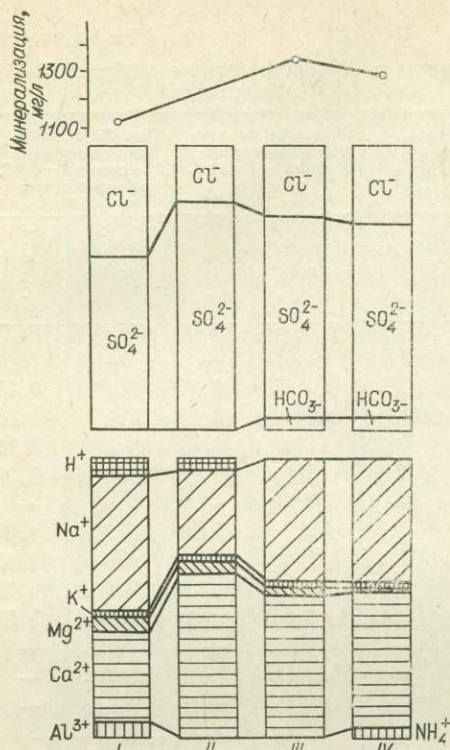


Рис. 2. Сопоставление химического состава и общей минерализации термальных вод Алехинских источников. Римские цифры — номера источников на рис. 1 и в табл. 1.

жание кремнекислоты (около 70 мг/л H_2SiO_3), что, видимо, свидетельствует о сходных и относительно низкотемпературных условиях, в которых находились термальные воды до их выхода на поверхность; 3) близкие значения общей минерализации и поразительное сходство ионного состава (рис. 2); 4) постоянные значения отношений Cl^-/B и Na/K (рис. 3).

На основании такого явного сходства логично предположить, что здесь мы имеем дело с зоной разгрузки единого горизонта термальных вод. Этот вывод подтверждается сравнением наблюдений, произведенных в разные годы. Оказывается, что изменение температуры, величины pH и соотношения Cl^-/SO_4^{2-} в последние годы на всех источниках носило синхронный характер (рис. 4).

Разные источники существенно отличались лишь по величине pH. В направлении с юго-запада на северо-восток, т. е. по мере удаления от вулкана Головинна, понижается кислотность термальных вод: кислые источники Серной бухты (pH = 2,5—3), крайние юго-западные в этой цепи, сменяются почти нейтральными источниками в пос. Алехино (см. рис. 4). При этом, если сопоставить изменение pH и расстояние между источниками, обнаруживается, что при общем постепенном нарастании величины pH в середине рассматриваемого ряда наблюдается резкий скачок — кислые воды источника II с южной стороны мыса (pH ~ 3,5) всего через 200—250 м сменяются почти нейтральными водами более северного источника III на южной окраине пос. Алехино. Как раз на этот участок приходится граница мощной пластообразной залежи алунизированных кварцитов, протягивающейся с юга, со слабо измененными туфогенными песчаниками, развитыми к северу.

Наиболее логично совокупность указанных выше фактов объясняется нейтрализацией первично-кислых растворов. Можно предположить следующую модель. Где-то в пределах экструзивного тела, находящегося к северу от современной кальдеры (см. рис. 1), в результате поступления в пресные подземные воды вулканических эманаций формируются кислые хлоридно-сульфатные термы. Оттуда они движутся в северо-западном направлении, разгружаясь на Охотском побережье. Чем севернее расположен источник, тем больше путь фильтрации и, следовательно, выше степень нейтрализации кислых растворов посредством взаимодействия с вмещающими породами. Резкий скачок величины pH может быть вызван тем, что растворы, просачивающиеся до этого через вторичные кварциты, т. е. породы уже подвергшиеся кислотной обработке, вступают в слабо измененные песчаники.

В цепи источников в направлении с юго-запада на северо-восток, т. е. в направлении движения растворов, кроме увеличения pH, намечаются следующие закономерности: 1) постепенно уменьшается содержа-

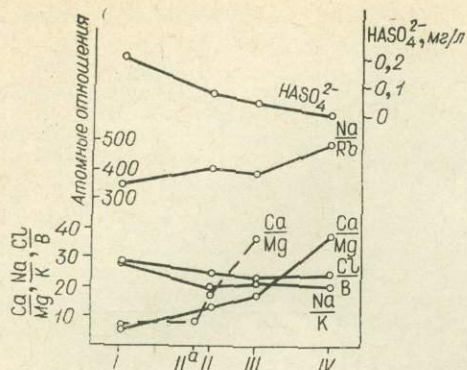


Рис. 3. Сопоставление содержания HAsO_4^{2-} и отношений Ca/Mg , Na/K , Cl/B , Na/Rb в термальных водах Алейкинских источников. Римские цифры — номера источников. Пунктир — по данным А. С. Хоментовского (1964).

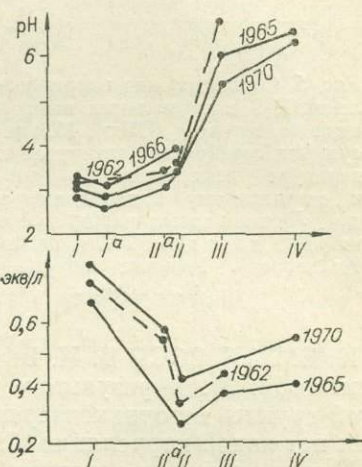
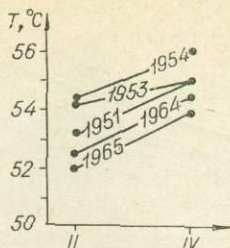


Рис. 4. Сопоставление температуры, pH и отношения $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ в термальных водах Алейкинских источников в разные годы по наблюдениям: 1951—Ю. С. Желубовского; 1953, 1954 — В. В. Иванова; 1962 — А. С. Хоментовского (1964); 1965, 1966, 1970 — авторов. Римские цифры — номера источников.

ние мышьяка (см. рис. 3) и цинка (табл. 2); 2) уменьшается содержание H_2S (рис. 5); 3) несколько возрастает отношение Na/Rb (см. рис. 3); 4) сильно увеличивается отношение Ca/Mg (см. рис. 3).

Последняя закономерность согласуется с результатами экспериментальных исследований Я. Б. Смирнова и Л. А. Матвеевой (1963), получивших при постепенной нейтрализации сернокислых растворов посредством взаимодействия с горными породами возрастание отношения Ca/Mg . Уменьшение концентрации Mg^{2+} в растворе в условиях, близких к нейтральным, по-видимому, вызывается его переходом в глинистые минералы (Эллис, 1970).

Для проверки изложенного генетического построения была сделана попытка проследить изменения в рассматриваемом ряду источников изотопного состава серы сульфата. Определения S^{34} были выполнены

Таблица 2

Краткая характеристика Алейкинских источников и изотопный состав серы сульфата (август 1970 г.)

Источ-ник	pH	Eh, мВ	E_{S_2} , мВ	Cl^- , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	Zn, мг/л	δS^{34} , ‰ ($\pm 1\%$)
I	2,7	+250	-100	260	444	0,9	+10,3
I ^a	2,5	+235	-90	—	445	—	+8,6
II ^a	3,0	+230	-120	160	382	0,2	+10,9
II	3,4	+180	-140	160	534	0,01	+17,0
III	5,3	+100	-210	180	—	0,02	+13,7
IV	6,25	+150	+280	210	525	—	+14,9

Примечание. pH, Eh и E_{S_2} измерены в поле потенциометром ППМ-ОЗМ1. E_{S_2} — потенциал сульфидсеребряного электрода по отношению к стандартному водородному электроду (Алейхин, Зотов, Колпакова). Аналитики: В. И. Виноградов (δS^{34}), В. А. Волченкова (SO_4^{2-}), Г. Д. Миронова (Cl^-), Л. А. Бурмистрова (Zn).

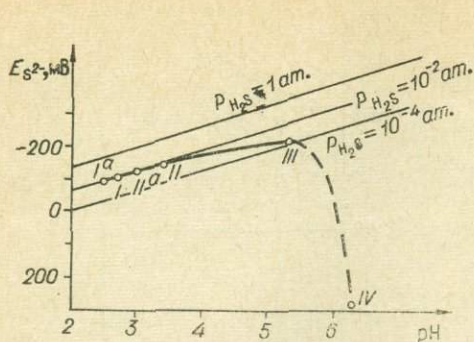


Рис. 5. Сопоставление парциального давления H_2S в термальных водах Алахинских источников ($E_{S^{2-}}$, МВ потенциал сульфид серебряного электрода при температуре измерения по отношению к стандартному водородному электроду). Линии равных парциальных давлений H_2S даны для $50^\circ C$ (Алахин, Зотов, Колпакова). Римские цифры — номера источников.

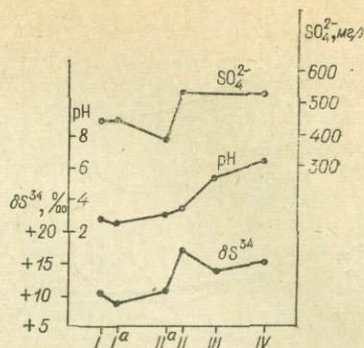


Рис. 6. Изотопный состав серы сульфат-иона (δS^{34}), концентрация SO_4^{2-} и pH термальных вод Алахинских источников. Римские цифры — номера источников.

в ИГЕМ АН СССР В. И. Виноградовым в пробах, отобранных в 1970 г. (см. табл. 2). В результате установлено, что сера сульфат-иона всей этой группы источников сравнительно тяжелая ($\delta S^{34} = 8,6 - 17\%$), причем нет явной корреляции δS^{34} с кислотностью (максимальное значение δS^{34} приходится на источник с $pH = 3,4$). Корреляция скорее наблюдается между δS^{34} и концентрацией сульфата (рис. 6). Однозначно истолковать генетически результаты этих исследований сейчас, видимо, невозможно. На наш взгляд, они не противоречат сделанному ранее предположению, что сульфат-ион образуется за счет SO_2 и H_2S вулканических эксгалаций, растворяющихся в воде и в дальнейшем окисляющихся до SO_4^{2-} . Разные соединения серы вулканических газов имеют, как известно, различный изотопный состав (Steiner, Rafer, 1966; Виноградов, 1966): сера сероводорода значительно легче ($S^{34} = -0,5 - +3,2\%$) серы SO_2 и SO_3 ($S^{34} = +17,3 - 27,8\%$). Судя по содержанию δS^{34} в сульфате Алахинских источников, можно предполагать, что в формировании химического состава вод принимали участие как H_2S , так и SO_2 . Вариации δS^{34} , видимо, связаны с разным соотношением H_2S и SO_2 в поступающих вулканических газах.

В заключение попытаемся проанализировать описанные выше закономерности с прямо противоположной точки зрения. Такие представления широко распространены среди исследователей и суть их сводится к тому, что кислые воды (типа источников I и II) образуются из нейтральных (щелочных) хлоридно-натриевых вод (типа источников III и IV) при окислении содержащегося в них сероводорода до H_2SO_4 . В данном случае с таким предположением трудно согласовать тот факт, что наиболее кислые термы отличаются наименьшей концентрацией SO_4^{2-} (см. табл. 2; рис. 6) и наибольшим содержанием H_2S (см. рис. 6). Кроме того, при таком подходе следовало бы ожидать тесную связь между δS^{34} и кислотностью, что не наблюдается. И самое главное — с этих позиций трудно объяснить закономерное расположение источников (понижение кислотности с удалением от современного вулкана).

Описанная модель нейтрализованного формирования так называемых «щелочных» терм, конечно, не является универсальной. Однако этот пример показывает, что, по крайней мере, некоторые проявления щелочных терм в областях современной вулканической деятельности генетически связаны с кислыми водами и представляют собою их производные.

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов В. И.** К вопросу о происхождении вулканической серы.— В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., «Наука», 1966.
- Власов Г. М.** Геологические аспекты проблемы геотермии.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. Матер. III Всесоюз. вулканологич. совещания. М., «Наука», 1971.
- Ивао Ш.** Геохимическое изучение кремнистых и алунитовых месторождений района Угусу, Япония.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.
- Набоко С. И.** Вулканические эксгаляции и продукты их реакций.— «Тр. лаборатории вулканологии АН СССР», 1959, вып. 16.
- Набоко С. И., Дуничев В. М., Главатских С. Ф.** и др. Геологическое строение и метасоматический эффект области разгрузки термальных вод месторождения Горячий Пляж.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.
- Сидоров С. С.** Термальные воды Курильских островов.— В кн.: Современный вулканизм. Т. I. М., «Наука», 1966. (Тр. II Всесоюз. вулканол. совещания).
- Смирнов Я. Б., Матвеева Л. А.** О нейтрализующей способности горных пород. Гидрогеохимические материалы. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Ткаченко Р. И.** Некоторые вопросы гидротермального изменения пород в районах активного вулканизма.— «Известия АН СССР. Сер. геол.», 1964, № 6.
- Ткаченко Р. И.** Гидротермальное изменение пород и перемещение основных породообразующих компонентов водами вулканического происхождения.— В кн.: Современный вулканизм. Т. I. М., «Наука», 1966. (Тр. II Всесоюз. вулканол. совещания).
- Уайт Д. Е.** Термальные воды вулканического происхождения.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., 1965.
- Хоментовский А. С.** Алехинское месторождение минеральных вод на острове Кунашир.— В кн.: Охрана природы на Дальнем Востоке, вып. 2. Владивосток, 1964.
- Эллис А. Дж.** Химия некоторых исследованных геотермальных систем.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
- Barth T. F. W.** Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland.— "Carnegie Inst., publ." 587, Washington, 1950.
- Day A. L., Allen E. T.** The volcanic activity of hot springs of Lassen Peak.— Carnegie Inst., publ. 360. Washington, 1925.
- Ellis A. J., Mahon W. A. J.** Natural hydrothermal systems and experimental hot — water/rock interactions.— "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1964, v. 28, № 8.
- Iwao S.** Further considerations on the rock alteration in Ugusu, on extinct geothermal area.— "Japan. Journ. of Geol. and Geogr.", 1963, v. 34, № 2-4.
- Steiner A, Rafter T. A.** Sulfur isotopes in pyrite, pyrrhotite, alunite and anhydrite from steam wells in the Taupo volcanic zone, New Zealand.— "Econ. Geol.", 1966, v. 61, № 6.

Е. К. СЕРАФИМОВА

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

КОНДЕНСАТЫ ФУМАРОЛЬНЫХ ГАЗОВ И ИХ СОСТАВ НА РАЗНОГО ТИПА ВУЛКАНАХ

Анализ конденсатов парогазовой смеси фумарол дает важную информацию о химическом составе летучих из лав различного состава.

Принято считать, что фумарольный газ состоит из смеси воздуха, паров воды и газов: HCl , HF , SO_2 , SO_3 , H_2S , NH_3 , COS , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 . Водяной пар является основным компонентом фумарольных газов, количества его изменяются от 1 до 99% (объемные проценты).

Вулканический газ — это фумарольный газ за вычетом воды и воздуха. Количество воздуха в фумарольных газах значительно колеблется, причем это не всегда является причиной плохого отбора проб. Огромное количество воздуха фумарольных газов — это результат засасывания его по глубоким трещинам в лавовый купол, шлаковый конус и при движении лавовых и агломератовых потоков. Большое количество воздуха было нами определено в фумарольных газах вулканов Ключевского, Карымского, Безымянного.

Состав фумарольных газов

№ пробы	Место отбора	Дата отбора (месяц, год)	t, °C	Фумарольный газ, объемн. %				Конденсаты		
				H ₂ O	сумма вулка- ничес- ких га- зов	O ₂	N ₂	pH	минерали- зация, г/л	сернист. газост. мг.-экв, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Прорыв Пийпа. Вул- кан Ключевской									
72	Воронка № 1	I/1967	320	70,14	0,44	5,76	23,66	0,59	10,32	0,13
74	»	III/1967	300	76,07	0,39	4,42	19,12	0,79	6,33	0,04
82	»	V/1967	300	81,58	0,44	3,31	14,67	0,74	7,24	0,06
115	»	VIII/1967	250	98,95	0,02	0,22	0,81	4,00	0,06	1,30
73	Воронка № 4	I/1967	150	32,30	0,09	3,38	14,23	1,92	0,64	1,20
76	»	III/1967	120	24,47	0,20	15,93	59,40	4,50	0,03	—
83	»	V/1967	100	76,68	0,16	4,07	19,09	1,47	1,38	0,02
86	»	VI/1967	100	34,64	0,50	12,54	52,32	1,88	0,70	0,02
116	»	VIII/1967	120	36,70	0,32	12,41	50,37	3,52	0,03	0,60
77	Воронка № 8	I/1967	500	25,92	0,15	12,66	61,17	0,94	3,49	0,006
80	»	III/1967	500	25,92	0,14	5,70	68,24	0,75	6,34	нет
87	»	VI/1967	500	18,03	0,16	17,06	64,75	1,59	1,85	0,14
117	»	VIII/1967	500	24,24	0,04	15,07	60,65	1,74	0,91	0,16
	Шлаковый конус									
84	»	V/1967	500	15,96	0,17	17,20	66,67	0,20	24,11	0,0003
85	»	VI/1967	500	16,00	0,67	16,13	67,20	4,0	0,19	0,16
119	»	VIII/1967	350	10,71	0,03	18,02	71,14	1,24	1,58	0,008
1	Лавовый поток (во- сточный борт)	X/1966	200	9,00	0,20	18,93	71,87	—	—	—
3	Лавовый поток (центральная часть)	XI/1966	184	18,03	1,82	14,02	66,13	3,52	1,14	0,11
75	Фумарола № 5, ла- вовый поток (во- сточный борт)	III/1967	300	9,09	0,08	18,42	72,41	1,25	2,33	0,04
81	То же	V/1967	150	20,63	0,16	15,82	62,59	1,37	1,92	0,008
92	»	VI/1967	130	0,99	0,01	19,60	79,40	1,99	0,31	—
	В. Бзымянный									
№34	Купол «Новый»	VIII/1960	170	1,0	0,42	18,81	79,77	—	—	—
№36	»	VIII/1962	197	17,53	0,69	15,50	66,28	—	—	—
159	Привершинная часть купола	VII/1962	—	—	—	—	—	2,80	0,51	1,00
1	То же	IV/1963	300— 400	—	0,8	20,70	78,50	1,1	11,3	0,07
2	»	VIII/1964	450	84,5	0,46	2,99	12,03	1,33	3,41	0,4
1	»	VIII/1966	79	15,70	0,22	17,27	66,81	0,83	4,9	0,03
2	»	VII/1967	480	60,00	0,24	8,19	31,57	—	—	—
3	Северо-Восточный склон купола	VIII/1966	485	63,30	0,32	7,85	28,53	3,04	0,50	0,7
4	То же	VII/1967	180	87,79	1,20	2,46	8,55	1,74	0,70	0,5
5	Центральная часть склона купола	VIII/1966	330	78,40	0,89	4,47	16,14	2,20	0,30	0,09
6	Юго-западный склон купола	VII/1967	550	62,40	1,73	7,44	28,43	2,57	1,15	0,06
7	Вершина купола	VIII/1966	205	59,84	2,29	5,46	52,41	0,03	33,3	0,09
8	»	VII/1967	300	78,86	1,97	4,10	15,07	0,02	37,27	0,5
9	Агломератовый поток	VIII/1966	92	95,20	0,10	1,08	3,62	4,00	0,04	0,008
10	»	VII/1967	80	93,22	0,36	1,40	5,02	3,60	0,03	6,3
	Вулкан Мутновский (Северо-восточный кратер)									
44	Фумар. поле II	IX/1963	94	95,30	2,51	0,46	1,73	2,15	0,28	10,1
6	»	VIII/1963	104	95,90	3,72	0,06	0,32	1,90	0,83	0,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
42	Фумар. поле II	IX/1964	94	93,10	5,22	0,23	1,45	1,39	1,76	0,43
25	Фумар. поле I	VIII/1963	100	98,10	1,50	0,07	0,33	1,70	1,51	16,0
1	»	VIII/1964	122	97,40	2,29	0,04	0,27	2,04	1,01	1,2
41	»	IX/1963	>250	97,90	1,34	0,15	0,64	1,63	2,08	1,4
3	»	VIII/1964	280	96,90	1,97	0,20	0,97	2,09	1,50	1,4
Активная воронка										
31	»	VIII/1963	500	98,50	1,04	0,10	0,36	0,26	31,48	1,7
10	»	VIII/1964	450	97,40	2,43	0,03	0,14	0,35	39,60	2,33
13	»	VIII/1964	320	98,65	1,13	0,04	0,18	0,79	7,50	0,32
<i>Карымский вулкан</i>										
1	Поток подушечной лавы	III/1963	290	36,50	0,35	12,70	50,45	2,10	0,7	—
2	»	V/1963	137	86,50	0,002	—	—	1,60	1,0	0,001
3	»	V/1963	60	36,00	0,11	13,14	50,75	2,00	0,1	6,6
4	Поток лавы промежуточн. типа на северо-западном склоне	V/1963	240	13,10	0,50	16,30	70,00	1,8	0,5	0,07
5	Поток лавы покровного типа на 3 склоне	V/1963	550	83,0	0,07	2,30	14,64	0,40	15,0	0,001
6	То же		500	76,5	0,14	2,18	21,18	0,61	10,0	0,014
7	Глыбовый поток (мартовское извержение)	V/1963	600	Сл.	0,82	20,13	79,05	—	—	—

В газах вулканов Авача, Шивелуч, Мутновский, Эбеко, т. е. там, где фумарольные площадки покрыты чехлом измененных пород, цементированных серой, гипсом, содержание воздуха очень незначительно.

Воздух принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах, на что указывает обычный дефицит O_2 . Отношение $N_2 : O_2$ почти всегда выше воздушного.

В результате большого количества режимных и периодических наблюдений за составом фумарольных газов на различных по типу вулканах устанавливается зависимость количества воды в составе фумарольных газов от состава лавы, от стадии ее остывания при одинаковых внешних условиях (температура, давление) от места нахождения фумарольных площадок.

Ключевской вулкан. Прорыв им. Пийпа (базальтовые лавы). В октябре 1966 г. на северном склоне вулкана Ключевской началось извержение, закончившееся образованием восьми эксплозивных воронок, шлакового конуса и лавового потока длиной в 10 км (Кирсанов и др., 1970), названных в память Б. И. Пийпа прорывом Пийпа. Режимные наблюдения за изменением состава фумарольных газов и минералогического состава возгонов позволили провести аналогию с предыдущими эксцентрическими извержениями Ключевского вулкана. Поэтому правомочно разобрать одно из них — извержения кратера Пийпа.

Основными компонентами фумарольных газов являлись воздух и вода. Содержание вулканических газов колебалось в пределах 0,02—0,5% (см. таблицу). Количество H_2O зависело от расположения фумарольных площадок. Большие количества H_2O были определены в донных фумаролах взрывных воронок. В фумаролах шлакового конуса и лавового потока воды мало (см. таблицу).

Сезонные колебания зеркала грунтовых вод влияли на содержание H_2O в фумаролах с температурой 100—120° (воронка № 4, рис. 1), в высокотемпературных фумаролах содержание воды постоянно.

Колебания температуры фумарол не изменяло содержания H_2O

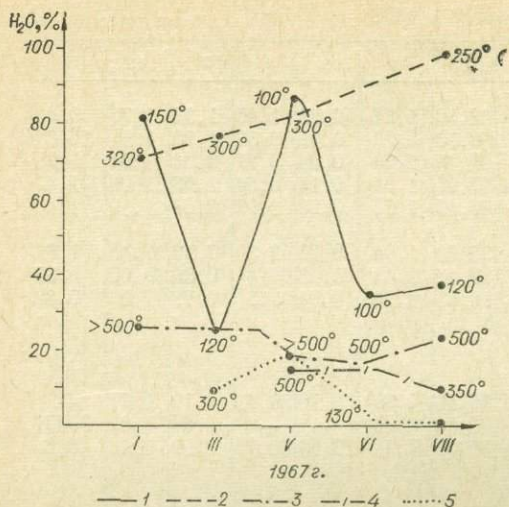


Рис. 1. Изменение количества H_2O во времени (прорыв Пийпа).

1 — воронка № 4; 2 — воронка № 1; 3 — воронка № 8; 4 — шлаковый конус; 5 — лавовый поток.

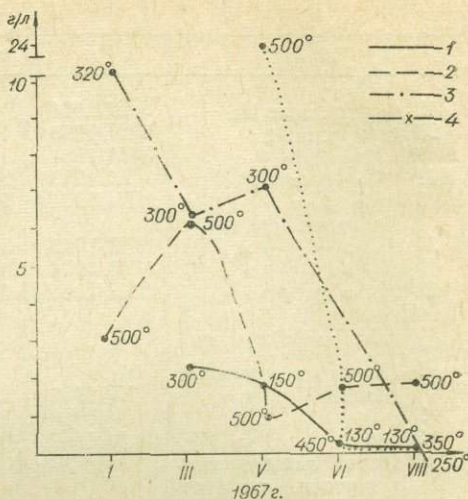


Рис. 2. График изменения минерализации в конденсатах фумарольных газов во времени (прорыв Пийпа).

1 — лавовый поток; 2 — воронка № 8; 3 — воронка № 1; 4 — шлаковый конус.

в газах. Количество воды в фумарольных газах во времени (с начала извержения) уменьшается (см. рис. 1).

По химическому составу конденсаты представляли водный раствор соляной (HCl) и фтористо-водородной (HF) кислот с небольшим количеством солей петрогенных компонентов. Минерализация и кислотность (рН) резко изменялись во времени (рис. 2). Наиболее кислые и сильно-минерализованные пробы конденсатов были отобраны в ранний период постэруптивной деятельности. Изменение температуры на таких фумаролах не влияло на состав конденсатов.

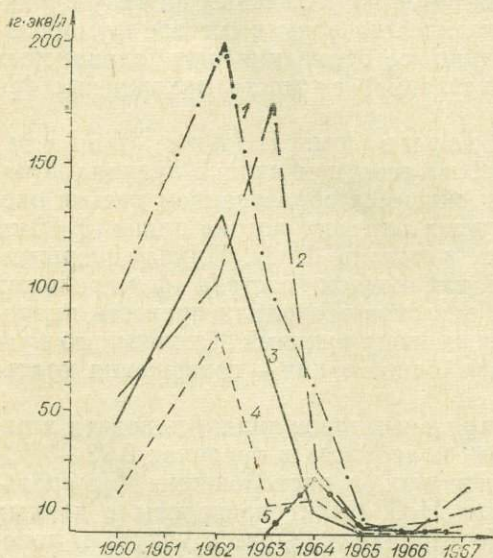


Рис. 3. График изменения химического состава конденсатов фумарольных газов купола «Новый» во времени (Вулкан Безымянный).

1 — H^+ ; 2 — Cl^- ; 3 — SO_3^{2-} ; 4 — SO_4^{2-} ; 5 — F^- .

Количество сернистых газов в процессе дегазации изверженного материала очень мало. Отношение сернистых газов к галоидным во времени увеличивается за счет уменьшения содержания галоидных газов (см. таблицу). Среди галоидных газов (НС, HF, HВ, HI) хлористый водород является преобладающим компонентом.

Безымянный вулкан (андезитовые лавы). До 1955 г. вулкан Безымянный считали потухшим. 22 октября 1955 г. началось его извержение. В результате нескольких пароксизмальных извержений образовался огромный, открытый к востоку кратер диаметром около 2 км, агломератовые потоки, объем которых достиг 1 км³. Со временем в кратере начал выжиматься экструзивный ку-

пол, названный «Новым». Из-за характера извержения и роста купола долгое время доступ к фумарольным полям был невозможен, и только в 1960 г. были отобраны первые пробы газа (без конденсата) (Борисов, 1960). Первые пробы конденсата с купола «Новый» были отобраны в 1962 г. без газа (Башарина, 1964, конденсат № 159—161). Количество воды в фумарольных газах колебалось в очень широких пределах — от 1 до 84,5% (см. таблицу). Наиболее обводненные фумаролы локализованы на вершине купола «Новый», т. е. в более «молодых» фумаролах по сравнению с фумаролами, расположенными на склонах купола.

При рассмотрении диаграммы изменения химического состава конденсатов во времени (рис. 3) четко видно, что в первые годы роста купола состав конденсатов был резко серный, из галоидов отмечался только HCl. Со временем роль серных газов постепенно уменьшается, увеличивается доля галоидных, появляется фтористый водород. Резко падает минерализация — с 13,4 г/л в 1962 г. до 0,7 г/л в 1967 г. Для сравнения были взяты пробы, отбирившиеся исследователями приблизительно на одной высоте (Борисов, Башарина, Меняйлов, Кирсанов).

Фумарольная деятельность на агломератовых потоках в первые годы после извержения (1956 г.) была интенсивной. Температура фумарол колебалась в пределах 80—90°. Основным компонентом, составляющим фумарольный газ, являлся пар — 98—99 объема. %. Конденсаты были существенно сульфатными, минерализация их редко превышала 0,5 г/л (Башарина, 1964).

Мутновский вулкан (андезитовые лавы) характеризуется сильной фумарольной деятельностью и редкими извержениями, которые носят взрывной характер и выражаются в усилении фумарольной деятельности. На вулкане Мутновском условно выделяют две фумарольные зоны: Северо-восточный кратер и Активную воронку. Детальные наблюдения за режимом фумарол велись в течение 1963—1964 гг. (Серафимова, 1966). Удалось установить, что в целом характер парогазовых выделений изменяется слабо. Качественный состав газовой фазы постоянен. Основным и преобладающим компонентом фумарольных газов является водяной пар — до 98% (см. таблицу).

Конденсаты — в основном водные растворы сернистой, серной и соляной кислот с небольшим количеством петрогенных компонентов. Минерализация конденсатов высокая в Активной воронке, фумарольные газы Северо-восточного кратера слабоминерализованы (см. таблицу).

Карымский вулкан (дацитовые лавы) — один из наиболее активных на Камчатке. Извержения носят в основном взрывной характер с редкими излияниями лавовых потоков. С апреля 1960 г. вулкан Карымский находился в активном состоянии. В октябре 1962 г. на склоны вулкана Карымский был излит поток глыбовой лавы. При его обследовании в октябре — ноябре 1962 г. следов фумарольной деятельности не было обнаружено. В 1963 г. эффузивная деятельность вулкана проявлялась в излиянии серии лавовых потоков, которые почти сплошным чехлом покрыли северные, северо-западные, западные и верхнюю часть северо-восточного склонов. Изучение потоков показало, что они были образованы лавой различной вязкости, вследствие чего имели различное строение — глыбовое, покровное и промежуточное (Иванов Б. В. и др., 1965). На поверхности потоков всех типов активно действовали фумаролы, кроме глыбового потока (мартовского извержения), на котором их было очень мало. Мы располагаем данными лишь одноразового отбора газов. Во всех пробах большой процент H₂O, количество вулканических газов незначительно, очень большая примесь воздуха.

Конденсаты высокотемпературных фумарол отличаются высокой минерализацией до 15 г/л (см. таблицу), причем преобладают галоидные компоненты. В низкотемпературных фумаролах минерализация небольшая — 0,1—1 г/л, увеличивается количество сернистых.

При сравнении составов fumarольных газов с дацитовых потоков в Карымского и базальтовых прорыва Пийпа (см. таблицу) отмечается большое количество воды в газах вулкана Карымского.

Высказанное нами ранее предположение (Иванов и др., 1965) о том, что содержание H_2O в fumarольном газе зависит от атмосферных осадков, не подтвердилось дальнейшими режимными наблюдениями на лавовых потоках. На прорыве Пийпа было показано, что атмосферные осадки влияют на содержание H_2O только в низкотемпературных fumarолах (100—120° С).

При сравнении составов fumarольных газов на разных вулканах по составу лав установлено, что количество воды, выделяющейся из кислых лав (вулканы Безымянный, Мутновский, Карымский) выше, чем из основных лав (вулкан Ключевской). Сезонные колебания зеркала грунтовых вод и атмосферные осадки оказывают влияние на увеличение H_2O в fumarольных газах только в низкотемпературных fumarолах (100—120° С). Минерализация и кислотность конденсатов стоит в прямой зависимости от времени постэруптивной деятельности. В анионной части конденсатов из базальтовой лавы основной составляющей являются галоидные компоненты (Cl, F), соединений серы мало. В конденсатах из андезитовой, андезито-дацитово-й лав в начальный период постэруптивной деятельности соединения серы часто преобладают или находятся в равных количествах с галоидами. Со временем отношения изменяются, количество соединений серы уменьшается, галоиды преобладают.

ЛИТЕРАТУРА

- Борисов О. Г., Никитина И. Б. Состояние fumarол Швелуча и Безымянного в 1960 г.— «Бюл. вулканологических станций», 1962, № 33.
- Башарина Л. А. Эксгаляция кислых лав вулкана Безымянного.— В кн.: Современный вулканизм Северо-Восточной Сибири. М., «Наука», 1964.
- Иванов Б. И., Кирсанов И. Т., Серафимова Е. К. и др. Карымский вулкан в 1963 г.— «Бюл. вулканологических станций», 1964, № 33.
- Кирсанова Т. П., Кирсанов И. Т. Эксгаляция вулканов Безымянного и Швелуча в 1965 г.— «Бюл. вулканологических станций», 1970, № 46.
- Меняйлов И. А., Никитина Л. П. Вулканы Северной Камчатки в 1962—1963 гг.— «Бюл. вулканологических станций», 1964, № 37.
- Меняйлов И. А., Никитина Л. П. Эксгаляция вулканов Северной Камчатки в 1964 г.— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 40.
- Серафимова Е. К. Особенности химического состава fumarольных газов Мутновского вулкана.— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 42.

Г. Г. ХРАМОВА

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

ВЛИЯНИЕ УСИЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ВУЛКАНА ЭБЕКО НА СОСТАВ ВОД ОЗЕРА ГОРЯЧЕГО

Для понимания природы гидротермальных растворов областей активного вулканизма в аспекте влияния эндогенной составляющей большое значение имеет изучение химизма растворов, находящихся непосредственно в кратерах вулканов. Кроме решения ряда вопросов, та-кие работы имеют и практический интерес с позиций: 1) прогноза извержений по геохимическим данным 2) условий накопления полезных компонентов в осадках вулканогенных вод.

Химический состав воды Горячего озера вулкана Эбеко, мг/л

Компоненты	1955 г.	1958 г.	1960 г.	1961 г.	1962 г.	1963 г.	1964 г.	19/VIII 1965 г.	5/IX 1965 г.	21/IX 1965 г.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H ⁺	28,2	60,40	66,0	64,74	59,03	65,46	61,09	14,09	16,16	25,66
Li ⁺	—	1,89	—	—	—	—	—	0,015	0,035	0,065
Na ⁺	464,8	62,95	35,0	46,00	29,78	22,77	46,13	46,70	62,00	140,50
K ⁺	62,3	4,23	24,2	—	24,26	37,81	27,65	16,70	18,50	29,60
NH ₄ ⁺	1,0	—	—	0,20	1,52	0,30	0,15	—	—	—
Mg ²⁺	38,4	22,94	26,9	18,60	26,20	23,16	23,37	43,42	106,4	164,30
Ca ²⁺	120,2	105,40	78,9	85,20	92,18	66,53	85,77	230,28	239,13	326,43
Al ³⁺	127,2	132,90	88,87	76,80	133,42	110,07	115,59	96,76	96,97	96,97
Fe ²⁺	50,0	58,50	54,7	86,90	49,69	19,56	50,82	140,86	196,89	140,86
Fe ³⁺	—	28,75	—	—	8,22	—	0,0	0,0	0,0	0,0
FeOH ²⁺	—	2,55	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn ²⁺	0,3	—	—	0,50	1,28	—	1,62	—	—	—
Cu ²⁺	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ _K	892,8	480,51	374,57	378,94	425,58	345,66	412,19	598,75	736,05	924,11
Cl ⁻	1619,9	2086,8	1276,6	1432,6	1395,94	1394,88	1510,47	893,59	751,75	1063,8
Br ⁻	—	—	0,48	—	0,22	—	0,0	—	—	—
J ⁻	—	—	0,1	0,2	—	0,21	0,063	—	—	—
F ⁻	17,0	—	9,0	—	5,0	0,40	4,5	1,75	2,25	2,0
SO ₄ ²⁻	769,9	796,8	2424,5	2057,0	2153,68	2184,24	2055,18	709,00	1043,30	1195,2
HSO ₄ ⁻	1221,2	1334,7	—	0,1	—	—	—	557,75	835,80	1651,9
NO ₂ ⁻	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ _a	3628,5	4218,3	3710,68	3489,90	3554,84	3579,73	3570,21	2162,09	2633,10	3912,90

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H ₂ SiO ₃		251,6	239,18	165,0	50,0	172,9	178,10	187,2	177,45	261,95	276,9
H ₃ PO ₄		—	—	—	—	2,10	1,04	1,42	0,72	1,75	0,79
H ₂ AsO ₃		—	—	0,32	46,6	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—
HBO ₃		—	17,30	11,25	84,47	82,50	11,25	7,04	1,84	1,84	1,97
H ₂ S		—	—	—	—	—	—	2,55	—	—	—
Общая минерализация		4772,9	4949,63	4258,59	4031,64	4213,88	4112,53	4178,57	2940,31	3634,15	5116,10
pH		1,3	1,3	1,37	1,7	1,5	1,55	1,43	1,92	1,85	1,65
T, °C		45—60°	34°	22°	—	21°	24°	—	31°	46°	25°

Наиболее полную картину влияния вулканической деятельности на формирование состава гидротермальных растворов можно получить на вулкане Эбеко, где за последние 7—8 лет неоднократно отмечалась активизация его деятельности.

Наши наблюдения за режимом вод вулкана Эбеко, особенно в пределах оз. Горячего, начались с августа 1965 г., сразу же после очередного извержения, которое вызвало понижение уровня Горячего озера на 11 м, в результате объем воды сократился на 90%.

В дальнейшем на фоне разбавления оставшегося объема воды атмосферными осадками наблюдалось и изменение состава под воздействием активизировавшейся в пределах озера фумарольной деятельности. Последнее сопровождалось окислением серы и растворением ранее отложенных осадков. По существу, начал заново формироваться химический состав воды озера. В течение месяца более чем вдвое увеличилась общая минерализация воды и резко изменилось соотношение в ней основных компонентов (табл. 1). Увеличилось содержание натрия (в 2—3 раза), калия (в 1,5—2,5 раза), магния (в 3—5 раз), кальция (в 1,5—2,5 раза), алюминия (в 1,5 раза), железа (в 2 раза), хлора (в 2—0,25 раза), сульфатов (в 2—2,5 раза), фтора (в 1,5—2 раза) и т. п. Подсчитанный баланс привноса и выноса элементов в период извержения показал, что вынос значительно превышает привнос, что может свидетельствовать об экстракции илов значительных количеств Na, K, Mg, Ca и в меньшей степени — Fe. Вариации содержания Al имели небольшие величины и этот компонент мог частично осаждаться. Аналогичная картина отмечается и в последующие периоды после извержений.

Колебания pH воды являются хорошим индикатором изменения интенсивности газогидротермальной деятельности в кратерном озере и на прилегающих фумарольных полях. Снижение pH в воде кратерного озера может говорить об увеличении поступлений вулканических эманаций в озеро, компенсирующими породами и ранее отложенными осадками.

По данным предшествующих исследований Б. В. Иванова, К. К. Зеленова, С. С. Сидорова, с 1955 по 1961 г. наблюдалось увеличение pH от 1,3 до 1,7; с 1961 по 1964 г., наоборот, отмечается общая тенденция к уменьшению pH от 1,7 в 1961 г. до 1,43 в 1964 г. В 1961 г. отмечено уменьшение pH с 1,7 до 1,5, что может быть связано с увеличением активности вулкана перед фреатическим извержением зимой 1963 г. Такая тенденция уменьше-

Химический состав воды северо-восточной части оз. Горячего

Компоненты	19/V 1966 г.			29/IX 1966 г.			22/II 1967 г.			18/IV 1967 г.		
	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %
Катионы												
H ⁺	13,2	13,07	45,68	16,34	16,21	40,31	18,6	18,6	52,80	3,50	3,50	17,10
Na ⁺	26,3	1,14	3,98	32,17	1,40	3,48	30,93	0,01	3,75	14,21	0,062	3,33
K ⁺	6,1	0,16	0,56	7,26	0,18	0,45	8,55	1,34	0,61	2,78	0,07	0,34
NH ₄ ⁺	0,15	0,01	0,03	0,1	0,01	0,03	0,2	0,22	0,03	1,05	0,06	0,24
Mg ²⁺	24,5	2,02	7,07	26,4	2,17	5,40	23,79	1,98	5,60	11,05	0,96	4,64
Ca ²⁺	82,7	4,13	14,44	140,9	7,03	17,48	140,08	7,00	19,80	109,20	5,45	26,66
Al ³⁺	43,5	4,84	16,92	64,9	7,22	17,96	39,00	1,41	12,32	82,44	9,16	44,70
Fe ²⁺	0,4	0,01	0,03	0,1	0,00	—	39,60	4,34	4,13	13,20	1,41	2,47
Fe ³⁺	60,1	3,25	11,20	107,3	5,76	14,32	4,50	0,25	0,71	2,20	0,12	0,53
Mn ²⁺	—	—	—	6,20	0,23	0,57	4,26	0,15	0,45	2,03	0,07	0,50
Ti ⁴⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	0,00	—	—
Σ _к	250,95	28,61	100,0	401,67	40,21	100,0	309,51	35,30	100,0	239,66	21,42	100,00
Анионы												
Cl ⁻	66,0	1,86	8,28	99,3	2,8	9,53	72,22	2,04	5,78	96,80	2,72	11,70
F ⁻	1,4	0,07	0,31	3,75	0,20	0,68	4,35	0,21	0,64	3,66	0,19	0,83
SO ₄ ²⁻	798,7	16,64	74,05	973,4	20,28	69,00	1341,60	28,0	78,33	894,72	18,65	81,60
HSO ₄ ⁻	378,3	3,90	17,36	592,7	6,11	20,79	546,10	5,64	15,75	124,16	1,28	5,87
Σ _а	1244,4	22,47	100,0	1669,15	29,39	100,0	1964,27	35,89	100,0	1119,34	22,84	100,0
H ₂ SiO ₃	153,4			117,0			164,0			213,50		
H ₃ PO ₄	1,5			3,3			1,65			3,20		
H ₃ AsO ₃	—			—			0,085			0,084		
H ₃ BO ₃	5,2			9,0—11,4			4,26			4,21		
Общая мин., г/л	1,6			2,2			2,44			1,58		
pH	1,94			1,85			1,73			2,50		
T, °C	18			15—18			18			18		

Компоненты	10/VII 1967 г.			14/VII 1967 г.			22/VII 1967 г.			IX/1969 г.			19/VIII 1970 г.		
	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %	мг/л	мг·экв.	мг·экв. %
Катионы															
H ⁺	2,35	2,35	9,23	2,35	2,35	9,95	2,50	2,50	10,30	4,40	4,37	34,85	1,78	1,78	11,58
Na ⁺	52,85	2,30	9,02	45,42	1,97	8,32	25,80	1,12	4,82	6,6	0,29	2,32	8,07	0,37	2,41
K ⁺	13,20	0,34	1,30	9,40	0,24	1,20	7,50	0,19	0,78	2,55	0,07	0,56	4,28	0,11	0,72
NH ₄ ⁺	0,15	0,01	0,31	0,18	0,01	0,04	0,0		—				0,4	0,02	0,13
Mg ²⁺	38,60	2,97	12,60	29,60	2,46	10,40	22,60	1,88	7,82	7,82	0,64	5,12	4,64	0,20	1,31
Ca ²⁺	189,40	9,50	37,30	154,0	7,71	32,60	198,6	9,93	40	54,0	2,69	21,54	134,8	6,74	43,80
Al ³⁺	29,50	3,28	12,79	36,0	4,00	16,85	42,0	4,67	18,40	21,31	2,37	19,0	36,99	4,11	26,76
Fe ²⁺	12,50	0,46	1,80	1,45	0,05	0,02	0,65	0,02	0,08						
Fe ³⁺	106,00	5,70	15,45	86,50	4,65	19,95	78,0	4,23	17,80	38,15	2,05	16,43	37,89	2,03	13,21
Mn ²⁺	4,40	0,16	0,20	5,10	0,18	0,85	0,0		—						
Ti ⁴⁺	0,00	0,00	—	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	—	0,13	0,01	0,08			
Σ _к	445,95	27,07	100,0	370,0	23,62	100,0	378,25	24,54	100,0	134,96	12,49	100,0	228,85	15,36	100,0
Анионы															
Cl ⁻	128,65	3,62	15,0	154,60	4,36	17,90	166,5	4,70	18,6	36,88	1,04	7,71	66,37	86	11,66
F ⁻	4,50	0,24	0,94	3,0	0,16	0,60	2,85	0,15	0,58	1,0	0,05	0,37	0,8	0,04	0,26
SO ₄ ²⁻	947,59	19,75	80,08	917,60	19,15	77,80	925,16	19,30	76,60	59,44	12,40	91,92	510,2	1,05	88,08
HSO ₄ ⁻	94,09	0,96	3,98	85,20	0,88	3,70	102,82	1,07	4,22						
Σ _а	1174,83	24,57	100,0	1160,4	24,53	100,0	1197,33	25,22	100,0	633,28	13,45	100,00	575,83	15,95	100,0
H ₂ SiO ₃	196,40			128,40			138,5			30,6					
H ₃ PO ₄	3,90			2,60			3,8								
H ₃ AsO ₂	0,075			0,125			0,025								
H ₃ BO ₃	6,10			6,4			6,4								
Общая мин., г/л	1,83			1,66			1,72			0,798					
pH	2,66			2,65			2,6			2,36			2,73		
T, °C	18			18			26			28					

Примечание. Аналитики: Филькова Е. М., Башарина Л. А., Никитина Л. П.

ния содержания рН в период, предшествующий извержению, нашла отражение и в последующее время перед извержениями 1965 и 1967 гг.

Минерализация. С 1955 по 1964 г. наблюдалось постепенное уменьшение общей минерализации воды от 4,9 до 4,0 г/л.

Фреатическое извержение 1963 г., происходившее из Восточного цирка, не отразилось на изменении минерализации воды озера, несмотря на значительное уменьшение рН. В течение 1965 г., наряду с уменьшением рН минерализация воды в озере возросла почти вдвое, несмотря на подъем уровня воды и разбавление ее атмосферными осадками. В дальнейшем минерализация продолжала падать до 1,6 г/л и лишь после извержения 1967 г. она несколько увеличилась, но в целом осталась меньше, чем в период извержения 1965 г. (табл. 2).

Было рассмотрено поведение в водах озера мышьяка, бора, фтора и фосфора. Четко выступает общая тенденция увеличения содержания бора и фтора и уменьшение мышьяка и иногда фтора в водах озера после извержения 1965 г.

В период активизации вулкана в воде озера отмечается некоторое увеличение (в 2—3 раза) содержания мышьяка, фтора, фосфора и бора. В то же время при извержениях за пределами Центрального кратера наблюдается уменьшение содержания этих компонентов в растворах вод озера.

Увеличение содержания фтора и мышьяка отмечается лишь в момент активизации вулкана непосредственно в местах извержения. В пробах вод, отобранных из грифонов и котлов в пределах Среднего кратера, содержание бора в 3—7 раз, а фосфора и фтора в 2—4 раза больше, чем в водах озера.

Изучение материала, полученного на вулкане Эбеко за 8—10 лет наблюдений показало, что периодам активизации вулкана предшествует увеличение концентраций ионов хлора и серы в термальных водах, проявляющихся непосредственно вблизи очагов предстоящих извержений. Так, перед извержением 1963 г. в Восточном цирке вулкана наибольшая величина отношения серы к хлору отмечена накануне — в 1962 г. В этот же период в Горячем озере и на других фумарольных полях отношение этих компонентов почти не изменилось. Аналогичная картина была отмечена и перед извержениями 1965 г. из Горячего озера, а в 1967 г. из Холодного озера. В последнем случае за 2,5 месяца до извержения отмечалось увеличение в воде в 30 раз содержания хлора и серы по сравнению с таковым в пробах воды, взятых из этих же мест месяцем раньше. Содержание серы, а также отношение серы к хлору за несколько месяцев до извержения возрастает.

Таким образом, увеличение отношения S/Cl является индикатором будущего извержения. Увеличение серы в водах Эбеко произошло за 3—8 месяцев до начала извержения. Абсолютное увеличение хлора в водах Эбеко отмечено за 2,5 месяца до момента извержения. Максимальное увеличение содержания хлора и серы в термальных водах различных полей может указывать место будущих извержений.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕВЫХ И ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НА СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕКОТОРЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Гидротермальные растворы областей современного вулканизма, отличающиеся разнообразным и часто сложным составом, могут существовать на больших глубинах, т. е. в условиях высоких температур и давлений. Эти параметры взаимосвязаны между собой и, несомненно, зависят от плотности и состава растворов. В настоящем сообщении будет показана количественная зависимость между давлением (P), температурой (T), плотностью (F) и составом (X) водных растворов различных солей. Нами экспериментально были изучены особенности изменения перечисленных выше термодинамических параметров для водных растворов хлористых солей натрия, калия, лития, кальция, сульфатов натрия и калия, соляной кислоты и т. д. В отдельных опытах водно-солевые системы усложнялись за счет добавления летучих компонентов, например углекислого газа. Кроме того, был исследован водный раствор, состав которого соответствовал составу вод из глубокой скважины (Набоко, 1963). Исследования проводились при температурах до 500°C и давлениях до 700 атм, т. е. в условиях, которые соответствуют параметрам природных гидротермальных процессов. В большинстве случаев воды современных источников минерализованы сравнительно слабо, однако известны металлоносные горячие рассолы, концентрация солей в которых достигает нескольких десятков процентов. В изученных нами растворах содержание солей не превышало 20 вес. %.

Кратко рассмотрим методику исследований и аппаратуру. Более подробные данные по этим вопросам были опубликованы ранее (Самойлович, Новожилова, 1965).

Раствор определенного состава заливался в стальной автоклав, помещенный в термостатированную нагревательную печь. Автоклав соединялся магистралью высокого давления с манометрическим узлом. Между автоклавом и манометрами находился ртутный контактор с V -образным каналом, заполненным ртутью, с помощью которой исследуемая система отделялась от манометрической. Положение уровня ртути контролировалось системой электроводов, а гидравлическим прессом этот уровень специально поддерживался постоянным. Тем самым в системе обеспечивались изохорические условия. Для исследования растворов с летучим компонентом на автоклав навинчивался стальной вентиль (тройник), через который от баллонов заканчивался газ. Затем вентиль перекрывался, а система автоклав+вентиль подсоединялась к остальной части установки. Для каждого раствора заданного состава и плотности (F) снималась серия P - T -кривых при равновесии жидкость—пар и в гомогенной жидкой области. Общий вид такой диаграммы для водного раствора, содержащего смеси солей хлоридов калия, натрия, кальция (общая концентрация 150 г/л при отношении $\text{Na/K}=3/2$) представлен на рис. 1. По темпу изменения давления с ростом температуры на диаграмме можно выделить две области. Гетерогенная область имеет наибольшее отношение к характеристике близповерхностных гидротермальных растворов, так как природные системы обычно открытые или частично открытые. Давление при этом будет определяться только температурой и составом растворов.

Графически эта зависимость для раствора $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ различных концентраций, по экспериментальным данным ряда авторов (Хайбуллин и Борисов, Равич и Боровая, Самойлович и Хетчиков, Кеннеди и Соррироян и др.), представлена на рис. 2.

Как видно на рис. 2, $P-T$ -кривые в координатной плоскости $P-T$ для растворов с нелетучим компонентом располагаются между линией равновесия жидкость — пар чистой воды и моновариантной линией жидкость — пар — твердая соль. Положение нижней области, а также максимум давления для различных солей, неодинаковы. Например, по данным Равича и Боровой (1950), для хлористого лития $P_{\max}=45 \text{ кг/см}^2$ при $T=350^\circ$, для хлорида натрия $P_{\max}=200 \text{ кг/см}^2$ при $T=550^\circ$ и $P_{\max}=400 \text{ кг/см}^2$ при $T=600^\circ$.

Та же тенденция наблюдается и для ненасыщенных растворов одинаковой молярности, т. е. при $m=\text{const}$, и в этом случае $P_{\text{LiCl}} < P_{\text{KCl}} < P_{\text{NaCl}}$. Присутствие в природных гидротермах твердых компонентов, труднорастворимых при обычных условиях, также понижает линию двухфазового равновесия по сравнению с давлением ненасыщенных паров чистой воды, т. е. давление в гетерогенной системе тем ниже, чем больше в растворе концентрация различных солей. Кривая давления насыщенных паров чистой воды служит для таких растворов верхним пределом по давлению, в то время как моновариантная линия равновесия жидкость + пар + твердое — нижним пределом по давлению.

Иная картина наблюдается в том случае, если в системе имеется летучий компонент. Нами экспериментально были изучены углекислые водные растворы хлорида натрия и сульфата натрия с различными, но сравнительно небольшими добавками ($< 3 \text{ вес.}\%$) углекислого газа. Диаграмма одной из изученных систем приведена на рис. 3.

Для системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ концентрация летучего компонента не превышает пределов его растворимости в условиях опыта, известных нам по работе Takenouchi и Kennedy (1965). Данными о растворении углекислого газа в водных растворах сульфата натрия мы не располагаем, поэтому не можем утверждать, растворился ли в условиях опыта углекислый газ полностью или он сосуществовал с жидкой фазой.

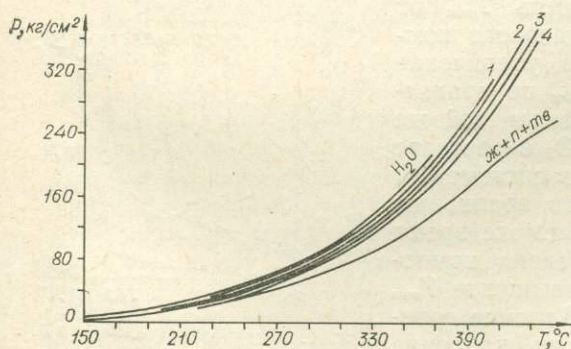


Рис. 2. Давление насыщенных паров при различных температурах в системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (вес %). 1 — концентрация NaCl — 5%; 2 — то же, 10%; 3 — то же, 15%; 4 — то же, 20%.

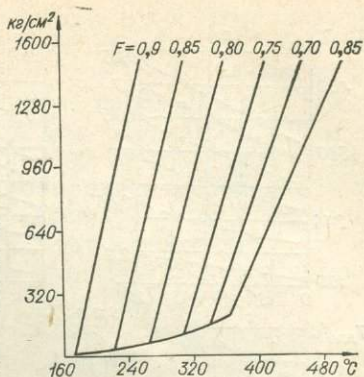


Рис. 1. Диаграмма $P-F-T$ -зависимости многокомпонентного раствора.

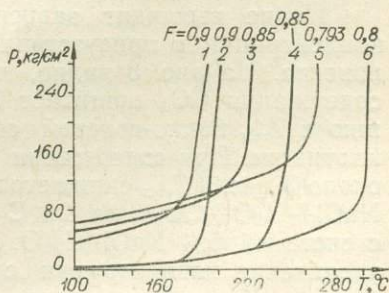


Рис. 3. Диаграмма $P-F-T$ -зависимости для одномолярного раствора сернокислого натрия в присутствии углекислого газа (вес. %).

1 — CO_2 — 0,72; 2 — CO_2 нет, 3 — CO_2 — 1,15; 4 — CO_2 нет; 5 — CO_2 — 1,17; 6 — CO_2 нет.

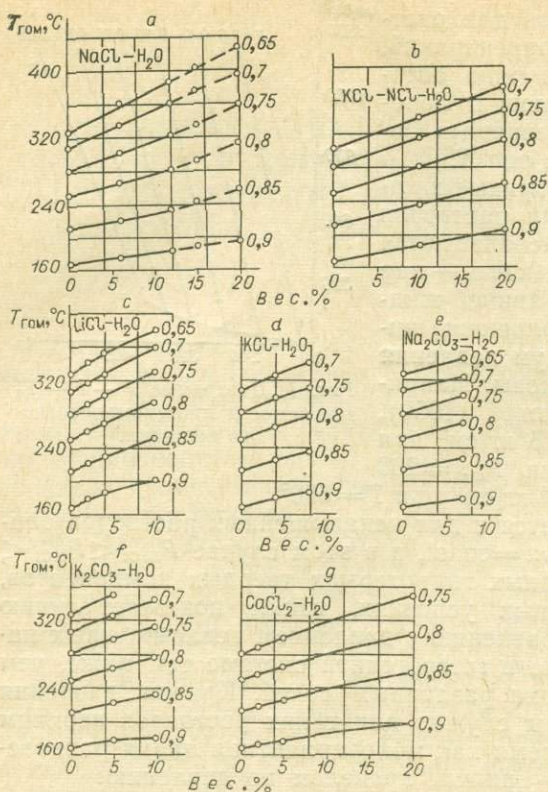


Рис. 4. Зависимость температуры гомогенизации от плотности и концентрации растворов.

В наших опытах мы имеем дело с закрытыми системами.

Экспериментально полученные зависимости температуры перехода раствора в гомогенное (жидкое) состояние для различных водно-солевых систем типа соль — вода представлены на диаграммах (рис. 4). На этой диаграмме по оси координат представлена $T_{\text{гом}}$. Из диаграммы видно, что температура перехода гетерогенной системы (ж+п) в гомогенное (жидкое) состояние плавно увеличивается с возрастанием концентрации солевого компонента. Чем ниже плотность раствора, тем эта зависимость выражена отчетливее.

Иначе выглядит зависимость $T_{\text{гом}}$ от концентрации в присутствии газового компонента. На рис. 3 видно, что увеличение содержания CO_2 понижает $T_{\text{гом}}$ по сравнению с $T_{\text{гом}}$ водно-солевой системы той же плотности. При содержании CO_2 в растворе около 3 вес. % $T_{\text{гом}}$ снижается (в системе 6% $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) на 22°C по сравнению с системой 6% $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. В то же время увеличение концентрации солевого компонента на 3 вес. % вызывает повышение $T_{\text{гом}}$ приблизительно на $8-10^\circ\text{C}$. Влияние солевого и летучего компонентов на давление в гомогенной жидкой области также можно проследить, используя построенные диаграммы.

Из полученных материалов следует, что при $T = \text{const}$ давление в системе без лету-

Как видно из диаграммы (см. рис. 3), $P-T$ -зависимость солевых систем с летучим компонентом изменится при колебаниях его концентрации. Так, при $T = 200^\circ\text{C}$ давление для водно-солевой системы равно 18 атм, а в присутствии углекислоты оно повышается до 220 атм. Чем выше концентрации CO_2 , тем выше линия $P-T$ на диаграмме при одинаковых коэффициентах заполнения.

Если при гетерогенном равновесии давление медленно повышается с ростом температуры, то при переходе в гомогенную область давление линейно возрастает с повышением температуры и на $P-T$ -кривой отмечается ясно выраженный перегиб. На диаграмме $P-F-T-X$ это будет область II (см. рис. 1).

Условия гомогенизации могут наступить только в закрытой или хотя бы частично закрытой системе. В наших

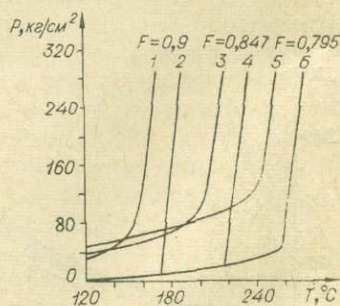


Рис. 5. Диаграмма $P-F-T$ -зависимостей для раствора из глубинной скважины Камчатки в присутствии углекислого газа (вес. %).

1 — CO_2 — 0,81; 2 — CO_2 нет; 3 — CO_2 — 1,31; 4 — CO_2 нет; 5 — CO_2 — 1,87; 6 — CO_2 нет.

чего компонента тем выше, чем ниже концентрация соли. Например, при изменении концентрации от 0 до 6 вес. % NaCl при $T=278^\circ$ давление снижается на 250 атм.

Влияние летучего компонента (углекислоты) проследим на примере $P-F-T$ -зависимости для раствора с общей минерализацией 3 г/л, отвечающего по составу раствору из глубинной (400 м) скважины на Камчатке (Набоко, 1963). К этому раствору добавлялись небольшие количества CO_2 (не более 1,87 вес. %). Было установлено, что соотношения между давлением, температурой и плотностью как в гомогенной, так и в гетерогенной областях для раствора без CO_2 практически не отличаются от аналогичных зависимостей для чистой воды. При добавлении CO_2 к раствору различия возрастают. При этом увеличение содержания CO_2 в противоположность нелетучим веществам повышает давление. Например, при $T=220^\circ$ в системе без углекислоты $P=70$ атм, а при добавлении 1,31 вес. % CO_2 $P=300$ атм (рис. 5).

Таким образом, если в природных условиях возникнут флюктуации по составу летучих или нелетучих компонентов, то это приведет к значительным изменениям давления, а следствием этого может быть перемещение растворов из зон повышенного давления в зоны пониженного давления, даже без температурного перепада между этими зонами.

ЛИТЕРАТУРА

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Равич М. И., Боровая Ф. Е. Кристаллизация сплавов хлоридов калия и натрия в присутствии водяного пара.— «Известия сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 1950, т. 84, вып. 20.

Самойлович Л. А., Новожилова Ж. В. Соотношение термодинамических параметров $P-F-T$ для водных растворов хлористых солей при высоких давлениях и температурах.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1965.

Takeouchi S., Kennedy G. C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures.— "Amer. Journ. of Sci.", 1965, v. 263.

Л. Н. ОВЧИННИКОВ, Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ, Н. Г. СРЕТЕНСКАЯ,
В. Н. НАДЖАРЯН
(ИМГРЭ АН СССР)

О ВОЗМОЖНЫХ ФАКТОРАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Геохимическая дифференциация элементов — непрерывный процесс, протекающий на всех стадиях развития Земли и определяющийся целым рядом геологических, кристаллохимических и физико-химических факторов. Особый интерес представляет изучение разделения металлов при гидротермальных процессах, так как определяет возможность возникновения рудных месторождений в пределах верхней части земной коры.

Из факторов, контролирующих особенности разделения петрогенных, рудных и редких элементов при фильтрации через толщи пород гидротермальных растворов различного генезиса, особое значение, на наш взгляд, имеют явления взаимодействия растворов с вмещающими породами, а также ассоциациями и комплексобразованием в самих растворах (Овчинников, 1967).

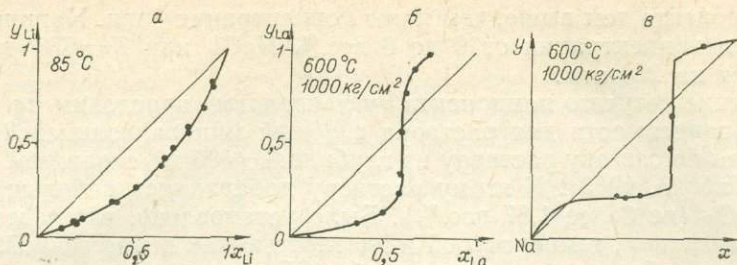


Рис. 1. Изотопы обмена: Li—Na для содалита (а); La—I для пирохлора (б); Na—K для нефелина (в).

В процессе взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими породами перераспределение и геохимическая дифференциация элементов могут происходить за счет ионообменных реакций и реакций обменного разложения.

Проведенные в последние годы в Лаборатории экспериментальной геохимии и рудообразования ИМГРЭ систематические исследования ионообменных свойств минералов показали, что в гидротермальных и надкритических условиях ионообменные свойства обнаруживают полевые шпаты, фельдшпатоиды, слюды и другие алюмосиликаты, многие фосфаты, арсенаты, ванадаты, танталониобаты, сульфиды и окислы (Челищев, 1970).

Наличие ионообменных свойств у большого числа породообразующих и рудных минералов, а также особенности кинетики ионного обмена позволяют отводить ионообменным реакциям весьма важное место в гидротермальном процессе.

Рассмотрим роль ионообменных реакций при разделении компонентов между минералами переменного состава и минералообразующими растворами.

Характер разделения определяется видом изотерм обмена на диаграммах x — y , где по оси x откладывается состав раствора, а по оси y —состав минерала (в мольных долях). В простейшем случае минерал может характеризоваться постоянной избирательностью к одному какому-нибудь иону во всем интервале концентраций, т. е. относительно этого иона минералообразующий раствор будет постоянно обедняться. Примером может служить изотерма обмена Na и Li (рис. 1, а) для содалита, где отчетливо проявлена избирательность к Na во всем интервале составов минерала (Ваггер, 1958).

В более сложных случаях избирательность может стать обратной. При этом изотерма обмена приобретает S-образную форму. Примером может служить изотерма обмена La и I, для пирохлора (см. рис. 1, б), где избирательность к лантану сменяется избирательностью к I. Соответственно в растворе соотношение обратное. Сначала раствор обедняется лантаном, а потом после точки перегиба его концентрация в растворе увеличивается. Точка пересечения изотермы с диагональю соответствует экстремуму составов жидкой и твердой фаз. Если обменивающиеся ионы распределены в кристаллической структуре минерала упорядоченно, на изотерме обмена появляется горизонтальный участок, соответствующий соединению с упорядоченным распределением обменных ионов. Примером может служить горизонтальная линия на рис. 1, в, соответствующая нефелину $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ в системе KAlSiO_4 — NaAlSiO_4 — KCl — NaCl — H_2O . В ионообменных системах, где нет полной смеси-мости, в кристаллической фазе наблюдается разложение исходного минерала. Так происходит, например, при обмене Na на K, в результате чего за счет нефелина образуется кальсилит (см. рис. 1, в). В соответствии с правилом фаз двухфазной области соответствует определенный

состав жидкости, поддерживаемый на постоянном уровне за счет реакции обменного разложения.

На характер разделения значительное влияние оказывает температура. Как правило, с понижением температуры степень разделения уменьшается (кривые разделения приближаются к диагонали $K=1$). В качестве примера можно привести изотерму обмена K для вермикулита, где для 300°C эффект разделения практически отсутствует (Амфлет, 1966).

Значительное влияние может оказать также анионный состав растворов. Это хорошо видно на изотермах обмена для K -полевого шпата, где анионный состав раствора значительно смещает положение изотерм обмена (Jiyama, 1965).

Примером ионообменного разделения, имеющего важное значение для природных процессов, может служить обмен калия и натрия между щелочными полевыми шпатами и раствором (Челищев, 1969). Здесь отчетливо проявлена избирательность ортоклаза к калию, которая возрастает с уменьшением температуры. В условиях избыточного содержания щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с алюминием в природных растворах избирательное вхождение калия в щелочные полевые шпаты будет приводить к обогащению натрием и редкими щелочами остаточных растворов, с которыми можно связать поздние процессы альбитизации и редкометального оруденения. Из характера изотерм видно, что процесс альбитизации будет происходить только при значительном преобладании натрия над калием в минералообразующем растворе.

Различное сродство редких щелочей калиевому полевному шпату может привести к их разделению в природных процессах. Особый интерес представляет разделение в динамических условиях. При фильтрации раствора, содержащего редкие щелочи, через полевошпатовые породы наблюдается пространственное разделение щелочных металлов. При этом наиболее протяженный ореол характерен для лития, в то время как ореолы натрия, рубидия и особенно цезия менее значительны.

Ионообменные реакции тесно связаны с реакциями обменного разложения, которые могут иметь важное значение для поддержания на постоянном уровне состава и рН гидротермального раствора. Реакции разложения проходят при постоянном составе растворов, что позволяет рассматривать ассоциации микроклин—альбит, микроклин—поллуцит—кварц, микроклин—эвкрипит — кварц как буферные, контролирующиеся относительные концентрации щелочных металлов в минералообразующих растворах.

Буферный эффект по отношению к рН среды минералообразования наблюдается при гидролизе некоторых алюмосиликатов. При этом характер реакций зависит от относительных концентраций хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Экспериментальное изучение кинетики реакции гидролитического разложения микроклина показало, что в результате частичного замещения калиевого полевого шпата слюдой рН среды возвращается в нейтральную область независимо от кислотности исходного раство-

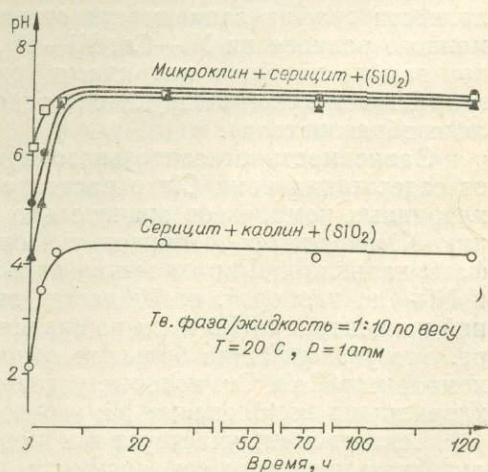


Рис. 2. Буферный эффект реакций серицитизации калиевого полевого шпата и каолинизация серицита.

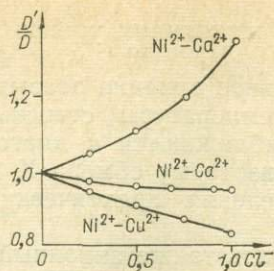


Рис. 3. Зависимость относительного изменения констант обменного равновесия Ni—Ca, Ni—Cu и Ni—Co от концентрации иона Cl⁻ при замене нитратов хлоридами (моль/л).

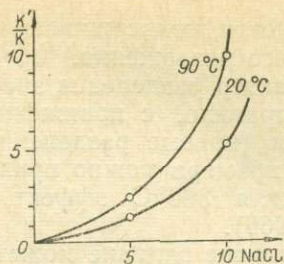


Рис. 4. Зависимость относительного изменения коэффициента распределения Fe при увеличении концентрации NaCl (вес. %) от температуры.

ра, т. е. ассоциация микроклин—серицит может рассматриваться как буферная смесь, поддерживающая рН минералообразующего раствора на постоянном уровне (рис. 2).

На характер разделения элементов в гидротермальном процессе значительно влияет комплексообразование. Современные представления о составе минералообразующих растворов позволяют отводить особую важную роль галогидным комплексам тяжелых и щелочных металлов. Именно в этом направлении велись основные исследования. Было показано увеличение растворимости многих неорганических соединений, в том числе таких труднорастворимых, как сульфиды, сульфаты и карбонаты тяжелых металлов в растворах хлористых солей щелочных и щелочноземельных элементов, что связано с образованием устойчивых и хорошо растворимых хлоридных комплексов, особенно в условиях повышенных температур и давлений.

Очевидно, что присутствие в растворе комплексных ионов значительно влияет на эффективные концентрации компонентов, а следовательно, и на характер их концентрации и рассеяния в гидротермальном процессе.

Для многих ионообменных пар наблюдается значительная зависимость констант распределения элементов между твердой и жидкой фазами от комплексообразования в растворе. В качестве примера можно привести график зависимости относительного изменения констант обменного равновесия Ni—Ca, Ni—Cu, Ni—Co от концентрации Cl⁻-иона при замене нитратов хлоридами (рис. 3. D — коэффициент разделения элементов в некомплексующей среде, D^1 — то же, в присутствии комплексообразователя).

Зависимость относительного изменения константы обмена Ni—Ca от содержания иона Cl⁻ в растворе указывает на то, что образование хлоридных комплексов значительно понижает эффективную концентрацию Ni в растворе и приводит к относительному обогащению твердой фазы кальцием. Для относительного изменения констант обмена Ni—Co и Ni—Cu, наоборот, наблюдается значительное уменьшение эффективной концентрации Co и Cu по сравнению с Ni при добавлении иона хлора. Это указывает на большую относительную устойчивость хлоридных комплексов Co и Cu, которые утверждаются в растворе, по сравнению с хлоридными комплексами Ni, и относительно обогащают твердую фазу.

Если элемент участвует в ионообменной реакции как анион, то его активная концентрация окажется не обратной, как в случае катиона, а прямо пропорциональна концентрации комплексообразователя. Примером влияния концентрации комплексообразователя на анионообменное равновесие могут служить данные Шляпникова Д. С. (1970) по аб-

сорбции некоторых металлов на анионите АВ-17 в зависимости от концентрации в растворе, из которых видно, что относительное изменение коэффициента распределения K'/K для железа, меди и кобальта резко возрастает с концентрацией в растворе хлористого натрия. Причем возрастание отношения K'/K с увеличением концентрации комплексообразователя более значительно при высокой температуре (рис. 4), т. е., если рудный или редкий элемент участвует в ионообменной реакции как катион, то комплексообразование будет способствовать его накоплению в растворе. Если же он участвует в ионообменной реакции как анион, то комплексообразование в растворе способствует его переходу в твердую фазу. Для комплексных ионов, устойчивость которых возрастает с температурой, этот эффект более значительно проявляется в гидротермальных и надкритических условиях.

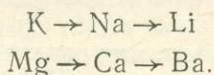
Относительные количества образующихся в растворе комплексов зависят от величин констант их диссоциации. Известно, что по устойчивости хлоридных комплексов при 25° С тяжелые металлы располагаются в следующий ряд $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Pb^{2+} < Ag^+ < Hg^+$. Соответствующие величины констант диссоциации для ионных пар составляют: 0, —2, —1,57, —3, —7,5 (Хельгессон, 1967). Различная устойчивость одностипных комплексов разных металлов является еще одной причиной, приводящей к разделению элементов в гидротермальном процессе. В качестве примера можно привести разделение Cu и Cd, Pb и Zn в растворах, насыщенных хлористым натрием, или отделение Ca от Ba и Sr в растворах, насыщенных относительно иона $(SO_4)^{2-}$, а также отделение сульфидов As, Sb и отчасти Hg от других металлов в растворах, обогащенных сероводородом вследствие образования ими хорошо растворимых соединений с анионами AsS_3^{3-} , AsS_4^{5-} , SbS_3^3 , HgS_2^{2-} .

В связи с этим были проведены опыты по фильтрации растворов через колонку, близкую по составу к граниту, с примесью пирита. Через колонку пропускали раствор, содержащий нитраты тяжелых металлов Ag, Bi, Co, Cd, Pb, Zn, и раствор, состоящий из хлоридов этих же металлов. В первом случае происходило разделение элементов в соответствии с величинами произведения растворимости соответствующих сульфидов, т. е. практически моментально и полностью высаживалось серебро как элемент, обладающий наибольшим сродством с серой, несколько дольше удерживался в растворе свинец, еще дольше цинк, а железо полностью выносилось. В случае фильтрации хлоридных растворов разделение элементов оказалось иным: серебро целиком осталось в растворе, так как его хлоридные комплексы характеризуются наибольшей устойчивостью; слабо осаждался цинк, несколько более заметно — кобальт.

Однако в сложных многокомпонентных растворах, какими являются природные гидротермы, степень образования того или иного комплекса зависит не только от его устойчивости. Она определяется ионной силой раствора, активностью составляющих данный комплекс ионов, соотношением констант нестойкости всех других возможных комплексов, содержащих данный металл и лиганд, и твердых фаз, равновесных с раствором. Любое изменение состава раствора, например увеличение концентрации общего лиганда или, тем более, замена его другим, приведет к изменению соотношений и форм комплексных ионов в данном растворе, причем разные комплексные ионы одного металла и одностипные комплексы разных металлов будут реагировать на эти изменения по-разному. И может получиться так, что комплекс, характеризующийся наименьшей константой диссоциации, в данных условиях будет обладать очень малой степенью образования. Так, с увеличением концентрации хлоридов в растворах, содержащих тяжелые металлы, образуются более сложные хлоридные комплексы, хотя их константы диссоциации значительно меньше, чем у простых. Хорошо известно также, что

устойчивость многих сульфатных и сульфидных комплексов выше соответствующих комплексов с хлоридами. Однако высокая концентрация ионов хлора в большинстве гидротермальных растворов приводит к тому, что наивысшей степенью образования характеризуются именно хлоридные комплексы. Это не исключает, конечно, возможности существования тяжелых металлов в растворе и в виде сульфидных или бисульфидных комплексов в растворах, насыщенных сероводородом.

Катионный состав раствора также существенным образом влияет на устойчивость и распределение тех или иных комплексных соединений в нем. Изучение влияния присутствия в растворе хлористых солей различных металлов на растворимость и форму нахождения $PbCl_2$ в растворе показало, что растворимость хлористого свинца сначала уменьшается во всех растворах до концентрации добавочных солей, примерно, 0,5 N, а затем резко увеличивается с увеличением концентрации соли. Причем, чем резче катион хлорида отличается от иона свинца по своим комплексобразующим свойствам, тем значительно увеличивается растворимость $PbCl_2$, так как в растворе при этом образуются наиболее устойчивые комплексные соединения. Растворимость $PbCl_2$ увеличивается в зависимости от присутствия хлористых солей щелочных и щелочно-земельных элементов в следующем порядке:



Наличие в растворе хлористого свинца солей меди и цинка в количестве до 2N (для $CuCl_2$) и до 10N (для $ZnCl_2$) снижает растворимость $PbCl_2$ и сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования более простых ионов типа Pb^{2+} и $PbCl^+$ (Катков, 1959), т. е. в смешанных щелочно-хлоридных растворах с $ZnCl_2$ и в меньшей степени с $CuCl_2$ содержание свинца должно быть заниженным, а состав его ионов сравнительно простым.

Следовательно, образование комплексных ионов в растворах способствует концентрации или, наоборот, обеднению рудными и редкими элементами гидротермальных растворов, а различная устойчивость комплексов может быть одним из важных факторов их разделения в гидротермальном процессе.

ЛИТЕРАТУРА

- Амфлетт Ч. Неорганические ионы. М., «Мир», 1966.
- Катков Ю. А. Растворимость хлористого свинца в хлоридных растворах.— «Тр. Ин-та метал. и обогащ. АН КазССР», 1959, т. 1.
- Овчинников Л. Н. Экспериментальное исследование процессов эндогенного рудообразования.— В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного рудообразования. М., «Наука», 1967.
- Овчинников Л. Н., Челищев Н. Ф. О влиянии комплексообразования на характер распределения компонентов между сосуществующими фазами.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М., «Наука», 1969.
- Хелгессон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир», 1967.
- Челищев Н. Ф. О ионообменных свойствах щелочных полевых шпатов.— «Геохимия», 1969, № 7.
- Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства породообразующих алюмосиликатов.— В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М., «Наука», 1970.
- Шляпников Д. С. О хлоридном комплексообразовании металлов в жидкой и газовой фазах.— В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М., «Наука», 1970.
- Barrer R. M. Crystalline Ion — exchanges.— "Proc. Chem. Soc." 1958, p. 100.
- Jiyama Y. T. Influence des anions sur les equilibres d'ions Na—K dans les feldspaths alcalins à 600°C une pressions de 1000 bars.— "Bull. Soc. franc Miner. Crist." 1965, LXXXVIII, p. 618.

МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

Г. А. ГОЛЕВА
(ВСЕГПИИГЕО)

МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ ГИДРОТЕРМ ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

О составе рудообразующих гидротерм и геохимических процессах их формирования в условиях повышенных температур и давлений можно судить по металлоносности современных гидротерм.

Некоторые закономерности распространения в них рудных компонентов освещены в работах Бартона (1960), Зеленова (1961), Ивасаки, Катсура (1963), Накамура, Маеда (1961), Набоко (1967), Эллис (1970), Уайта (1970) и других исследователей. В 1966—1969 гг. мы исследовали на металлоносность различные типы термальных вод (углекислые, азотные, сульфидные, метановые и др.) в рудоперспективных горно-складчатых областях Камчатки и Курильских островов с различной термоморфической и вулканической активностью.

Полевые наблюдения базировались как на изучении открытых очагов разгрузки подземных вод, так и на поинтервальном опробовании глубоких скважин. При нахождении основных геохимических и термодинамических параметров (Eh, pH, H₂S, O₂, CO₂, Fe²⁺, Fe³⁺, температура, давление, глубина, мощность обводненных интервалов скважин, дебит и др.) использовали различные методы: потенциометрический, геотермический и геохимический каротаж скважин. Рудные компоненты определяли, применяя полярографические с накоплением на ртутном электроде, количественные калориметрические, пламенно-фотометрические и другие методы.

В результате исследований установлено, что распределение металлов в термальных водах носит дифференцированный характер и определяется влиянием многих природных факторов. Главными из них являются: активность и характер вулканических проявлений, температура, химический состав, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные свойства гидрогеохимических сред миграции, общие гидродинамические, геолого-структурные особенности гидротермальных систем, петрохимический состав вмещающих пород и геохимические свойства самих металлов.

Влияние окислительно-восстановительного потенциала (Eh) сказывается на сравнительно небольшой группе рудных компонентов, обладающих переменной валентностью и низкими величинами потенциалов восстановления в природных водах. Примером такого типа металлов являются медь, ртуть, селен, золото.

Многие из растворенных в термальных водах газов (CO₂, H₂S, O₂ и др.) существенно влияют на растворимость и концентрацию в воде рудных компонентов, вызывая изменение pH и образование труднорастворимых соединений (CaCO₃, CaSO₄, Fe(OH)₃ и др.), соосаждающих и сорбирующих широкий ряд химических элементов. Исключение в этом отношении представляет азот, широко распространенный в тер-

Распределение химических элементов в термальных водах

Тип воды		T, °C	$\frac{pH}{Eh}$	M, мг/л	Основной макроионный состав
Сернисто-углекислые фумаролы и сульфатары	1. Ультракислый хлоридный	100	$\frac{1}{0,9}$	до 70,0	Cl 90—99 H 60—80 Al 5—10
	2. Кислый хлоридно-сульфатный и сульфатно-хлоридный	100	$\frac{1-1,5}{0,9-0,8}$	до 20,0	SO ₃ 30—80 Cl 25—65 Na 60—90 Fe 20—30 Al 50—70
	3. Кислый сульфатный	80—95	$\frac{1,5-3,5}{0,8-0,6}$	до 10,0	SO ₃ 65—90 HSO ₂ 21—25 Na 55—75 H 25—80 Al 30—40
Азотно-углекислые перегретые	1. Хлоридный щелочной	100	$\frac{7,5-8,5}{(-0,2)-(0,9)}$	до 5,0	Cl 90—98 Na 85—95
	2. Щелочной сульфатный и сульфатно-хлоридный	100	$\frac{8,9}{0,3-0}$	до 1,5	SO ₄ 70—90 Cl 25—30 Na 94—100
Азотные термальные до 100° C	1. Сульфатно-хлоридно-щелочной	до 100	$\frac{8-9,5}{(0,1)-(0,2)}$	до 1,5	SO ₄ 50—80 Cl 20—45 Na 65—78 Ca 25—30
	2. Сульфатный щелочной	до 80	$\frac{8-9,5}{0,15}$	до 2,0	SO ₄ 50—70 Cl 15—20 Na 68—80 Ca 10—15
	3. Сульфатно-хлоридно-карбонатно-щелочной	до 85	$\frac{до 8,6-9,5}{0,1}$	до 0,6	SO ₃ 32—38 Cl 30—36 CO ₂ 15—20 Na 90—95

мальных водах. В отличие от указанных выше газов он почти не влияет на содержание микрокомпонентов в термальных водах.

Главную роль в подвижности металлов в термальных водах, так же как и в холодных, играют pH и анионы-лиганды. Последние выполняют в основном функцию комплексообразователей. Некоторые из них (НСО₃⁻; СО₃²⁻; ОН⁻) находятся в тесной химической связи с pH, оказывая тем самым особенно сильное воздействие на устойчивость металлов в воде. Температура служит в основном катализатором химических процессов растворения и выщелачивания водовмещающих пород, находясь в зависимости от активности вулканических и гидротермальных процессов. Присутствующие в термальных водах (до 100° C) бактерии в зависимости от геохимической обстановки могут интенсифицировать (Th. ferrooxidans) и замедлять (сульфатредуцирующие) процесс накопления рудных компонентов. Учитывая эти основные гидрохимические и физические факторы, определяющие подвижность металлов в природных гидротермах, а также результаты корреляционного анализа их связей с другими химическими компонентами, мы установили следующие закономерности распределения рудных компонентов во всех основных химических типах термальных вод.

По характеру генетической связи с вулканическими процессами, особенностями рассеяния и накопления в термальных водах все исследованные рудообразующие элементы могут быть разделены на следующие группы:

1. Наиболее летучие элементы: мышьяк, фтор, сурьма, ртуть, селен.
2. Тяжелые рудообразующие металлы: медь, цинк, свинец, золото, серебро, молибден, вольфрам и др.
3. Редкие элементы: рубидий, цезий, титан и др.

Накопление этих элементов наблюдается как в сильноокислых, так и в сильнощелочных гидротермальных растворах благодаря высокой агрессивности вод и процесса комплексообразования. Характер накоп-

областей современного (активного) вулканизма

Максимальное содержание микрокомпонентов, мг/л																
Cu	Zn	Pb	Au	Ag	Mo	W	Hg	Cd	Ge	As	F	B	Mn	Li	Pb	Cs
0,15	0,2	0,1	0,003	0,012	0,005	0,002	0,004	0,005	0,02	10	0,54	30	25	2,5	1,0	0,07
50,0	5,0	32	He обн.	0,015	0,002	0,001	0,003	0,1	0,01	30	3,5	35	4,5	2,8	0,6	0,08
0,4	20,0	0,3	He обн.	0,01	He обн.	0,001	0,02	0,032	0,004	15,0	2,5	9	20	2,1	0,3	0,12
0,1	0,6	0,03	He обн.	0,009	0,01	0,01	0,015	0,14	0,005	8,0	1,7	20	30,0	6,5	0,7	0,57
0,1	0,4	0,04	He обн.	0,008	0,02	0,032	He обн.	0,005	0,16	2,0	10	2,0	1,2	1,3	0,16	0,12
0,2	0,5	0,02	0,001	0,01	0,05	0,72	0,02	0,001	0,024	2,5	7,0	4,5	0,02	0,96	0,4	0,1
0,005	0,01	0,003	He обн.	0,005	0,03	0,022	He обн.	0,001	0,007	2,5	0,025	4,0	0,025	0,7	0,04	0,08
0,009	0,005	0,003	He обн.	He обн.	0,03	0,024	0,01	He обн.	0,007	2,0	3,6	8,0	0,2	2,4	0,11	0,02

ления элементов несколько различен и зависит от их растворимости и подвижности в данной гидрохимической среде. Контрастность гидрохимических аномалий многих элементов возрастает по мере приближения к активным магматическим очагам. Так, максимальные концентрации мышьяка (30 мг/л), бора (35 мг/л) и фтора (50 мг/л) обнаружены только в ультракислых сульфатно-хлоридных термах фумарольных полей действующих вулканов (см. таблицу).

Высокие содержания меди (50 мг/л), цинка (5 мг/л) и свинца (32 мг/л) обнаружены в многодебитных сильноокислых (pH < 3) сульфатно-хлоридных гидротермах. Скорее всего они связаны с разрушением «новообразованных» скоплений сульфидных минералов.

Накоплению многих тяжелых металлов (Cu, Zn) в сернокислых гидротермах благоприятствует высокая растворимость их сульфатных соединений. Соотношение средних содержаний цинка, меди и свинца во всех типах термальных вод областей потухшего вулканизма колеблется примерно в следующих пределах: Zn : Cu : Pb = 10 : 2 : 1, и только на участках разрушения современных сульфидных образований сернокислыми гидротермами фумарольного типа оно приобретает несколько иной характер — Cu : Pb : Zn = 9 : 5 : 1. Сдвиг в сторону меди и свинца в этих водах обусловлен более интенсивным накоплением и последующим растворением их новообразований. Цинк более подвижен, рассеивается кислыми сульфатными гидротермами, не образуя таких концентрированных вторичных скоплений сульфидных и сульфатных минералов около очагов разгрузки термальных вод. Максимальное содержание золота (2,6—3 мг/л) установлено в ультракислых (pH < 1, Eh > 0,9 В) высокотемпературных (более 100° C) фумаролах хлоридного типа. В сернокислых сульфатных гидросульфатарах, приуроченных к тем же гидротермальноизмененным породам, золото отсутствует, что объясняется его слабой растворимостью в кислых сульфатных растворах, содержащих свободную серную кислоту. В то же время серноокислые

фумаролы с сильно окислительной обстановкой формирования являются благоприятной средой для образования растворимых хлоридных и бромидных комплексов золота AuCl_2^- , AuCl_4^- , AuBr_2^- , AuBr_4^- .

Молибден, вольфрам и германий, обладая анионогенными свойствами, наиболее легко мигрируют и накапливаются в азотных и азотно-углекислых щелочных термах разнообразного солевого состава. Их максимальные содержания (молибден — 0,03—0,05 мг/л; вольфрам — 0,024—0,072 мг/л; германий — 0,12—0,16 мг/л) обнаружены в наиболее высокотемпературных щелочных ($\text{pH} > 8,5$), сульфатных, сульфатно-хлоридных и сульфатно-хлоридно-карбонатных гидротермах.

Самое высокое (0,16 мг/л) содержание германия установлено в термальных водах с большой концентрацией фтора (до 10 мг/л). Очевидно, корреляция высоких содержаний германия и фтора обусловлена образованием устойчивых фторидных комплексов германия (GeF_6^{2-} и др.).

Редкие щелочные элементы (рубидий, цезий) наиболее интенсивно концентрируются в перегретых ($> 100^\circ$) глубинных гидротермах, обогащенных хлоридами. Максимальные концентрации этих элементов (1 мг/л рубидия, 0,57 мг/л цезия) обнаружены в азотно-углекислых термах с минерализацией 3—5 г/л. Соотношение их в воде обычно не соответствует соотношениям в породе, благодаря разной миграционной способности. Незначительное содержание селена в термальных водах (до 5 мкг/л) обусловлено, очевидно, его переносом преимущественно в газовой фазе в виде селенистого водорода.

Помимо указанных групп рудообразующих металлов и сопутствующих им редких элементов в термальных водах районов активного вулканизма часто отмечаются высокие концентрации фосфора, мышьяка, бора, сурьмы, ванадия, титана, алюминия, железа и др. Особенности их распространения и масштабы накопления в термальных водах областей современного вулканизма рассматриваются в работах В. В. Аверьева (1960), К. К. Зеленова, Р. И. Ткаченко, М. А. Никитиной (1965) и др.

Таким образом, изучение закономерностей рассеяния и накопления металлов и металлоидов в областях современной вулканической деятельности позволяет сделать вывод об их пространственной и генетической связи с современными и древними вулканическими очагами. Наиболее тесную связь с молодыми и активными магматическими очагами как в областях четвертичного, так и современного вулканизма проявляют мышьяк, ртуть, фтор, бор. Соотношение основных рудообразующих металлов сульфидных руд (Cu, Zn, Pb) в термальных водах отличается от соотношения в холодных водах заметным сдвигом в сторону свинца, что указывает на возрастание его подвижности с повышением температуры. В группе редких щелочных элементов наибольшей подвижностью в термальных водах обладает литий. Большое влияние на процессы накопления металлов оказывает и выщелачивание из вмещающих пород.

Миграционная способность молибдена, вольфрама и германия увеличивается в высокотермальных щелочных гидротермах. Некоторое возрастание концентрации германия в сильнокислых сульфатно-хлоридных термах фумарольного типа скорее всего связано с выщелачиванием его из сульфидных новообразований цинка и свинца, накапливающихся в очагах стабильной разгрузки гидросульфатар.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьев В. В. О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей деятельности.— В кн.: Вопросы формирования и распределения минеральных вод в СССР. М., Изд-во Мин. здравоохранения СССР, 1960.

Бартон П. Б. Химическая обстановка рудоотложения и проблема переноса рудообразующих элементов при низкой температуре.— В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М., ИЛ, 1960.

Барнс Г. Л., Чаманский Г. К. Растворимость и перенос рудных минералов.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.

Зеленов К. К. Подводные и наземные гидротермальные процессы и их роль в осадочном рудообразовании.— «Тр. лаборатории вулканологии АН СССР», 1961, вып. 19.

Зеленов К. К., Ткаченко Р. И., Никитина М. А. Перераспределение рудообразующих элементов в процессе гидротермальной деятельности вулкана Эбеко (о. Парамушир).— «Тр. ГИН АН СССР», 1965, вып. 141.

Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 3.

Уайт Д. Е. Месторождения ртути и цветных металлов, связанные с термальными минеральными источниками.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.

Эллис А. Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.

Iwasaki I., Katsura T. Geochemical studies on Tamagawa hot spring Tokio, Tokio Inst. Technology, 22—23, 1963.

Nakamura H., Maeda K. Thermal waters and hydrothermal activities in Arima hot springs area, Hyogo Prefecture (Japan),— "Japan Geol. Surv. Bull.", n. s., 1961, 12, 489—497.

В. С. ГОЛУБЕВ, Е. Д. АСТРАХАН, Г. И. РОССМАН,
В. Н. ШАРАПОВ
(ИГГ СО АН СССР)

К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ РУДООБРАЗОВАНИЯ

В последние годы были попытки описать рудообразующие системы с помощью качественной модели (Поспелов, 1962). Естественно, дальнейшим шагом в развитии теории гидротермального рудообразования стало количественное описание этих моделей.

Основные физико-химические процессы рудообразования следующие: 1) химические реакции между раствором и породами; 2) кристаллизация из раствора в результате изменения термодинамических условий; 3) химические реакции между компонентами растворов при их смешении друг с другом. Количественное описание некоторых существенных сторон гидротермального рудообразования может быть получено путем решения так называемой задачи динамики рудообразования. Эта задача заключается в нахождении на основе определенной модели гидротермальной системы распределения рудных концентраций в пространстве и времени при соответствующих условиях начала развития процесса и условиях его протекания на границах гидротермальной системы. Остановимся на анализе динамики формирования месторождений, связанных с фильтрующимися потоками гидротерм.

Нами было показано (Голубев, 1969), что решение задачи динамики рудообразования может быть получено путем использования уравнений материального баланса компонентов в растворе и уравнений кинетики процессов формирования оруденения.

Аналитическое описание физико-химических моделей рудообразующих систем целесообразно начинать с достаточно простых схем. Приближение модели к естественному процессу может определяться по согласованию следствий, вытекающих из аналитического исследования модели и наблюдаемых в природном процессе таких соотношений, как характер зональности, форма концентрационных профилей рудных минералов и т. д. Перейдем к постановке задачи динамики рудообразования.

Постановка задачи динамики рудообразования. При формулировке модели элементарной рудообразующей системы нами вводятся три основных допущения. 1. Предполагается изотропность пористой среды вмещающих пород области рудообразования и постоянство скорости фильтрации рудоносного раствора снизу вверх по восстанию рудных тел. 2. Предполагается, что реакции рудообразования протекают необратимо по 1-му порядку. Первый порядок характерен для кристаллизации (Хамский, 1967), а также для некоторых природных реакций, кинетика которых изучена (Калинин, 1969). 3. Предполагается изотермичность процесса рудообразования.

Данные допущения, естественно, позволяют описать процесс рудообразования только в отношении самых существенных черт его развития, связанных с такими параметрами, как скорость течения раствора, его концентрация и тип химических реакций.

Распределение концентраций рудного компонента в пространстве и времени находится путем использования уравнений материального баланса компонента в растворе и уравнений кинетики процессов рудообразования и рудоотложения. С учетом сделанных допущений эти уравнения имеют вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC. \quad (2)$$

Здесь C и q — концентрации (в г/см³ породы) рудного компонента в растворе и твердой фазе; x — линейная координата, вдоль которой фильтруется с постоянной скоростью u — раствор; t — время; k — константа скорости реакции рудообразования.

Для нахождения функций $C(x, t)$ и $q(x, t)$ необходимо задать систему начальных и граничных условий процесса. Сделать это однозначно в геологических задачах наиболее сложно, так как на практике геолог обычно имеет дело с результатами процесса и в общем случае не может однозначно и количественно судить об условиях его начала. В принципе возможен путь нахождения начальных и граничных условий рудообразования по совпадению наблюдаемых и теоретических концентрационных профилей оруденения и зональностей, рассчитанных при различных начальных и граничных условиях.

Современное развитие теории динамики рудообразования еще недостаточно для количественного решения такой задачи, поэтому на вопросе количественного определения начальных и граничных условий рудообразования останавливаться не будем, а выберем их соответствующими естественному началу процесса.

Поместим нижнюю границу образования рудного компонента в начало координат $x=0$. Предположим, что непрерывное поступление раствора с постоянной концентрацией рудного компонента C_0 начинается в область рудоотложения $x>0$ с момента времени, условно принимаемого за нулевой ($t=0$). При $t=0$ в области $x>0$ раствор отсутствует. Отсюда вытекают начальные и граничные условия процесса:

$$\begin{cases} t = 0, x > 0, c = 0, q = 0 \\ x = 0, t > 0, c = C_0 \end{cases} \quad (3)$$

Решение системы (1), (2) при условиях (3) для $q(x, t)$ имеет вид (Голубев, 1969):

$$q(x, t) = \begin{cases} 0, & t \leq \frac{x}{u} \\ kC_0 \left(t - \frac{x}{u} \right) \exp \left(-\frac{kx}{u} \right), & \frac{x}{u} \leq t \leq \left(\tau + \frac{x}{u} \right) \\ q_0 \exp \left\{ -\frac{k}{u} \left[\left(1 + \frac{C_0}{q} \right) x - \frac{uC_0}{q_0} (t - \tau) \right] \right\}, & \left(\tau + \frac{x}{u} \right) \leq t \leq \\ & \leq \left[\tau + \frac{x}{u} \left(1 + \frac{q_0}{C_0} \right) \right] \\ q_0, & t \geq \left[\tau + \frac{x}{u} \left(1 + \frac{q_0}{C_0} \right) \right], \end{cases} \quad (4)$$

$$\tau = \frac{q}{kC_0}, \quad (5)$$

где τ — время достижения предельной концентрации q_0 в начале координат. Из решения (4) следует образование с момента времени стационарного фронта рудного компонента; перемещающегося вдоль оси x с постоянной скоростью:

$$V = \frac{u}{1 + \frac{q_0}{C_0}} \quad (6)$$

Процесс при времени, меньшем τ , является нестационарным.

Обсуждение результатов. Если в полученном решении (4) зафиксировать время, положив его равным длительности рудообразования, то решение будет характеризовать распределение рудных концентраций в пределах рудного тела по направлению фильтрации раствора.

Из полученных здесь и ранее (Голубев, 1969) решений задачи динамики рудообразования следует, что концентрационные профили рудных минералов несут определенную генетическую информацию об условиях протекания процесса. В частности, если концентрационные профили по восстанию рудной залежи спрямляются в полулогарифмических координатах ($\ln q, x$), то это может означать, что формирование оруденения протекало по типу необратимых реакций 1-го порядка. Согласно немногочисленным имеющимся данным, такие концентрационные профили химических элементов в рудных телах и их первичных ореолах наиболее типичны. Они характерны и для рассматриваемых ниже примеров.

Тогда по тангенсу угла наклона α спрямленного концентрационного профиля вид $\ln q$ к оси x можно определить величину $\left(\frac{k}{u} \right)$:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{k}{u}. \quad (7)$$

Зная экспериментальную константу скорости химической реакции (кристаллизации), можно определить среднюю скорость фильтрации u рудного раствора. В дальнейшем можно следующим образом рассмотреть вопрос длительности гидротермального рудообразования.

Если в процессе рудообразования концентрация данного элемента в твердой фазе достигает насыщения, то на концентрационном профиле образуется отрезок протяженностью l повышенных концентраций элемента, параллельный оси x . В этом случае длительность стационарной стадии рудообразующего процесса определяется по формуле, следующей из (6):

$$T' = \left(1 + \frac{q_0 l}{C_0 u} \right). \quad (8)$$

Длительность нестационарной стадии процесса

$$\tau = \frac{q_0}{kC_0} = \frac{l-x}{x} \frac{q_0'}{kC_0'} \quad (9)$$

где q_0' , C_0' — объемные концентрации рудного компонента в жидкой и твердой фазах, x — пористость вмещающих пород. Время рудообразования в этом случае, как легко видеть, равно сумме T' и τ :

$$T = \frac{q_0}{kC_0} + \left(1 + \frac{kA}{C_0}\right) \frac{l}{u}. \quad (10)$$

Если стационарная стадия процесса не достигнута, то время рудообразования можно рассчитать по формуле (9), где q_0 означает максимальную концентрацию рудного компонента в залежи.

О ДЛИТЕЛЬНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

С целью иллюстрации развитой теории нами были рассмотрены для ряда месторождений концентрационные профили рудных тел по их восстанию, заимствованные в основном из литературных источников. Для одного из рудных тел редкометального месторождения в полулогарифмических координатах строились концентрационные профили Zr, Mo и радиоактивности. По данным Перцеля (1964), рассматривались концентрационные профили Zn, Pb и Cu на Ломовском медноколчеданном месторождении. Обобщенные данные по первичным ореолам вокруг урановых рудных тел, составленные Вертеповым (1964), позволили нам построить концентрационные профили V и Mo в координатах $\ln q, x$. Распределение мышьяка по восстанию золоторудной жилы Балейского месторождения рассматривалось по данным Гапонцева и Поликарпочкина (1969).

Концентрационные профили элементов по восстанию рудных тел спрямляются в полулогарифмической системе координат для всех перечисленных выше случаев.

Совпадение теоретических и наблюдаемых концентрационных профилей рудных элементов свидетельствует о возможности рассмотрения сложной рудообразующей системы на основе предложенной выше простой динамической модели процесса.

По формулам (8) — (10) предпринята попытка определить максимальную длительность рудообразующего процесса по каждому из рудных элементов. Для определения длительности рудообразования необходимо иметь сведения о порядке параметров процесса k, q_0, C_0, l, x .

Остановимся на выборе этих величин. Поскольку в настоящее время мы не располагаем данными по константам скоростей рудообразующих процессов, то эти величины определялись в соответствии с формулой (7) по углу наклона спрямленного концентрационного профиля к оси x . О порядке величины скорости фильтрации рудоносного раствора, которую необходимо задать для нахождения k , можно судить по исследованию водных потоков, омывающих месторождения, гидротермальных источников вулканических областей, рассолов, из которых происходит современное образование руд.

За минимальную величину скорости рудообразующего потока можно, по-видимому, считать среднюю скорость фильтрации современных подземных вод сквозь породы всей рудовмещающей толщи. При формировании месторождений раствор двигался по зонам повышенной трещиноватости и проницаемости, т. е. истинная величина скорости рудообразующего потока была выше, чем средняя скорость фильтрации со-

Длительность рудообразования

Тип месторождения	Элемент	$q_0, \%$	$C_0 \cdot 10^{-6}$, вес, %	$l, \text{м}$	$T \cdot n \cdot 10^6$, лет
Редкометальное	Zr	0,3	1	55	10
	Mo	1,0	4	—	1
	Pb	0,2	1	80	9
Ломовское меднокол- чеданное	Zn	0,3	5	30	1,5
	Pb	0,02	0,01	—	1,5
	Cu	1,0	0,02	—	1,5
Обобщенный разрез уранового рудного тела	V	0,015	1	90	2
		0,05	1	90	5
	Mo	0,025	4	100	1,7
		0,1	4	100	1
Золоторудная жила Ба- лейского месторожде- ния	As	0,09	4	13	0,015

временных вод. Скорость фильтрации принята нами равной 10^{-5} м/с, что отвечает верхнему пределу современной скорости движения вод в слабопроницаемых породах (Овчинников, 1955). Аналогичные величины определены для исследуемого редкометального оруденения В. В. Червоной. Пористость пород для определенности брали равной 5%, что соответствует порядку пористости гидротермально-измененных вулканических пород.

Однозначного критерия для выбора концентрации C_0 нет. На основе литературных источников мы рассмотрели содержания рудных элементов в водных ореолах (Голева, 1968; Красников, 1959), термальных источниках вулканических областей (Набоко, 1961) и рассолах Челекена (Лебедев, Бугельский, 1968, 1969). Поскольку наиболее интересно определить верхний предел времени рудообразования, то целесообразно взять минимально возможные величины концентрации компонентов в рудоносном растворе. Оказалось, что минимальными являются концентрации элементов в ореольных водах вне зоны окисления месторождений. Нижний предел этих концентраций принят нами за величину C_0 (см. таблицу). Выбранные значения C_0 на 2—3 порядка меньше концентрации элементов в современных гидротермах и рассолах, но близки к нижнему пределу концентраций (10^{-6} г/л), имеющих, по мнению Краускопфа (1957), значения для рудообразования.

Значения величин q_0 и l для обсуждаемых месторождений и рудных тел заимствовались главным образом из литературных источников. Результаты расчетов времени рудообразования по формулам (8) — (10) приведены в таблице. Максимальное время рудообразования равно $n \cdot 10^6$ лет. Эта цифра имеет тот же порядок, что и время рудообразования, оцениваемое в работах различных авторов (Уайт, 1958; Котляр, 1960). Такое совпадение свидетельствует в пользу возможности описания рудообразующей системы на основе простой динамической модели. Иной порядок — $n \cdot 10^4$ лет — имеет время образования жилы Балецкого месторождения. Полученные оценки времени соответствуют временам становления гипабиссальных интрузивов средних и небольших размеров.

Таким образом, применение уравнений динамики рудообразования к исследованию концентрационных профилей элементов при введении некоторых допущений дает представление о длительности рудообразующего процесса. Развиваемый подход перспективен для определения ряда величин, характеризующих генезис месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

Вертепов Г. И. и др. Использование ореолов рассеяния урана и элементов-спутников при поисках и разведке гидротермальных урановых месторождений (методическое руководство). М., «Недра», 1964.

Гапонцев Г. П., Поликарпочкин В. В. и др. Распределение элементов-спутников золота в плоскости жил Балецкого рудного поля.— «Геология рудных месторождений», 1969, т. II, № 5.

Голева Г. А. и др. Закономерности рассеяния и накопления рудных компонентов в термальных водах вулканических областей.— В кн.: Вулканизм, гидротермы и глубины Земли. Петропавловск-Камчатский, 1969.

Голубев В. С. К теории динамики гидротермального процесса.— «Геологический журнал УССР», 1969, т. 29, № 5.

Калинин Д. В. Особенности механизмов и кинетики гидротермальных реакций силикатообразования.— «Геохимия», 1969, № 10.

Котляр В. Н. Экструзивы, эффузивы и оруденение.— «Известия вузов». М., Госгеолтехиздат, 1959.

Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. Рудоносные термы острова Челекен.— В кн.: Генезис минеральных и термальных вод. М., «Наука», 1968.

Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. О балансе рудного вещества, выносимого гидротермами Челекена.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 4.

Набоко С. И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород.— В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма, 1961, вып. 19. (Тр. лаборатории вулканологии).

Овчинников А. М. Общая гидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1955.

Перцель А. М. О поведении меди, цинка, свинца в гипогенных ореолах Ломовской группы месторождений.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Урала. Свердловск, изд. СГИ, 1964.

Поспелов Г. Л. Строение и развитие гидротермальных рудообразующих систем.— «Геология и геофизика», 1962, № 11 и 12.

Уайт Д. Термальные источники и эпитепральные рудные месторождения.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., ИЛ, 1958.

Р. И. ТКАЧЕНКО, А. В. ЗОТОВ
(ГИН АН СССР)

УЛЬТРАКИСЛЫЕ ТЕРМЫ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК РУДОНОСНЫЕ РАСТВОРЫ

Одной из характерных черт областей современного вулканизма является широкое распространение в их пределах подземных термальных и минеральных вод различного генезиса и состава. Наиболее своеобразны из них фумарольные ультракислые термы, относящиеся к типу сероводородно-углекислых термальных вод. Термы этой группы формируются обычно в сравнительно глубоких частях вулканических аппаратов в результате поступления в подземные воды атмосферного происхождения горячих вулканических эманаций, содержащих наряду с сероводородом, сернистым газом и углекислотой галоидные газы — HCl и HF . Они встречаются на Курильских островах (источники Верхне-Юрьевские, Нижне-Менделеевские и другие), в Японии (Кава-ю, Тамагава, Матсукава, Манза, Сечо-гавара и другие), на Тайване (Хокуто), в Индонезии (Чиатер, Кава Иджен и другие) и других районах активного вулканизма.

Ультракислые воды разгружаются обычно в основании вулканических аппаратов. Дебиты их в большинстве случаев весьма значительны. Например, суммарный дебит Верхне-Юрьевских источников на вулкане Эбеко (о. Парамушир) достигает 600 л/с, источников Чиатер на Яве — 300 л/с и т. д. Температура воды варьирует от 40 до 97—100°С, значения рН в редких случаях превышают 2. Газы ультракислых вод представлены углекислотой и сероводородом в самых различных соотноше-

ниях. Так, в ультракислых водах Японии содержание H_2S колеблется от 6 до 54 объемных процентов при соответствующих концентрациях CO_2 от 91 до 43% и прочих газов — около 3% (Iwasaki e. a., 1962).

Минерализация воды ультракислых источников колеблется от 2—3 до нескольких десятков граммов на литр. По химическому составу эти воды сульфатно-хлоридные или хлоридно-сульфатные, среди катионов ведущая роль принадлежит обычно водороду, алюминию, железу и натрию. Как правило, отмечаются высокие концентрации H_2SiO_3 , HBO_2 (см. таблицу).

Формирование анионного и катионного состава ультракислых вод обуславливается различными процессами. Если компоненты анионного состава (Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-}) формируются за счет растворения вулканических эманаций, то все, за исключением водорода, катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} и др.) поступают в раствор при выщелачивании вмещающих вулканических образований, которые в результате обработки кислыми растворами превращаются в кварц-опаловые и кварц-опал-алунитовые породы. Особенно наглядно процесс выщелачивания вмещающих пород можно видеть на примере вулкана Эбеко (о. Парамушир), где соотношения содержаний катионов в ультракислых водах источников долины р. Юрьевой точно отвечают соотношению содержаний соответствующих элементов в неизмененных породах вулкана, выраженных в сравнимой форме (Зеленов, Ткаченко, Канакина, 1965).

К группе ультракислых вод вулканического происхождения могут быть отнесены также холодные и теплые воды некоторых кратерных озер, таких как кратерное озеро вулкана Эбеко (о. Парамушир) и Кипящее озеро в кальдере вулкана Головнина (о. Кунашир). Подобные озера широко распространены в Японии, на Филиппинах, в Индонезии и других районах современного вулканизма. Особенно интересным примером вод этого типа является вода кратерного озера вулкана Кава Иджен на восточной оконечности острова Ява (Индонезия). Это озеро площадью 900×600 м² и глубиной более 200 м представляет собой резервуар воды объемом около 40 млн. м³ с уникально низким значением рН (0,02) и весьма высокой минерализацией (более 100 г/л).

Рудные компоненты, содержащиеся в ультракислых водах, можно разделить на две группы. Первая группа включает такие породообразующие элементы, как алюминий, и железо, концентрация которых в воде варьирует от десятков до сотен миллиграммов и даже первых граммов на литр. В раствор эти компоненты поступают из вмещающих пород. Ко второй группе относятся фосфор, мышьяк, марганец, свинец, цинк и другие рассеянные и редкие элементы, содержания которых составляют обычно доли или первые миллиграммы в литре воды. Поступление компонентов второй группы в раствор связано, по-видимому, как с выщелачиванием вмещающих пород, так и с привнесением их в составе вулканических эманаций.

Высокая концентрация алюминия и железа в ультракислых водах и большой дебит источников обуславливают вынос этих компонентов на дневную поверхность в количествах, достигающих десятков тонн в сутки. Масштаб этого выноса с отдельных участков поствулканической активности за все время ее проявления может быть оценен при изучении зон кислотного гидротермального изменения пород (Ткаченко, 1966). Так, в процессе изменения пород на вулкане Эбеко из них вынесено более 400 млн. т Al_2O_3 и 200 млн. т Fe_2O_3 , в центральной части о. Парамушир соответственно — 700 и 800 млн. т, на вулкане Мачеха (о. Итуруп) — около 100 млн. т $Al_2O_3^*$, в районе Угусу в Японии, по

* Оценить количество вынесенного железа на этом вулкане не представляется возможным, поскольку в его основании сформирована мощная зона интенсивно пиритизированных пород.

Химический состав ультракислых вод

Наименование и местоположение источника	Температура воды, °С	pH	Содержание компо								
			H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Верхне-Юрьевский, вулкан Эбеко, о. Парамушир	92	1,32	90	10	395	190	478	231	—	595	12
Ист. в среднем течении р. Юрьевой, вулкан Эбеко, о. Парамушир	90	1,12	141	8,5	328	220	543	241	—	660	14
Нижне-Менделеевский, вулкан Менделеева, о. Кунашир	87	1,85	18	1	565	58	92	58	12	нет	126
Верхне-Докторский, вулкан Менделеева, о. Кунашир	82	1,81	17	1	675	73,5	126	68	11	45	48
Кава-ю, вулк. Атосануцури, о. Хоккайдо	59	1,5	32	—	430	94	300	34	9	125	—
Обуки, р-н Тамагава, о. Хонсю	97	1,3	62*	—	55	31	99	42	3	63	—
Кавараге, вулкан Курикома, о. Хонсю	92	1,33*	57	—	51	50	108	131	—	70	—
Ист. на склоне вулкана Якеяма, о. Хансю	88	0,4	398	—	1540	380	2010	520	—	970	—
Сечо-гавара, вулкан Кусацу, о. Хансю	61	1,45	43*	—	31	18	51	25	—	103	14
Хокуто, вулкан Жатуньшань, о. Тайвань	93	1,18	79*	—	1127	416	127	27	—	138	—
Чиатер, вулкан Танкубан Праху, о. Ява	40	2,32	8,3*	—	77	29	106	30	2,2	18	—
Кратерное озеро вулкана Кава Иджен, о. Ява	Холодн.	0,02	1044	—	1100	1051	888	699	—	1479	361

Примечание. При составлении таблицы использованы данные авторов, а также К. К. Зе I. Iwasaki a. o. (1966); S. Mutoo (1954); K. Sato (1961).
Цифры, отмеченные звездочкой, рассчитаны нами по аналитическим определениям суммарного

данным Ш. Ивао (1965), — 90 млн. т Al₂O₃ и около 150 млн. т Fe₂O₃. В тех случаях, когда весьма кислые термальные воды разгружаются вблизи от морского побережья, растворенные алюминий и железо выносятся в море. При нейтрализации кислых вод морской водой эти компоненты выпадают во взвесь, состоящую из их гидроокислов. Весь этот процесс и его возможная связь с осадочным рудообразованием детально разбирались К. К. Зеленовым. В качестве примеров выноса алюминия и железа в морские водоемы можно привести Верхне-Юрьевские источники вулкана Эбеко, источники о. Шиашкотан (Чемурако, 1966) и вулкана Мачеха на о. Итуруп (Курильские острова), источники вулкана Иво-даке на о. Ио (о-ва Рюкю, Япония) и др.

Более часто значительная часть растворенных компонентов осаждается при выходе ультракислых термальных вод на поверхность. Среди подобных осадков резко преобладают минералы, содержащие железо.

некоторых областей активного вулканизма

нентов, мг/л											Сумма катионов, мг/экв/л	Сумма анионов, мг/экв/л	Минерализация, г/л	Формула химического состава
Al ³⁺	F ⁻	Cl ⁻	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ SiO ₃	HBO ₂	Al ³⁺	F ⁻	Cl ⁻				
1023	—	4346	5159	7248	—	332	—	292	326	18,3	(SO ₄ 46+HSO ₄ 17) 63Cl137 Al39H30Ca8Fe7			
1200	—	4674	6943	6549	—	356	—	367	340	20,8	(SO ₄ 40+HSO ₄ 21) 61Cl139 H39Al36Ca7Fe7			
43	2	1501	533	1015	—	250	35	65,8	69,2	4,3	Cl161 (SO ₄ 31+HSO ₄ 8) 39 (Na37+K2) 39H28Fe10Mg7Al7			
56	2	1635	491	869	0,2	311	55	71	69,5	4,5	Cl166 (SO ₄ 26+HSO ₄ 7) 33 (Na41+K3) 44H23Ca9Al9Mg8			
189	—	1429	2091	2217	—	286	64	99	107	6,0	(SO ₄ 41+HSO ₄ 38) 79Cl121 H33Al22 (Na19+K2) 21Ca15			
118	70	2382	703*	424*	—	341	90	89	87	4,8	Cl178 (SO ₄ 10+HSO ₄ 8) 18 H70Al15Ca5			
115	—	2380	695*	425*	—	—	—	91	83	4,5	Cl180 (SO ₄ 11+HSO ₄ 9) 20 H62Al14Mg12Ca6			
340	—	19990	6870*	1510*	—	833	467	695	666	36,8	Cl185 (HSO ₄ 10+SO ₄ 5) 15 H57Ca14 (Na10+K1) 11Al15			
153	—	817	1010	1232	13	—	—	71	60	3,3	(SO ₄ 43+HSO ₄ 18) 61Cl139 H61Al24Fe6			
157	—	3765	1730*	1089*	—	179	78	169	147	9,2	Cl172 (SO ₄ 16+HSO ₄ 12) 28 H47 (Na29+K6) 35Al10			
51	12	544	—	405	0,3	204	—	26,6	24,4	1,3	Cl163SO ₄ 34 H31Al21Ca20 (Na12+K3) 15			
4913	—	20561	Нет (?)	60223	—	12	—	1841	1834	106,3	SO ₄ 68Cl132 H57Al30			

ленова (1965, Т. Ando (1957), R. W. Bemmelen (1949), M. Ichikuni a. o., 1967; I. Iwasaki a. o. (1962), содержания сульфатных ионов pH и Eh.

Алюминий непосредственно в очагах разгрузки кислых вод, как правило, не осаждается, а остается в растворе. В дальнейшем при разбавлении в руслах поверхностных потоков вод пресными и увеличении pH происходит выпадение во взвесь гидроокислов алюминия, которые затем рассеиваются. Как исключение алюминий может концентрироваться в виде алунита в некоторых кратерных озерах, например в оз. Кпящем на о. Кунашир (Зотов, 1967). В отличие от алюминия железо выпадает из раствора сразу после выхода вод на поверхность, формируя накопления ярозита и окисных железных руд. Эти накопления часто бывают столь значительными, что могут рассматриваться как месторождения в процессе формирования.

На Курильских островах накопление ярозита и гидратов окиси железа известно на Нижне-Менделеевских, Нижне- и Верхне-Докторских источниках на о. Кунашир (Набоко, Филькова, 1966). В осадках

Верхне-Докторских источников в значительном количестве (до 20—25%) присутствует также скородит. Формирование скородита обусловлено присутствием в растворе мышьяка, концентрация которого в виде HAsO_4^2 составляет около 5 мг/л (Зотов, 1970).

Довольно крупные ярозитовые месторождения, из которых отдельные имеют достаточно большие запасы и в настоящее время разрабатываются, известны в Японии (Saito, 1953). Так, рудное тело ярозитового месторождения, приуроченного к восточному подножию вулкана Кусацу (источники Манза), протягивается вдоль русла потока на 2000 м при максимальной ширине 200 м и мощности в центральной части около 20 м. Ярозит здесь приурочен к нижним частям разреза осадков в верхних по склону и центральных участках рудного тела, в то время как в верхних частях разреза и по периферии его преобладает лимонит. Своеобразное месторождение железных руд приурочено к северо-восточному склону вулкана Танкубан Праху на о. Ява (Индонезия). Здесь, на площадке выходов кислых источников Чиатер, по данным индонезийских геологов, накопилось большое количество железосодержащих осадков: ярозита — более 800 тыс. т, железофосфатов — 75 тыс. т и кондиционных окисных железных руд — около 500 тыс. т. Общая мощность осадков составляет около 13 м. В центральной части площадки их толща сложена главным образом ярозитом с двумя полуметровыми прослоями окисных железных руд в верхней части разреза. Наиболее верхняя часть его сложена железофосфорными отложениями мощностью около 1 м. Наблюдения над характером современного отложения осадков (Зеленов, Ткаченко, 1970) показали, что в непосредственной близости от мест выходов терм на поверхность отлагаются железофосфаты, на незначительном удалении от них на довольно обширной площади накапливается осадок ярозита, а по периферии этой площади и далее по руслу термального ручья осаждаются гидроокислы железа.

Около нескольких ультракислых источников, а именно Обуки (Тамагава) и Кавараге на Хоккайдо и Хокуто на Тайване происходит выпадение радиоактивного осадка так называемого хокутолита — Рb-содержащего барита (Sato, 1961). Образование хокутолита происходит при концентрациях в воде бария и свинца, не превышающих первых миллиграммов на литр. Так, в воде источника Обуки содержание бария составляет около 1 мг/л, а свинца — 1,6 мг/л (Bokuichiro, 1969).

Вообще свинец, по-видимому, присутствует в заметных количествах также в большинстве ярозитовых осадков. Например, на вулкане Менделева содержание РbО в осадках ярозита достигает 1%.

Ультракислые воды рассматриваемого типа, как правило, характеризуются сравнительно высоким содержанием марганца и цинка (до 10 мг/л). Марганец, по-видимому, долго остается в растворе после выхода на поверхность и рассеивается. Цинк в отдельных случаях (в некоторых кратерных озерах) может осаждаться вместе с сульфидами железа. Например, в осадках оз. Кипящего (о. Кунашир) присутствует около 0,2% Zn , видимо, в виде сфалерита, что составляет не менее 3% от образующихся там сульфидов железа.

Таким образом, ультракислые термальные воды содержат высокие концентрации многих рудных компонентов, в первую очередь алюминия и железа. В одних случаях они выносятся в море, являясь источником рудного материала, в других откладываются на поверхности, формируя небольшие месторождения. Эпитермальные и колчеданные рудопроявления с термами такого типа, по-видимому, прямо не связаны.

ЛИТЕРАТУРА

Зеленов К. К., Ткаченко Р. И., Канакина М. А. Перераспределение рудообразующих элементов в процессе гидротермальной деятельности вулкана Эбеко.—Тр. ГИН АН СССР, 1965, вып. 141.

Зеленов К. К., Ткаченко Р. И. Термальные источники Чиатер (Центральная Ява) и их осадки.—«Геология и геофизика», 1970, № 3.

Зотов А. В. Современные образования алунита в кратерном озере Кипящее (вулкан Головина, о. Кунашир).—«Докл. АН СССР», 1967, т. 174, № 3.

Зотов А. В. Ярозит в осадках термальных вод о. Кунашир.—В кн.: Минералогия современных гидротермальных систем Камчатки и Курил. М., «Наука», 1970.

Набоко С. И., Филькова Е. М. Осадки из кислых вулканических вод и химическая дифференциация.—«Бюл. вулканологических станций АН СССР», 1966, № 42.

Ткаченко Р. И. Гидротермальное изменение пород и перемещение основных породообразующих компонентов водами вулканического происхождения.—В кн.: Современный вулканизм. Т. I. М., «Наука», 1966.

Чемурако В. Я. Гидрохимическая характеристика термальных вод о. Шиашкотан. Львов, изд. Львовск. ун-та, 1966.

Bokuichiro T. Barium and lead content of Tamagawa hot spring waters, Akita.—“Scient. papers Coll. Gen. Educ. Univ.”, Tokio, 1969, v. 19, № 1.

Iwasaki I. Geochemical investigations of geysers in Japan.—“Bull. of Tokyo inst. of techn.”, 1962, No 46.

Iwasaki T., Ozawa T., Yochida M. a. e. Volcanic gases in Japan.—Bull. of Tokyo inst. of techn., 1962, No. 47.

Iwasaki I., Ozawa T., Yoshida M. Differentiation of volcanic emanations around the boiling point of water in geothermal regions in Japan.—“Bull. Volcanol.”, 1966, v. XXIX, B—V.

Saito M. The ore deposit of Gumma iron mine: a typical example of the jarosite occurrences found in Japan.—“Proc. of the 7th Pac. Sci. Cong.”, 1953, v. 11.

Sato K. On the Japanese thermal water.—“Japanese Jour. Geol. and Geogr.”, 1961, v. 32, No 2.

С. И. НАБОКО

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ КАЛЬДЕРЫ УЗОН

В области термоаномалии кальдеры Узон формируется гидротермальное сульфидное месторождение. Для всех фрагментов гидротермального процесса — термальных вод, паров, осадков из вод, гидротермально-измененных пород и гидротермальных минералов — свойственна единая рудная минерализация. По ведущим компонентам она относится к ртутно-сурьмяно-мышьяковой с золото-полиметаллической специализацией.

Для кальдеры Узон характерно проявление на небольшой территории разнообразных химических типов термальных вод и соответственно осадков из вод и метасоматических фаций.

В последние годы отмечается все большее признание того, что хлоридно-натриевые перегретые воды областей активного вулканизма наиболее близко отражают состав глубинных гидротермальных растворов, связанных с магматизмом. Кальдера Узон предстает как классическая область, где глубинная природа хлоридно-натриевых вод выступает особенно отчетливо. Выходы их контролируются субширотным разломом по геологическим данным долгоживущим, секущим фундамент и определяющим подъем по нему риолито-дацитово́й магмы, проявленной на поверхности в виде экстрезий, игнимбритов и эндогенного флюида, определившего состав хлоридно-натриевых гидротерм. Последние наименее загрязнены, состав их приближенно постоянный по всему субширотному разлому, и хлоридно-натриевая компонента достигает

90 мг·экв. %. Генетические коэффициенты выдержанные, особенно $\text{Na}:\text{Cl}=1$, $\text{Si}:\text{M}=0,05$. Воды обогащены бором (до 400 мг/л), аммонием (до 40 мг/л), кремнеземом (до 300 мг/л). В газах наравне с углекислотой и сероводородом присутствует азот, водород, метан и другие углеводороды. Они наиболее металло- и нефтеносны.

В то же время в силу гидрогеологических особенностей в области разгрузки глубинных хлоридно-натриевых вод возникают разнообразные химические типы термальных вод (Пилипенко, 1971), отличающиеся от исходных хлоридно-натриевых всеми показателями.

Особенности дифференциации глубинных растворов в области их разгрузки определяются гидрогеологическими факторами (близкий к вертикальному теплопроводящий разлом над восходящим эндогенным потоком, наличие неглубокого заложения оперяющих разломов, обводненность котловины Узон), а также эндогенным (тепловой режим, состав глубинных растворов и их газовая составляющая) и экзогенным (разбавление поверхностными водами, прямое охлаждение, окисление кислородом воздуха и биогенным путем) факторами. Изменение эндогенных и экзогенных факторов в приповерхностных и поверхностных условиях приводит к нарушению химического равновесия в растворах, и из них выпадают минеральные осадки.

Из всего разнообразия растворов выделяются три основные химические и в то же время генетические группы: 1) чистые хлоридно-натриевые, перегретые с минерализацией 3—4 г/л, с реакцией, близкой к нейтральной, и восстановительной средой; 2) смешанные с поверхностными ультрапресными водами и окисленные термальные воды с различной долей хлоридно-натриевого компонента, с непостоянными рН и Eh; 3) конденсатные сульфатно-аммонийные и более сложного состава, образовавшиеся за счет конденсации паровой фазы, отделившейся из хлоридно-натриевых вод.

Для хлоридно-натриевых вод характерны кремнистые (гейзериты, гель кремнезема) и кремнисто-ртутно-сурьяно-мышьяковые сульфидные и окисные, для смешанных вод сложного состава — коллоидные и крипстокристаллические кремнисто-глинистые с серой и сульфидами, для конденсатных — кремнисто-серные осадки. В осадках всех трех типов формируются иловые растворы, отличающиеся от свободных вод повышенной сульфатностью и кислотностью.

Элементы. Термальные воды Узона по содержанию в них элементов относятся к рудоносным и определяют современную ртутно-сурьяно-мышьяковую сульфидную минерализацию. Нами в 1969 г. было проведено массовое опробование на металлы методом соосаждения CdS всей термоаномалии (по 59 термальным источникам). Одновременно отдельные компоненты определялись химически, сходимость была хорошей. В табл. 1 приведены данные по максимальному содержанию элементов в термальных водах Узона. Наиболее сильно обогащены элементами восходящие по глубинному разлому хлоридно-натриевые воды (Центральное термальное поле). В зонах их массовых выходов формируется приповерхностная ртутно-сурьяно-мышьяковая сульфидная залежь.

Наиболее типичными элементами хлоридно-натриевых вод являются цинк и мышьяк. Еще Б. И. Пийп (1935) отмечал, что по содержанию цинка и мышьяка термальные воды Узона близки к знаменитым австралийским и чехословацким источникам. Нами отмечено максимальное содержание мышьяка в 30 мг/л.

Для вод Западного фумарольного поля, где развиты конденсатные кислые сульфатные воды, Б. И. Пийпом показано 62,84 мг/л Zn. Нами такое высокое содержание цинка в водах Узона не подтверждено. В хлоридно-натриевых водах содержание цинка достигает лишь 0,3 мг/л, в конденсатных кислых сульфатных водах — до 0,7 мг/л.

Таблица 1

Содержание элементов (максимальное) в водах, конденсатах паров, осадках из вод, в гидротермально-измененных породах и рудной залежи *

Компонент	Вода, мг/л	Конденсат пара	Осадки из вод, вес. %	Рудная залежь, вес. %	Гидротермально-измен. порода, вес. %
Мышьяк	30	1 мг/л	0,25	34,7	0,3
Сурьма	0,7	0,3 мг/л	0,011	0,99	—
Ртуть	0,0125	—	—	0,37	0,0023
Медь	0,7	0,008 %	0,022	0,01	0,016
Свинец	1,0	0,1 мг/л	—	0,08	0,013
Цинк	0,7	Сл.	0,024	0,021	0,070
Серебро	0,015	—	—	—	—
Золото	—	—	—	0,0004	0,0002
Молибден	0,0014	0,04 мг/л	0,0098	0,01	0,0017
Германий	0,008	—	0,001	0,002	—
Галлий	0,001	0,01 %	0,0013	0,02	0,013
Ванадий	0,042	0,1 мг/л	0,01	0,03	0,015
Хром	0,04	—	0,001	0,004	—
Марганец	0,28	0,01 мг/л	0,1	0,091	—
Титан	0,042	—	0,5	0,70	1,0
Цезий	0,43	—	—	—	—
Рубидий	0,51	—	—	—	—
Бор	400	—	—	—	—
Фтор	0,6	—	—	—	—
Висмут	—	0,07 мг/л	—	—	—
Барий	—	0,4 %	0,14	0,1	0,27
Стронций	—	—	0,016	0,1	0,012
Никель	—	—	—	—	0,004
Кобальт	—	—	—	—	—
Цирконий	—	—	—	0,05	0,002
Бор	—	—	—	до 1	—
Олово	—	—	—	0,0046	—

Для хлоридно-натриевых перегретых вод кроме мышьяка весьма характерна обогащенность сурьмой — до 0,7 мг/л, свинцом — до 1, ртутью — до 0,0125, серебром — до 0,015, цезием — 0,43, рубидием — 0,51, германием — до 0,001, фосфором — до 0,6 и особенно бором — до 400 мг/л. Меньшие, но достаточно высокие концентрации мышьяка, сурьмы, свинца и др. металлов сохраняются в водах смешанного состава (разбавленных ультрапресными водами), причем содержание в водах бора, мышьяка, сурьмы находится в прямой зависимости от хлоридности воды. С падением в воде хлор-иона падает содержание в ней В, As, Sb. Такой зависимости не установлено для меди и цинка. Более того, содержание цинка достигает максимума в конденсатных кислых сульфатных водах. В смешанных водах одинакового химического состава содержание элементов, особенно As, Sb, находится в зависимости от удаленности их выходов от глубинного субширотного разлома.

Элементы в осадках из вод. В минеральных осадках из вод происходит концентрация отдельных металлов. В различных химических типах осадков по всей термоаномалии определяются в общем одни и те же металлы, но в различных концентрациях, что отражает различную обогащенность ими вод и расположение выходов последних по отношению к глубинному разлому. В минеральных осадках определены: As, Sb, Si, Mn, Pb, Ga, Ge, Mo, V, Cu, Zn, Co, Ti, Ni, Zr, Cr,

* Не определялось.

Ст, Ва, У, Уб, однако типичными для них, как и для гидротермальных растворов, являются As, Sb, Hg, Zn, Pb, Cu, Au. Наибольшие концентрации определяются в осадках из хлоридно-натриевых вод основного субширотного разлома, вплоть до образования рудной залежи (Центральное термальное поле). К флангам разлома рудоносность осадков ослабевает. На обширной территории термоаномалии вокруг основного разлома по мере удаления от него выходов терм в осадках неуклонно уменьшается содержание многих элементов, особенно мышьяка и сурьмы. Если в кремнистых осадках из хлоридно-натриевых вод Центрального термального поля содержание As > 10%, Sb до 0,7%, Hg до 0,37%, то в кремнисто-глинистых илах на дне и стенках грифонов по периферии разломов As до 0,12%, Sb до 0,011%.

В кремнисто-глинисто-серных илах, осаждающихся из смешанных сульфатно-хлоридных и хлоридно-сульфатных вод пониженной минерализации, развитых на обширной территории термоаномалии в еще большем удалении от глубинного разлома, As и Sb часто не определяются вовсе. В то же время в них появляются в более повышенных концентрациях, чем в осадках из хлоридно-натриевых вод, Mn до 0,032%, Ti до 0,015%, Cr до 0,001%, V до 0,008%, которые свойственны продуктам разложения вмещающих термы пород (стенок грифонов). В кремнисто-серных илах конденсатных кислых сульфатных вод определяется в особенно повышенных концентрациях цинк и ряд компонентов, свойственных породам стенок грифонов.

МЕТАЛЛЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Для всех фаций гидротермально-измененных пород характерны те же элементы, что и для термальных вод и осадков из вод. Максимальные концентрации As, Sb, Hg свойственны окремнелым, аргиллитизированным и цеолитизированным породам осевой части Центрального термального поля, области фильтрации хлоридно-натриевых вод. В опалово-каолинитовых глинах большей территории термоаномалии вокруг глубинного разлома As определяется редко и не превышает 0,03%, Sb не обнаруживается, Cu до 0,0009%, Pb до 0,013%, Zn до 0,01%. В опаловых, опалово-алунитовых фациях, развивающихся выше зеркала термальных вод (в продуктах серно-кислотного выщелачивания), Ti — 1%, Cu — 0,004, V — 0,007, Zr — 0,005, Ni — 0,0004, Co — 0,002%; характерные для Узона As, Sb, Hg здесь редки, а чаще не определяются вовсе. Для кварцево-адуляровых метасоматитов отмечается повышенное по сравнению с другими фациями гидротермально-измененных пород содержание золота. В то же время в них определяется еще и Be — 0,001%, Hg — 0,0023%, Cu — 0,0030%. На повышенные концентрации Ag, Hg и др. в кварцево-адуляровых метасоматитах мы обращали внимание в других месторождениях (С. И. Набоко, 1971). Выцветы сульфатов на ртутно-сурьмяно-мышьяковой сульфидной залежи осевой части Центрального термального поля, образующиеся при выпаривании поровых растворов, унаследуют их состав: в них определяются в повышенных концентрациях As, Hg, Cu, Zn, однако Sb и Pb не определены. Сублимационная сера вблизи рудной залежи стерильная, коллоидная и дисковая сера Хлоридного озера, наоборот, отражает рудную специализацию хлоридно-натриевой воды и донных кремнистых осадков. В пиритах осадков и гидротермальных глин наблюдаются повышенные концентрации некоторых элементов. Так, пирит гидротермальной глины содержит As — 0,44%, Hg — 0,023, Cu — 0,007, Mo — 0,0007%; пирит в каолините 4-го озера содержит As до 0,05%, Hg — 0,005, Cu — 0,0092, Zn — 0,036, Mo — 0,014%. Пирит, осадившийся из

газовой струи на Западном термальном поле, содержит Hg 0,015, Cu 0,01, Zn 0,02%. Ниже приводится распределение элементов

	по встречаемости	по концентрации
вода	Cu > Zn > Pb > As > Sb > Hg > Mo	As > Sb > Pb > Zn > Hg > Cu > Mo > Bi
пар	Cu > Bi > As > Pb > Sb > Zn > Mo	As > Sb > Pb > Bi > Mo > Cu > Zn
твердая фаза	Cu > As > Hg > Zn > Mo > Sb > Pb	As > Sb > Zn > Hg > Mo > Pb > Cu

Рудный горизонт. Рудная минерализация описана Набоко, Главатских (1971). Здесь мы остановимся лишь на содержании в ней металлов. Как было сказано ранее, резко проявляется связь рудной минерализации с выходами по глубинному разлому хлоридно-натриевой воды, максимально металлоносной. Приповерхностная залежь имеет ярко выраженную зональность сверху вниз: 1) гейзерит; 2) скородит + сера; 3) аурипигмент + сера; 4) реальгар; 5) реальгар + антимонит + сульфиды железа; 6) сульфиды железа — марказит, сменяющийся на глубине пиритом (табл. 2).

В рудном горизонте отражены особенности состава восходящих хлоридно-натриевых вод (As > Sb > Hg; Zn > Pb > Cu > Ag). Соответственно среди сульфидов наиболее распространены мышьяковые минералы (скородит, реальгар, аурипигмент, арсенипирит); затем сурьмяные (антимонит, метасибнит) и ртутные (киноварь, метациннабарит). Спорадически встречаются медные (халькопирит, борнит и др.), цинковые (сфалерит и др.), свинцовые (галенит и др.), висмутовые; характерны самородные — ртуть, сурьма, медь, свинец, золото, серебро.

Кальдера Узон в силу гидрогеологических условий, особенно из-за наличия близкого к вертикальному глубинного разлома над восходящим эндогенным гидротермальным потоком, выступает как классическое современное гидротермальное месторождение с ярко выраженной гидрорхимической, газовой, металлогенической и метасоматической зональностью. При разбуривании гидротермального месторождения Узон должна быть вскрыта вертикальная метасоматическая и металлогеническая зональность с различно построенными колонками для осевой части и периферии месторождения.

Наиболее четко горизонтальная зональность прослеживается вокруг глубинного субширотного разлома, т. е. вокруг Центрального термального поля. В центральных грифонах вода имеет температуру кипения, реакцию, близкую к нейтральной, минерализацию около 4 г/л. Хлоридно-натриевая компонента составляет 86—93 мг·экв. %, сульфат-ион — 8—14 мг·экв. %, гидрокарбонат-ион отсутствует, Na : Cl — около 1, Ca : Cl = 0,04—0,05, Na : K = 19—26, Si : M около 0,05 (в мг·экв. %). В спонтанных газах на фоне преобладающего CO₂ определены H₂, N₂, CH₄, H₂S. Четко выступает повышенное содержание As — до 30 мг/л, Sb — до 0,7 мг/л. Осадки из вод состоят преимущественно из кремнезема (опал с незначительной примесью каолинита, алуниита, гипса и серы). Иловые растворы в отличие от свободных вод имеют повышенное содержание сульфат-иона (520 мг/л). В периферийных грифонах вода имеет минерализацию 1,3—0,9 г/л, хлор-ион составляет 46—60 мг·экв. %, сульфат — 40—50 мг·экв. %. В спонтанных газах большую роль играют CO₂ и H₂S.

Таблица 2

Содержание элементов в рудной залежи, вес. %

Элемент	Гейзерит	Слой с аурипигментом	Слой с реальгаром	Слой с пиритом
As	2,38	34,70	30,25	3,27
Sb	0,99	0,02	0,03	—
Hg	—	—	0,37	0,0007
Pb	0,008	0,0055	0,003	—
Zn	0,012	0,021	0,02	0,015
Mo	0,0075	0,0034	0,0018	0,00065
Cu	0,0047	0,0082	0,01	0,0055
Ga	0,012	0,01	0,02	0,015
Co	—	0,05	0,003	0,007
Ba	0,1	0,018	0,25	0,052
Zr	0,3	0,3	0,5	1,0

Содержание As, Sb резко пониженное. В осадках из вод много каолинита и серы. Иловые растворы резко сульфатные (SO_4 —80—90 мг·экв. %). В широкой промежуточной зоне, по изученному нами северному крылу осевой части Центрального термального поля воды источников отличаются от хлоридно-натриевых вод резко пониженной минерализацией: они более кислые, охлаждены, солевой состав усложнен, в газах много CO_2 , металлоносность ослаблена. Хлоридно-натриевая компонента в них становится подчиненной, увеличивается значение сульфат- и гидрокарбонат-ионов и щелочноземельных металлов.

Таким образом, на термоаномалии кальдеры Узон вокруг глубинного субширотного разлома выступает горизонтальная зональность по гидрохимическим, газовым, металлогеническим и метасоматическим показателям. В области глубинного субширотного разлома разгружаются перегретые хлоридно-натриевые воды с минерализацией 3—4 г/л, реакцией, близкой к нейтральной. Среди спонтанных газов на фоне преобладающего CO_2 значительную роль играют H_2S , N_2 , H_2 , CH_4 . Растворы максимально рудоносны, особенно на As, Sb, В, Rb, Cs, а также Pb, Zn, Cu, Ag. Осадки их вод кремнистые с ртутно-сурьмяно-мышьяковой сульфидной минерализацией. Гидротермальное изменение пород выражается в аргиллитизации и цеолитизации. С удалением от глубинного разлома воды переходят в смешанные, слабоминерализованные (около 1 и менее г/л), охлажденные, сложного состава — хлоридно-сульфатные, хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатные. Осадки из вод имеют сложный кремнисто-глинистый состав. Гидротермальное изменение пород выражается в каолинитизации и алунитизации. С удалением от разлома в водах, осадках из вод и гидротермально-измененных породах уменьшается количество В, As, Sb.

Термоаномалия окружена полями кислых конденсатных аммонийно-сульфатных вод, развивающихся на повышенных участках рельефа. В спонтанных газах увеличивается содержание CO_2 и H_2S . Осадки из вод кремнисто-серные. Сурьмяно-мышьяковая минерализация претерпевает дальнейшее ослабление. В водах увеличивается роль выщелоченных из пород элементов. Гидротермальное изменение пород выражается в сернокислотном выщелачивании с формированием фаций опаловых, опалово-алунитовых и опалово-каолинитовых пород выше зеркала термальных вод, погруженного здесь на некоторую глубину.

Особые условия разгрузки гидротерм по субвертикальному разлому над областью восходящего эндогенного флюида определяют их повышенную рудоносность и первичный ореол рассеяния элементов. По предварительным данным, наибольший ореол рассеяния имеет ртуть. Ореол рассеяния свинца по водам больший, чем по твердым продуктам реакций, ореол рассеяния сурьмы, наоборот, по породам больший, чем по водам. Ореол рассеяния мышьяка по водам и породам близкий.

Термопроявления в вулканотектонической депрессии Узон перспективны для понимания генезиса перегретых хлоридно-натриевых вод. Здесь, как нигде, проявляется связь их с глубинным секущим фундаментом разломом, с тем, который контролируется в этом районе проявлением кислого вулканизма. Здесь ярко выступает их первичность и вторичность всех остальных химических типов вод. Именно здесь перегретые хлоридно-натриевые воды выступают как металлоносные и нефтеносные. Наконец, изотопный состав сероводорода и соответственно серы и сульфидов, а также углерода углекислоты и битумов в гравелитах говорит в пользу их эндогенной природы.

В результате современного гидротермального процесса в кальдере Узон намечается комплекс полезных ископаемых: 1) бор, цезий, рубидий, германий и др. в термальных водах; 2) сера кратерно-озерных отложений, фузарольная, импрегнационная; 3) сульфиды ртути, сурьмы, мышьяка, железа, самородное золото и др.; 4) нефть и горючие

газы; 5) гидротермально-измененные породы — опалиты, алуниды, каолиниты, бентониты, цеолиты, минеральные краски и др.; 6) строительные материалы — игнимбриты, пемзы, шлаки. Благоприятными факторами являются геологическая структура — обширная сложно построенная кольцевая депрессия, наложенная на грабен-синклиналь; вулканизм — игнимбриито-пемзообразующие извержения, экструзии липарито-дацита; тектоника — глубинный разлом, секущий фундамент с серией оперяющих разломов неглубокого заложения. Первый является проводником магмы и восходящих гидротермальных растворов; в зонах оперяющих разломов осуществляется разбавление глубинных гидротерм поверхностными водами. Субвертикальный глубинный и оперяющие разломы определяют возникновение горизонтальной метасоматической и металлогенической зональности и первичный ореол рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьев В. В., Богоявленская Г. Е., Брайцева О. А. и др. Вулканизм и гидротермы Узон-Семячинского геотермального района на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.

Набоко С. И. Роль вулканизма в метаморфизме пород и рудообразования.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.

Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная ртутно-сурьмяно-мышьяковая минерализация на Узоне (Камчатка).— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.

Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. М., Изд. АН СССР, 1935.

Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая зональность Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.

Н. А. ОЗЕРОВА, В. С. БАЛИЦКИЙ, В. В. КОМОВА,
М. А. ГРУЗДЕВА, А. В. ВОЛКОВА
(ИГЕМ АН СССР, ВНИИСИМС)

О ПОВЕДЕНИИ РТУТИ И СУРЬМЫ В СОВРЕМЕННЫХ ПАРАГИДРОТЕРМАХ КУРИЛО-КАМЧАТСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ

Миграция ртути и сурьмы в гидротермах, в том числе и в ныне действующих, а также образование из этих гидротерм ртутной и сурьмяной минерализации общеизвестны. Нам бы хотелось подчеркнуть значительную роль парогазовой составляющей в миграции этих элементов и привести соответствующие аналитические, минералогические и экспериментальные данные.

Методы анализа ртути в пробах воды, конденсатах пара и газов изложены ранее в работе Н. Х. Айдиньян, Н. А. Озеровой и О. Г. Унановой (1970). Для определения малых количеств сурьмы в природных водах М. А. Груздева взяла за основу и существенно доработала колориметрический метод с бриллиантовым зеленым, предложенный Л. Н. Лапиным и В. О. Гейн (1956) для качественного определения сурьмы. Определяемая сурьма должна быть переведена в пятивалентную форму и находиться в растворе в виде анионов $SbCl_6^-$. После прибавления бриллиантового зеленого образующееся окрашенное соединение сурьмы экстрагируют толуолом и фотометрируют на фотоколориметре. Чувствительность определения составляет $5 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Представление о возможности существования ртутьсодержащей газовой атмосферы над гидротермальным рудным раствором было обосновано А. А. Сауковым (1946), и наличие широких первичных ореолов

Таблица 1

Сопоставление данных по содержанию ртути в воде и конденсате пара

Место отбора	Содержание ртути, г/л	
	в воде	в конденсате пара
Камчатка		
Апапельские ртутные источники		
Ист. I	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Ист. II	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Вулкан Узон		
Ист. «Центральный»	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Ист. на участке «Ната-2»	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Налычевские мышьяковистые термы	$4 \cdot 10^{-7}$ — $-2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$ $3,3 \cdot 10^{-6}$
Паужетские термы	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Долина Гейзеров	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Курильские острова		
Горячий пляж (о. Кунашир)	$(5-7,5) \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Средняя Азия		
Ист. Ходжа-Оби-Гарм	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$

рассеяния ртути вокруг сульфидных месторождений — блестящее тому подтверждение. Впоследствии при изучении поведения ртути в газах современных действующих вулканов и некоторых гидротермальных систем Курило-Камчатской вулканической области было показано реальное существование ртутьсодержащей атмосферы над гидротермальным раствором (Айдиньян, Озерова, 1966; Айдиньян и др., 1970). Полученные к настоящему времени данные позволяют подробнее остановиться на этом вопросе.

В изученных гидротермах Курило-Камчатской области, а также некоторых других содержание ртути в конденсате пара не отличается заметным образом от содержания ртути в растворе. Это наблюдается как для гидротерм, где отлагается рудная минерализация (ртутная или мышьяковистая), так и для тех из них, где такая минерализация не отмечается (табл. 1). Заметный перенос осуществляется в собственно газовой фазе. Содержание ртути в газах гидротерм, формирующих в настоящее время ртутно-сурьмяную и парагенную с ней мышьяковую минерализацию, довольно значительно (табл. 2), в атмосферном воздухе ртуть составляет $n \cdot 10^{-8}$ — 10^{-7} г/м³ (Айдиньян, Озерова, 1966), газы рассматриваемых гидротермальных систем соответственно обогащаются ртутью в десятки—сотни раз. Это особенно заметно в Апапельских источниках, где оно составляет $(2,6-7,6) \cdot 10^{-5}$ г/м³. Наличие такого высокого содержания ртути практически способствует полному отсутствию сероводорода в газе: прокачка в двух источниках газа (по 500 л) через такой чувствительный индикатор на сероводород, как уксуснокислый кадмий, не вызвала даже слабого его пожелтения. Совсем другая картина наблюдается на вулкане Менделеева, где сероводород находится в избытке (0,8 г на литр конденсата), соответственно и содержание ртути в газовой фазе ниже, чем в Апапельских источниках.

Содержание ртути в газовой фазе современных гидротермальных растворов, формирующих рудно-мышьяковую минерализацию

Место отбора	Состав рудной минерализации	Содержание ртути в газовой фазе, г/см ³
Камчатка		
Апапельские источники ист. I ист. II	Киноварь, метациннабарит, редко реальгар	7,6·10 ⁻⁵ 2,6·10 ⁻⁵
Вулкан Узон		
Ист. «Центральный»	Аурипигмент, реальгар, сульфиды железа	2,5·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁶
Ист. на берегу оз. Хлоридное Ист. на участке «Ната-2»	Антимонит, редко киноварь	1·10 ⁻⁶
Налычевские источники	Гайденгерит, скородит	1·10 ⁻⁶ —1,8·10 ⁻⁵
Курильские о-ва		
Вулкан Менделеева (о. Кунашир)	Пирит, марказит, киноварь, метациннабарит, сфалерит, ковеллин, редко халькозин, антимонит, галенит и др.	4·10 ⁻⁶

В кальдере вулкана Узон самое высокое содержание ртути ($2 \cdot 10^{-5}$ г/м³) отмечается в наиболее глубинных натрово-хлоридных термах (ист. «Центральный»); это довольно высокая цифра, учитывая, что в газовой фазе гидротерм Узона присутствует до 15 объемных процентов сероводорода*. Два другие исследованные источника выводят те же воды, но значительно разбавленные грунтовыми водами. Это видно как из водного, так и газового составов, в последнем отмечается значительное количество азота и кислорода. Кроме того, часть полезного груза они уже сбросили, поскольку на стенках и вокруг этих источников наблюдаются выделения сульфидов мышьяка и железа (содержание ртути в этих сульфидах составляет $n \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$, до 0,1%). Все эти обстоятельства привели к тому, что в газах этих источников содержание ртути резко понижено. В газах налычевских мышьяковистых гидротерм, где сероводород практически отсутствует и мышьяк отлагается поэтому лишь в виде окисных соединений, содержание ртути повышено и составляет $1 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-5}$ г/л³.

Таким образом, факт значительной миграции ртути в парогазовой фазе современных гидротерм не вызывает сомнений. Этой форме переноса некоторые исследователи придают большое значение и рассматривают ее в некоторых случаях как основную (Краускопф, 1966; Федорчук, 1964).

Поведение сурьмы в современных гидротермах изучено значительно слабее, чем ртути. В рассматриваемом аспекте заслуживают внимания данные о заметной миграции сурьмы в парогазовой фазе современных гидротермальных систем. Эти данные пока немногочисленны (табл. 3).

В двух изученных Апапельских источниках содержание сурьмы в конденсате пара превышает содержание ее в воде соответственно в 10 и 100 раз. В вулcano-тектонической структуре Узон содержания сурьмы в воде и конденсате пара на участке Ната различаются, по крайней мере, в 20 раз. Такая же тенденция наблюдается в гидротермальной системе Горячий Пляж — вулкан Менделеева. У подножия вулканической постройки на Горячем Пляже выходят минерализованные хлоридно-натриевые воды с низким содержанием сурьмы — $5 \cdot 10^{-6}$ г/л. В пре-

* Подсчеты В. И. Виноградова.

Сопоставление данных по содержанию сурьмы в воде и конденсате пара

Место отбора	Содержание сурьмы, г/л	
	в воде	в конденсате пара
Камчатка		
Апапельские источники		
ист. I	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
ист. II	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Вулкан Узон		
ист. на участке «Ната-2»	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Курильские острова (о. Кунашир)		
Вулкан Менделеева		
ист. Горячего Пляжа	$5 \cdot 10^{-6}$	
Северо-восточное сольфатарное поле		$2 \cdot 10^{-4}$

делах вулканической постройки наблюдаются различные химические типы вод, образование которых связано с явлениями испарения, дегазации глубинных хлоридно-натриевых вод и смешения их с грунтовыми. Содержание сурьмы в конденсате пара, отобранного на Северо-восточном сольфатарном поле этого вулкана, в 40 раз выше, чем в глубинных гидротермах.

Таким образом, намечается определенное обогащение сурьмой парогазовой фазы современных гидротерм по сравнению с содержанием ее в растворе. Сурьма, очевидно, участвует в формировании первичных ореолов рассеяния сурьмы, правда, не таких протяженных, как ртутные, но все же довольно значительных (Церцвадзе, 1967; Вэй Дю-инь, 1960).

В отношении летучести сурьмы и ее соединений известны следующие данные. Металлическая сурьма имеет чрезвычайно низкую упругость паров: 0,001 мм рт. ст. при 540°C . Сульфид сурьмы возгоняется при температуре $470\text{--}490^{\circ}\text{C}$. Галогениды сурьмы имеют значительно более высокую летучесть. Фторид сурьмы возгоняется при температуре 292°C . А у хлорида сурьмы упругость паров сурьмы при температуре 49°C составляет 1 мм, а при 100°C — 20 мм; эти величины более высокие, чем известные для металлогенической ртути, которая считается чрезвычайно летучим элементом (при 40°C — 0,0063 мм рт. ст., при 126°C — 1 мм рт. ст.). Для Апапельских источников в конденсатах было определено содержание хлора, которое для ист. I составило 0,02 г/л, и в ист. II реакцией с AgNO_3 установлены лишь следы. Эти данные хорошо коррелируются с содержанием сурьмы в конденсатах этих источников (см. табл. 3). Во всех других случаях, когда обнаружена сурьма в конденсатах, всегда присутствует хлор. По-видимому, сурьма присутствует в парогазовой фазе в виде хлорида.

К числу минералогических наблюдений, свидетельствующих о возможности переноса ртути в парогазовой фазе и об образовании киновари из этой фазы, относятся следующие. На вулкане Менделеева ртуть обогащает эксгаляционную серу, которая образуется здесь за счет окисления сероводорода из газовой фазы; содержание ртути в сере составляет $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$. Масштабы отложения такой серы бывают значительны (около 9 т в сутки для одного из сольфатарных полей). Сульфиды ртути, помимо того, что они наряду с сульфидами железа участвуют в метасоматическом замещении пород, отлагаются в пустот-

ках и порых пород на площади современных сольфатарных полей, где «работают» парогазовые струи. Отложение киновари наблюдается иногда на выходе фумарол совместно с эксгаляционной серой.

На возможность кристаллизации части киновари из парогазовой фазы на месторождениях Сульфур-Бэнк, Елджин, Стимбоот, Спринго, Нгава и Косо указывали Д. Уайт и К. Роберсон (White, 1967; White, Roberson, 1962). Например, на верхних горизонтах месторождения Сульфур-Бэнк они наблюдали, что часть киновари ассоциирует с хорошо ограниченными кристаллами серы, которые образовались из газовой фазы; в некоторых из этих кристаллов отмечаются включения киновари и т. д.

Нами были проведены некоторые экспериментальные исследования по выращиванию кристаллов киновари из гидротермального раствора и сопровождающей его парогазовой фазы. Состав газа в условиях опыта близок к природному, соответствовал такому для сероводородно-углекислых терм и, в частности, наблюдаемому на вулкане Менделеева. Как указывали Л. Г. Воронова и С. С. Сидоров (1966), газовая составляющая на вулкане Менделеева за вычетом паров воды на 80—90 объемн. % представлена углекислым газом; кроме того, отмечается значительное количество сероводорода и незначительное хлора и SO_2 .

Опыты проводили в автоклавах из жаропрочной стали с фторопластовой футеровкой емкостью до 150 см³, позволяющих создавать температурный перепад между верхней и нижней зонами, разделенными диафрагмой. Продолжительность опытов 408 ч.

Для создания определенного давления H_2S и CO_2 в автоклаве применили следующий прием. В качестве исходного материала брали богатую карбонатно-киноварную руду, которую помещали в нижней части сосуда. В верхней же части располагали фторопластовую корзинку с мелкими отверстиями, заполненную сульфидом натрия и карбонатом кальция. Автоклавы заливали растворами соляной кислоты и сразу же плотно закрывали, что практически полностью исключало утечку газа. Сульфид натрия и карбонат бурно реагировали с раствором соляной кислоты с выделением H_2S и CO_2 . Сульфид натрия взаимодействовал полностью, а избыток карбоната кальция приводил в дальнейшем к нейтрализации растворов, рН их после опытов составляла 7,8—9,5. Эти данные позволили приблизительно оценить общее количество выделяющихся H_2S и CO_2 . В табл. 4 приведены исходные данные и результаты расчета. При коэффициенте заполнения 0,8 и заданной температуре кристаллизации в 200°С в автоклаве сосуществовали жидкая и газовая фазы.

В результате экспериментов было установлено следующее. В автоклавах с растворами 3 и 4 М HCl (рН после опытов соответственно

Таблица 4

Основные параметры и результаты опытов

Концентрация HCl	HCl	Na ₂ S·9H ₂ O	H ₂ S	CO ₂	рН растворов после опыта	Hg в растворе после опыта, г/л	Результаты
	исходные, г		образовавшиеся, г				
2М	24,76	18	2,6	12,6	7,85	4·10 ⁻²	Перекристаллизации киновари не происходит
3М	37,14	18	2,6	20,7	9,5	3·10 ⁻²	Из газовой фазы образуются киноварь и антимонит, из жидкой фазы — киноварь
4М	49,52	18	2,6	28,9	8,06	3,7·10 ⁻²	То же

Примечание. Температура кристаллизации HgS 200°С.

равны 9,5 и 8) из газовой фазы образовывались мелкие, размером 0,05—0,2 мм, ромбоэдрические, реже — изометрические кристаллы киновари, в то же время в нижней части автоклава в жидкой фазе отмечались толстотаблитчатые гексагонального облика кристаллы, подобные тем, что наблюдаются при кристаллизации из кислых хлоридных растворов.

Морфология и размер кристаллов киновари, образовавшихся из газовой фазы, близки наблюдавшимся на вулкане Менделеева. Среди морфологических типов кристаллов в условиях опыта отмечаются одиночные ромбоэдры: (1014) и (1016), а также формы, представляющие комбинацию маленького пинакоида (0001) и узких плоских ромбоэдров (1015) и (1016). На вулкане Менделеева встречены все эти формы, из них наиболее развита последняя (Озерова и др., 1969, рис. 2а, г, е).

Кроме описанных выше кристаллов киновари на крышке автоклава из газовой фазы выкристаллизовывались тонкие иголки антимонита длиной $n \cdot 10^{-1} \div 2$ мм. Дебаеграмма его полностью соответствовала эталонной для антимонита (выполнена из микроколичества вещества, закатанного в шарик из резинового клея; рассчитана Г. В. Басовой).

Надо отметить, что содержание сурьмы в исходной шихте не превышало сотых долей процента.

Приведенные выше данные убедительно свидетельствуют о заметной миграции ртути и сурьмы в парогазовой фазе гидротерм и о возможности кристаллизации в некоторых случаях киновари и антимонита из этой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. О некоторых генетических особенностях образования ртутьсодержащей минерализации по данным изучения современной вулканической деятельности.— В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., «Наука», 1966.

Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А., Унанова О. Г. Ртуть в современных гидротермах.— В кн.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1970.

Балицкий В. С., Комова В. В., Озерова Н. А. Некоторые особенности кристаллизации киновари в гидротермальных растворах различного состава (по экспериментальным данным).— «Известия АН СССР. Сер. геол.», в печати.

Воронова Л. Г., Сидоров С. С. Сравнительная характеристика фумарольных газов некоторых вулканов Курильских островов.— В кн.: Современный вулканизм. Т. 1. М., «Наука», 1966.

Вэй Дю-инь. Некоторые вопросы геохимии сурьмы на месторождении Кадамджай. Автореф. канд. дисс. М., 1960.

Краускопф К. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд.— В кн.: Проблемы эндогенных месторождений, вып. 3. М., «Мир», 1966.

Лапин Л. Н., Гейн В. О. Применение основных красителей диаминотрифенилметанового ряда для открытия минимальных количеств сурьмы, золота и таллия. Т. 7 (X). 1956. (Тр. комиссии по аналитической химии).

Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Добровольская М. Г. и др. Современное ртутное рудообразование на вулкане Менделеева (Курильские острова).— «Геология рудных месторождений», 1969, № 5.

Сауков А. А. Геохимия ртути.— «Тр. ИГН АН СССР». 1946, вып. 78.

Федорчук В. П. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. М., «Недра», 1964.

Церцвадзе З. Я. Первичные ореолы и распределение ртути, мышьяка и сурьмы в районах ртутного оруденения на южном склоне Большого Кавказа. Автореф. канд. дисс. М., 1967.

White D. E. Mercury and base-metal deposits with associated thermal and mineral waters, in Barnes, H. L., ed, Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, 1967.

White D. E., Robertson C. E. Sulfur Bank, California a Mayor Hot-Spring Quicksilver Deposit. Petrologic Studies. Geol. Soc. Amer. a volume to honor. A. F. Buddington, 1962.

ЦИНК И СВИНЕЦ В ГАЗАХ И ВОДАХ ВУЛКАНА ЭБЕКО И ПАУЖЕТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Поведение цинка и свинца в газообразной и жидкой фазах fumarольных и гидротермальных терм изучали на вулкане Эбеко (о. Парамушир) и Паужетском месторождении (Южная Камчатка). Гидротермы Эбеко и Паужетки относятся к генетически различным типам. В первом случае — это fumarольные термы с высокой минерализацией, низкими значениями рН, наличием свободных сильных кислот (H_2SO_4 , HCl, HF) и больших количеств металлов в растворе (табл. 1); во втором — это гидротермы с более низкой минерализацией, преимущественно хлоридно-натриевого состава, относительно высокими значениями рН и низким содержанием металлов (табл. 2).

Zn и Pb были определены аналитическим методом полярографии в Лаборатории ВСЕГЕИ Нечаевой Т. С. Чувствительность анализа 0,1 мкг/л.

Zn и Pb в парах и водах fumarольных терм вулкана Эбеко. На вулкане Эбеко изучалось распределение Zn и Pb между парогазовой и жидкой фазами fumarольных терм на двух длительно контролируемых авторами термальных полях. Fumarола «Ревущая» образовалась в результате фреатического извержения в 1963 г. и располагается в непосредственной близости от центра подобных извержений в 1967 и 1969 гг. Газы fumarолы «Ревущая» отличались отсутствием заметных колебаний состава и температуры за последние годы: температура была в пределах $380-320^\circ C$, состав газа и конденсата пара приведены в табл. 1 и 3. Содержание Zn и Pb в конденсате пара fumarолы было максимальным для вулкана Эбеко (Zn — 4800 и Pb — 12000 мкг/л, отношение Zn/Pb — 0,4).

Активность fumarол Северо-восточного термального поля Эбеко значительно ниже, чем в 50-х годах: температура, дебит и минерализация конденсатов пара fumarол значительно ниже, чем у «Ревущей» (табл. 4). Содержание Zn и Pb в конденсате 3100 и 200 мкг/л. В пробах термальных вод района «Ревущей» и Северо-восточного поля, представляющих собой сильно разбавленные поверхностными водами природные конденсаты fumarольного пара, определены минимальные количества Zn и Pb (30—95 мкг/л Zn и 45—300 мкг/л Pb), отношение Zn/Pb — 0,3—0,6.

В водах источников, расположенных в верховьях р. Юрьевой и непосредственно связанных с очагом разгрузки термальных вод вулкана Эбеко, содержание Zn было 1781 и Pb — 970 мкг/л. Состав вод этих источников подобен составу fumarольных терм вулкана Эбеко (см. табл. 1). В водах устья р. Юрьевой было зафиксировано 1006 мкг/л Zn и 13 мкг/л Pb (см. табл. 4).

Таким образом, концентрация Zn и Pb в fumarольных термах Эбеко постепенно уменьшается от конденсатов парofumarолы «Ревущая» к конденсатам парofumarол Северо-восточного поля и термальным водам вулкана Эбеко. Для вулкана Эбеко проявление парогазовой смеси на поверхности непосредственно связана с эндогенным (магматическим) паром. По пути к поверхности эндогенный пар, к которому по составу ближе всего стоит конденсат парofumarолы «Ревущая», смешивается с холодными грунтовыми водами, частично конденсируется и разделяется на паровую (fumarолы) и жидкую (термальные воды) фазы.

Таким образом, для вулкана Эбеко первичным является эндогенный пар, а термальные воды — его производной. Максимальное

Состав термальных вод вулкана Эбеко и р. Юрьевой (аналитик Л. П. Никитина)

Таблица 1

Компоненты	Номер пробы														
	8. Источник в верх. р. Юрьевой			9. Устье р. Юрьевой			10. Эбеко, С-в. фум. поле			11. Эбеко, С-в. фум. поле			14. Эбеко, I Восточный цирк		
	мг/л	мг·эquiv/л	мг·эquiv. %	мг/л	мг·эquiv/л	мг·эquiv. %	мг/л	мг·эquiv/л	мг·эquiv. %	мг/л	мг·эquiv/л	мг·эquiv. %	мг/л	мг·эquiv/л	мг·эquiv. %
H ⁺	91,91	91,18	38,94	24,3	24,13	32,53	550,1	545,74	88,01	52,1	51,68	41,89	166,0	164,65	82,97
Al ³⁺	611,9	68,04	29,07	238,2	26,48	37,70	364,8	40,56	6,54	353,6	39,32	31,87	170,2	18,93	9,54
Ti ⁴⁺	0,60	0,05	0,02	0,08	0,01	0,01	4,28	0,36	0,06	0,52	0,04	0,03	1,68	0,14	0,07
Fe ³⁺	384,8	20,67	8,83	108,3	5,82	7,85	215,6	11,58	1,78	232,3	12,48	10,12	92,7	4,98	2,51
FeOH ²⁺	8,0	0,22	0,09	13,1	0,36	0,49	1,5	0,04	0,01	10,2	0,28	0,23	1,1	0,03	0,02
Pb ²⁺	0,97	0,01	0,00	0,013	0,00	0,00	0,311	0,00	0,00	0,045	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00
Zn ²⁺	1,78	0,05	0,02	1,006	0,03	0,03	0,095	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,076	0,00	0,00
Ca ²⁺	421,0	21,01	8,97	140,0	6,99	9,43	174,4	8,70	1,40	206,5	10,30	8,35	92,0	4,59	2,31
Mg ²⁺	178,8	14,69	6,28	60,5	4,97	6,70	90,5	7,44	1,20	63,8	5,24	4,25	34,7	2,85	1,44
Na ⁺	326,6	14,21	6,07	93,6	4,07	5,49	90,0	3,92	0,63	72,9	3,17	2,57	39,0	1,70	0,86
K ⁺	156,3	4,00	1,71	51,2	1,31	1,77	68,2	1,74	0,28	33,1	0,85	0,69	21,7	0,56	0,28
Σ _a		234,13	100		74,17	100		620,08	100		123,36	100		198,43	100
F ⁻	11,25	0,52	0,23	0,50	0,03	0,04	6,0	0,32	0,06	5,2	0,27	0,23	8,0	0,42	0,23
Cl ⁻	3304,9	93,20	41,95	925,5	26,10	36,87	18354,1	517,50	89,17	95,7	2,70	2,32	5985,6	168,80	90,54
SO ₄ ²⁻	4157,5	86,56	38,96	1707	35,54	50,20	927,0	19,30	3,33	3845,3	80,06	68,93	334,3	6,96	3,73
HSO ₄ ⁻	4067,2	41,90	18,86	885,3	9,12	12,89	4189,5	43,16	7,44	3215,9	33,13	28,52	995,9	10,26	5,50
Σ _B		222,18	100		70,79	100		580,38	100		116,16	100		186,44	100
H ₂ SiO ₃	351,0			147,5			400,4			416,0			371,8		
Общая минерализация	14074,4			4396,2			25430,8			8603,3			8315,1		
pH	1,23			1,76			0,437			1,47			0,91		
T, °C	85			28			90			68			88		
Формула химического состава	M _{14,2} $\frac{Cl_{42}SO_{43}H_{39}SO_{41}O_{19}}{H_{39}Al_{29}Fe_9Ca_9Mg_6Na_6}$			M _{4,4} $\frac{SO_{45}O_{137}H_{32}SO_{41}O_{13}}{Al_{38}H_{32}Ca_9Fe_8Mg_7Na_5}$			M _{25,4} $\frac{Cl_{89}H_{89}SO_{47}SO_{43}}{H_{88}Al_{16}Fe_2Ca_1}$			M _{8,6} $\frac{SO_{69}H_{28}SO_{42}Cl_{12}}{H_{42}Al_{32}Fe_{10}Ca_8Mg_4Na_5}$			M _{8,3} $\frac{Cl_{190}H_{50}SO_{45}SO_{44}}{H_{83}Al_{19}Fe_2Ca_2}$		

Состав конденсатов fumarольных газов и гидротерм хребта Камбального (аналитики Р. А. Шувалов и Л. П. Никитина)

Компоненты	Проба											
	1			2			3			4		
	мг/л	мг·экв/л	мг·экв. %	мг/л	мг·экв/л	мг·экв. %	мг/л	мг·экв/л	мг·экв. %	мг·л	мг·экв/л	мг·экв. %
H ⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,1	0,08	7,5	0,0	0,03	1,2
Al ³⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0
Fe ³⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0
Fe ²⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,5	0,02	0,8
Pb ²⁺	0,02	0,00	0,0	0,04	0,00	0,0	0,17	0,00	0,0	0,01	0,00	0,0
Zn ²⁺	0,15	0,00	0,0	0,21	0,01	0,1	0,20	0,01	0,7	0,09	0,00	0,0
Ca ²⁺	1,6	0,08	7,3	42,1	2,10	25,2	1,8	0,09	8,4	17,8	0,89	36,5
Mg ²⁺	0,2	0,02	1,8	25,8	2,12	25,5	0,2	0,02	1,4	3,2	0,26	10,7
Na ⁺	0,2	0,01	0,9	13,3	0,58	7,0	1,1	0,05	4,7	5,3	0,23	9,4
K ⁺	0,2	0,01	0,9	1,4	0,04	0,5	0,5	0,01	0,7	2,8	0,07	2,9
NH ₄ ⁺	17,7	0,98	89,1	62,8	3,48	41,7	14,8	0,82	76,6	17,0	0,94	38,5
Σ _к	20,6	0,10	100	144,6	8,33	100	18,87	1,07	100	36,7	2,44	100
F ⁻	0,2	0,01	0,7	0,4	0,02	0,2	0,2	0,01	1,0	0,2	0,01	0,4
Cl ⁻	1,0	0,03	2,3	22,7	0,64	7,6	29,1	0,82	78,1	4,0	0,11	4,3
SO ₃ ²⁻	12,0	0,30	33,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	15,2	0,38	14,7
SO ₄ ²⁻	25,5	0,53	40,4	364,1	7,58	90,2	10,6	0,22	20,9	95,1	1,98	76,7
HCC ₃ ⁻	26,8	0,44	33,6	9,8	0,16	2,0	0,0	0,00	0,0	6,1	0,10	3,9
Σ _а	65,5	1,31	100	397,0	8,40	100	39,9	1,05	100	120,6	2,58	100
H ₂ SiO ₃	—			53,0			—			57,2		
H ₃ BO ₃	1,0			1,0			1,0			0,5		
Общая минерализация	86,57			596,65			59,77			225,0		
pH	6,42			5,85			4,12			4,56		
T, °C	90			60			95			58		
Формула химического состава	M _{0,09} $\frac{SO_4 40 HCO_3 37 SO_3 33}{NH_4 89 Ca 7}$			M _{0,5} $\frac{SO_4 90 C 18 HCO_3 2}{NH_4 42 Mg 25 Ca 25 Na 7}$			M _{0,06} $\frac{Cl 78 SO_4 21}{NH_4 77 Ca 8 H 7 Na 4}$			M _{0,2} $\frac{SO_4 77 SO_3 15 Cl 14 HCO_3 4}{NH_4 38 Ca 36 Mg 10 Na 9}$		

Компоненты	Проба											
	5			6			7			18		
	мг/л	мг·экв/л	мг·экв. %	мг/л	мг·экв/л	мг·экв. %	мг/л	мг·экв/л	мг·экв. %	мг/л	мг·экв/л	мг·экв. %
H ⁺	0,0	0,00	0,0	1,8	1,82	44,1	0,0	0,00	0,0	0,0	0,06	0,7
Al ³⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe ³⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,2	0,01	0,1
Fe ²⁺	0,0	0,00	0,0	13,9	0,50	12,1	0,0	0,00	0,0	0,9	0,03	0,3
Pb ²⁺	0,02	0,00	0,0	11,555	0,11	2,7	32,000	0,31	10,3	0,26	0,00	0,0
Zn ²⁺	0,18	0,00	0,0	1,381	0,04	1,0	0,600	0,02	0,6	0,50	0,02	0,2
Ca ²⁺	3,2	0,16	7,7	10,0	0,50	12,1	3,6	0,18	6,0	14,0	0,70	8,6
Mg ²⁺	0,1	0,01	0,5	1,6	0,13	3,1	0,4	0,03	1,0	13,4	1,10	13,5
Na ⁺	0,7	0,03	1,4	1,6	0,07	1,6	6,9	0,30	10,0	54,9	2,39	29,9
K ⁺	0,3	0,01	0,5	0,6	0,2	0,5	3,6	0,09	3,0	2,3	0,06	0,7
NH ₄ ⁺	33,6	1,86	89,9	17,0	0,94	22,8	37,5	2,08	69,1	67,3	3,73	46,0
Σ _к	38,9	2,07	100	59,4	4,13	100	84,6	3,01	100	153,8	8,10	100
F ⁻	0,4	0,02	0,9	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0
Cl ⁻	4,0	0,11	5,2	2,0	0,06	1,5	6,0	0,17	5,9	7,0	0,20	2,5
SO ₃ ²⁻	0,0	0,00	0,0	12,8	0,32	7,8	23,2	0,58	19,7	0,0	0,00	0,0
SO ₄ ²⁻	5,8	0,12	5,7	177,7	3,70	90,7	98,0	2,04	69,3	380,0	7,91	97,5
HCO ₃ ⁻	113,5	1,86	88,2	0,0	0,00	0,0	9,2	0,15	5,1	0,0	0,00	0,0
Σ _а	123,7	2,11	100	192,5	4,08	100	136,4	2,94	100	387,0	8,11	100
H ₂ SiO ₃	—			—			—			64,2		
H ₃ BO ₃	1,0			1,0			2,1			1,0		
Общая минерализация	162,17			252,936			223,1			606,02		
pH	7,73			2,74			5,54			4,25		
T, °C	100			99			95,5			97		
Формула химического состава	M _{0,16}	HCO ₃ 88SO ₄ 6Cl ₅ NH ₄ 90Ca ₈ Na ₁		M _{0,25}	SO ₄ 91SO ₃ 8Cl ₁ H ₄₄ NH ₂₃ Fe ₁₂ Ca ₁₂ Mg ₃		M _{0,2}	SO ₄ 69SO ₃ 20C ₁₆ HCO ₃ 5 NH ₄ 69Pb ₁₀ Na ₁₀ Ca ₆ K ₃		M _{0,6}	SO ₄ 97C ₁₂ NH ₄ 46Na ₃₀ Mg ₁₃ Ca ₇	

Состав фумарольных газов хребта Камбального и вулкана Эбеко, объемн. %
(Аналитик Т. С. Алексеева)

Номер пробы	Место отбора пробы	T, °C	Без H ₂ O				С учетом H ₂ O		Искусственный конденсат
			CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	сумма вулканических газов	H ₂ O	
1	I Северо-Камбальное фумарольное поле	90	21,01	0,19	4,11	74,68	2,29	97,71	1
1	II Северо-Камбальное фумарольное поле	95	34,93	0,00	13,21	51,86	2,69	97,31	3
3	III Северо-Камбальное фумарольное поле	100	22,51	1,66	15,40	60,43	3,34	96,66	5
4	Восточно-Паужетское фумарольное поле	99	27,52	0,00	21,25	51,23	2,02	97,98	6
5	Верхне-Паужетское фумарольное поле	95,5	2,73	0,09	17,24	78,97	1,97	98,03	7
6	Вулкан Эбеко, Северо-восточное фумарольное поле	96	53,08	0,87	10,74	36,29	3,76	96,23	12
7	Вулкан Эбеко, fumarола «Ревущая»	320	5,78	0,28	19,91	74,03	7,93	92,07	13

количество Zn и Pb, как показали анализы, содержит парогазовая фаза.

Величина отношения Zn/Pb на примере Северо-восточного фумарольного поля Эбеко ниже в термальных водах, чем в конденсатах парафумарол, что говорит, видимо, о тенденции свинца концентрироваться в жидкой, а цинка в паровой фазе фумарольных терм вулкана Эбеко.

Zn и Pb в парах и водах месторождения камбально-паужетских гидротерм. В районе Паужетки изучались паровая и жидкая фазы парогидротерм самого Паужетского месторождения и генетически связанных с ним парогидропроявлений Верхне-Паужетского, Восточно-Камбального, III, II и I Северо-Камбальных полей, расположенных выше по склону Камбального хребта. Термальные воды Паужетки, имеющие хлоридно-натриевый состав, весьма заметно отличаются от хлоридно-сульфатно-бикарбонатных вод термальных полей, расположенных гипсометрически выше (см. табл. 2). Газы термальных полей Камбального хребта имеют несколько более высокую температуру и меньшее содержание пара (за счет увеличенного количества CO₂, H₂ и др.) (см. табл. 3); конденсаты парогазовой смеси имеют более высокую величину pH и более низкое отношение S/Cl (табл. 5).

Содержание Zn и Pb в конденсатах пара и водах термальных полей Паужетки и Камбального хребта колеблется от 12 до 32 000 мкг/л для Pb и от 90 до 1381 мкг/л для Zn. Содержание Zn и Pb резко увеличено в парах и водах Верхне-Паужетского и Восточно-Камбального термальных полей (600—1381 мкг/л Zn и 11 555—32 000 мкг/л Pb), тогда как в термальных водах Паужетки оно значительно ниже (80—300 мкг/л для Zn и 15—19 мкг/л для Pb); содержание Zn и Pb невелико также в парах и водах термальных полей, расположенных выше по склону Камбального хребта (150—180 мкг/л Zn и 18—170 мкг/л для Pb; см. табл. 5).

Состав конденсатов фумарольных газов и термальных вод вулкана Эбеко и речки Юрьевой (аналитик Л. П. Никитина)

Номер пробы	Наименование	Место и дата отбора пробы	T, °C	pH	F ⁻	Cl ⁻	Серусодержащие ионы							
							S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	в пересчете на SO ₄ ²⁻	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Zn/Pb	S/Cl
14	Искусственный конденсат	Вулкан Эбеко фумарола «Ревущая», IX 1969	320	1,17	100,0	1943,2	—	1145,1	7106,4	8479,4	4800	12000	0,4	3,2
12	Термальная вода	Там же, I Восточный цирк., IX 1969	88	0,91	8,0	5985,7	0,0	0,0	334,3	1320,0	76	173	0,4	0,2
15	Искусственный конденсат	Там же, Северо-восточное фумарольное поле, VIII 1969	96	1,43	3,0	127,7	515,8	7612,4	519,5	10530,5	3100	200	15,5	60,9
10	Искусственный конденсат	Там же, IX 1967	96	1,73	2,6	42,5	—	1998,0	211,8	2594,0	2200	300	7,3	45,0
11	Термальная вода	Там же, VIII 1969	90	0,437	6,0	18354,1	0,0	0,0	927	5072,8	95	311	0,3	0,2
8	Термальная вода	Там же, VIII 1969	68	1,47	5,2	95,7	0,0	0,0	3845,4	7028,4	30	45	0,7	54,2
9	То же	Источник в верховьях р. Юрьевой IX 1969	85	1,23	11,25	3304,9	0,0	0,0	4157,5	8182,4	1781	970	1,8	1,8
9	» »	Устье р. Юрьевой IX 1969	28	1,76	0,5	925,5	0,0	0,0	1707	2582,6	1006	13	77,4	2,1

Состав конденсатов фумарольных газов и гидротерм хребта Камбального (отобрано VIII—XI 1969 г.)

Номер пробы	Наименование	Место отбора пробы	T, °C	pH	F ⁻	Cl ⁻	ΣSO ₄	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Zn/Pb	S/Cl
					мг/л			мкг/л		весовое	ионное
20	Термальная вода	Паужетка, Гейзер «Пятиминутка»	—	7,85	—	—	—	300	19	15,8	—
19	Термальная вода	Паужетка, ист. «Пулсирующий»	—	8,03	—	—	—	80	15	5,3	—
7	Искусственный конденсат	Верхне-Паужетское фумарольное поле	95,5	5,54	0,0	6,0	125,9	600	32000	0,02	15,4
18	Термальная вода	Восточно-Паужетское фумарольное поле	97	4,25	0,0	7,0	380,0	500	260	1,9	39,5
6	Искусственный конденсат	Восточно-Паужетское фумарольное поле	99	2,74	0,0	2,0	193,1	1381	11555	0,1	67,0
5	Искусственный конденсат	III Северо-Камбальное фумарольное поле	100	7,73	0,5	4,0	5,8	180	18	6,1	1,1
4	Термальная вода	III Северо-Камбальное фумарольное поле	58	4,56	0,25	4,0	113,4	90	12	7,5	21,4
3	Искусственный конденсат	II Северо-Камбальное фумарольное поле	95	4,12	0,15	29,1	10,6	200	170	0,1	0,3
2	Термальная вода	II Северо-Камбальное фумарольное поле	60	5,82	0,4	22,7	364,1	210	43	4,8	11,8
1	Искусственный конденсат	I Северо-Камбальное фумарольное поле	90	6,42	0,2	1,0	39,9	150	20	7,5	27,6

Примечание. ΣSO₄ — вся сера в пересчете на SO₄. Прочерк (—) обозначает, что определения не проводились.

Для паужетских парогидротерм первичны (эндогенные) хлоридно-натриевые перегретые воды, которые при вскипании дифференцируются на паровую и жидкую фазы. Таким образом, дериват эндогенного раствора в этом случае — пар. Схему дифференциации первичного гидротермального раствора Камбально-Паужетского месторождения можно представить следующим образом. Образующийся при вскипании хлоридно-натриевых вод Паужетки пар частично конденсируется и проявляется на термальных полях, расположенных выше по склону Камбального хребта, в виде термальных вод хлоридно-сульфат-бикарбонатного состава, а также паровых струй, продуктов дифференциации первичных растворов Камбального-Паужетского месторождения.

Из табл. 5 видно, что наибольшее содержание Zn и Pb наблюдается именно в этом паре (в конденсатах пара fumarol Верхне-Паужетского и Восточно-Камбального термальных полей), а наименьшее — в первичных, но отработанных хлоридно-натриевых водах Паужетки. Отношение Zn/Pb заметно выше в водах парогидротерм Камбального месторождения, чем в конденсатах пара, что говорит о тенденции Zn концентрироваться в жидкой фазе, а Pb — в паровой.

Концентрация Zn и Pb в паре fumarol вулкана Эбеко и Камбально-Паужетского месторождения. Итак, рудообразующие металлы Zn и Pb концентрируются в паровой фазе fumarольных (вулкана Эбеко) и гидротермальных (камбально-паужетских) растворов при их дифференциации в приповерхностных условиях. Пути миграции Zn и Pb в сторону их концентрации в паре вулкана Эбеко и Камбально-Паужетского месторождения различны. Если для вулкана Эбеко Zn и Pb остаются в паре, то для Паужетки они переходят в пар.

В парогазовой смеси Камбально-Паужетского месторождения, как показали анализы конденсатов (см. табл. 2), содержится больше Pb и примерно столько же Zn , как и в парогазовой смеси fumarol Эбеко. Исходя из того, что металлы Zn и Pb концентрируются в парогазовой фазе, можно предположить, что отношения Zn и Pb будут такими же и в первичных растворах вулкана Эбеко и Камбально-Паужетского месторождения.

Первичный гидротермальный раствор, питающий Камбально-Паужетское месторождение, должен значительно изменить свой первоначальный состав (нейтрализацией, осаждением), поднимаясь из области генерации к месту разгрузки на поверхности. Видимо, этим определяются его отличия от первоначального раствора вулкана Эбеко. При $pH=5-7$, вод и конденсатов Камбально-Паужетского месторождения, значительно более высоких, чем pH вод вулкана Эбеко (около 1), соединения Zn выпадают из раствора, тогда как соединения Pb могут сохраняться в растворе и при более высоких значениях pH . Этим, возможно, объясняется большее содержание Pb (по сравнению с Zn) в парогидротермах Камбально-Паужетского месторождения.

Отношение Zn/Pb показало, что при конденсации кислых высокотемпературных парогазовых растворов Эбеко Zn предпочитает оставаться в паре, а Pb переходить в термальные воды при его конденсации. При вскипании гидротермального раствора Паужетки Zn остается в водах, а Pb переходит в пар. Причину этого, возможно, следует искать в различных свойствах Zn и Pb , определяющих большую подвижность Pb в процессе вскипания — конденсации природных растворов различного химического состава и генезиса.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ ВОДОЙ И ПАРОМ ПРИ СЕПАРАЦИИ ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ ПАУЖЕТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Борная кислота — характерный компонент термальных вод вулканических областей. Причем наиболее высокие концентрации ее наблюдаются в высокотермальных водах хлоридно-натриевого состава, которые используются или могут быть использованы в энергетических целях. Высокодебитность таких месторождений вод и повышенная концентрация в них ценных химических компонентов не раз обращали на себя внимание исследователей. Экономический эффект от химического использования месторождений термальных вод сопоставим с экономическим эффектом от использования их в энергетических целях.

В процессе извлечения борной кислоты из воды Паужетского месторождения была исследована паровая фаза после разделения пароводяной смеси на сепараторе на предмет наличия в ней борной кислоты. Неожиданно полученные высокие концентрации борной кислоты в паре заставили глубже изучить этот вопрос. В настоящем сообщении излагаются впервые полученные результаты по распределению борной кислоты между водой и паром на реальных растворах сложного состава.

Изучался химический состав жидкой и паровой фаз путем опробования и последующего анализа воды слива и конденсата пара из паропровода после разделения пароводяной смеси на сепараторе.

Пробы отбирали и анализировали раз в месяц в течение года из пяти эксплуатационных скважин. Состав воды слива претерпевал колебания, выходящие за пределы ошибки анализа, но в среднем по каждой скважине его можно считать постоянным (табл. 1).

Колебания содержания борной кислоты в паре более значительны (табл. 2). Контроль качества сепарации и наличия капельного уноса производился по содержанию хлора в воде и паре. Предполагалось, что при капельном уносе в паровую фазу попадет вода со всей ее минеральной нагрузкой. Зная концентрацию хлора в жидкой и паровой фазах, легко подсчитать величину капельного уноса воды с паром. В большинстве случаев количество воды, захваченное паром, не превышает 0,3%, т. е. в результате капельного уноса в паровую фазу попадает борной кислоты не более 0,7 мг/кг пара.

Анализ полученных коэффициентов распределения (K_p) борной кислоты между водой и паром при рабочем давлении на сепараторе 0,3—0,7 ати показывает, что он значительно (в 10—50 раз) выше ожидаемого по литературным данным. Неясным оставалась и нестабильность концентрации борной кислоты в паре при общем довольно стабильном химическом составе пароводяной смеси и режиме сепарации.

Для выяснения причины больших колебаний K_p нами была построена зависимость K_p от давления сепарации на одной из скважин (см. рисунок). График показывает, что с увеличением давления сепарации K_p резко уменьшается и уже при давлении 1,9 ати приближается к значению K_p борной кислоты для чистых растворов при атмосферном давлении (по Коровину, 0,005).

В работах академика М. А. Стыриковича показана прямо пропорциональная зависимость K_p малолетучих неорганических соединений, в том числе борной кислоты, от отношения плотностей пара и воды,

Таблица 1

Средний химический состав вод Паужетского месторождения (после отделения пара), мг/л

Номер скважины	pH	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ΣК	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	ΣА	H ₃ BO ₃	H ₂ SiO ₃	Формула солевого состава
К-11	8,41	45	793	0,8	73,5	0,4	913	1201	305	40,3	0,9	1546	156	191	M _{2,8} $\frac{Cl83SO_4 15HCO_3 2}{Na88CaK3}$
К-15	8,36	68	945	0,8	55,1	0,5	1069	1541	101	43,3	0,9	1686	211	280	M _{3,2} $\frac{Cl94SO_4 4HCO_3 2}{Na89Ca6K4}$
Э-1	8,33	55	825	0,8	77,2	0,5	958	1321	190	39,7	0,9	1552	181	243	M _{2,9} $\frac{Cl89SO_4 10HCO_3 2}{Na86Ca10K4}$
К-20	8,30	122	1000	1,0	57,9	0,4	1171	1695	76	45,8	0,9	1818	235	376	M _{3,6} $\frac{Cl95SO_4 3HCO_3 2}{Na88K6Ca6}$
К-14	8,30	108	960	0,8	55,9	0,2	1124	1668	77	41,5	0,6	1787	226	382	M _{3,5} $\frac{Cl95SO_4 3HCO_3 2}{Na87K7Ca6}$
К-16	8,31	113	965	0,7	57,7	0,4	1136	1706	78	47,0	0,9	1831	230	311	M _{3,5} $\frac{Cl95SO_4 5HCO_3 2}{Na88K6Ca6}$

Таблица 2

Содержание Cl и H₃BO₃ в паре эксплуатационных скважин, мг/кг пара

Номер скважины														
К-11			К-15			Э-1			К-20			К-14		
Cl ⁺	H ₃ BO ₃	Кр	Cl ⁺	H ₃ BO ₃	Кр	Cl ⁺	H ₃ BO ₃	Кр	Cl ⁺	H ₃ BO ₃	Кр	Cl ⁺	H ₃ BO ₃	Кр
0,5	19,3	0,114	0,5	26,4	0,123	0,5	34,4	0,180	685	13,3	0,057	1,0	24,2	0,103
1,0	20,6	0,123	1,5	37,3	0,176	1,5	31,5	0,171	1,0	26,4	0,111	1,0	10,6	0,045
0,5	10,9	0,067	0,5	28,3	0,135	2,0	34,6	0,192	0,5	15,4	0,067	1,0	12,2	0,054
1,0	18,0	0,112	1,0	36,1	0,173	1,0	26,7	0,147	1,0	25,1	0,106	2,0	24,3	0,108
0,7	29,0	0,177	1,5	32,8	0,153	0,7	31,6	0,174	0,7	23,8	0,103	0,7	23,8	0,107
0,7	29,0	0,177	3,0	50,0	0,239	0,5	17,0	0,095	66,0	19,5	0,083	1,0	21,8	0,100
3,0	19,0	0,119	2,0	24,9	0,117	2,0	29,5	0,162	0,5	5,2	0,022	0,0	1,3	0,006
5,0	29,7	0,190	2,0	51,7	0,251	3,0	16,2	0,085	566	13,9	0,059	740	8,0	0,034
11,0	36,2	0,232	5,0	45,2	0,220	—	—	—	2,0	7,8	0,033	3,0	25,1	0,107
1,0	12,5	0,081	1,0	41,1	0,197	—	—	—	2,0	28,2	0,123	1,0	21,6	0,095
1,0	17,2	0,103	1,0	26,6	0,133	—	—	—	8,0	28,1	0,126	2,0	9,3	0,045
2,0	15,3	0,104	3,0	33,3	0,171	—	—	—	1,0	22,6	0,101	2,0	10,5	0,098

а значит, и давления. Обратный ход зависимости K_p борной кислоты от давления (в нашем случае) заставляет предположить, что вынос борной кислоты в паровую фазу надо связывать не с термодинамическими параметрами системы, а скорее с кинетикой процесса вскипания пароводяной смеси и разделения ее на две фазы.

Для подтверждения этого нами был проведен следующий довольно грубый эксперимент, позволяющий, по нашему мнению, оценить степень влияния сложности состава раствора на K_p борной кислоты в интервале давлений 0—6 ати. С этой целью в автоклав, представляющий собой корпус углекислотного огнетушителя ОУ-5, загружали 0,5 л воды со слива после сепарации и 0,1 л конденсата из паропровода. Состав воды и конденсата известен. Автоклав герметически закрывали и после нагрева до определенного давления, фиксируемого по манометру, производили выпуск пара из верхней части при заданном давлении. Давление поддерживалось с точностью $\pm 0,1$ ати. Конденсат пара через холодильник собирался в приемник до объема 0,1 л. В собранной порции конденсата определялось содержание борной кислоты.

Ниже приводятся результаты распределения борной кислоты между водой и паром при испарении в автоклаве:

P , ати	K_p	P , ати	K_p	P , ати	K_p	P , ати	K_p	P , ати	K_p	P , ати	K_p
0,2	0,006	1,2	0,005	2,2	0,007	3,2	0,007	4,2	0,007	5,2	0,007
0,4	0,006	1,4	0,007	2,4	0,006	3,4	0,008	4,4	0,007	5,4	0,008
0,6	0,007	1,6	0,006	2,6	0,006	3,6	0,007	4,6	0,007	5,6	0,007
0,8	0,006	1,8	0,006	2,8	0,006	3,8	0,006	4,8	0,008	5,8	0,008
1,0	0,006	2,0	0,006	3,0	0,006	4,0	0,006	5,0	0,007	6,8	0,008

Из этой серии опытов видно, что между коэффициентом распределения (K_p) борной кислоты для растворов сложного состава и давлением при изменении последнего от 0 до 6 ати нет ощутимой зависимости. Значение K_p мало по сравнению с таковым для пароводяной смеси, разделенной на сепараторе, и близко к значению K_p для чистых растворов борной кислоты при атмосферном давлении.

Все изложенное выше далеко не объясняет проблемы, но уже эти первые результаты позволяют сделать некоторые выводы.

1. При разделении пароводяной смеси на пар и воду в определенных условиях K_p борной кислоты доходит до 0,25.

2. Переход борной кислоты в паровую фазу находится в сложной зависимости с кинетикой процесса вскипания перегретой воды при продвижении ее с глубины к поверхности, на что, в свою очередь, оказывает сильное влияние изменение давления на устье скважины.

3. Зависимость K_p борной кислоты от давления сепарации может иметь значение при промышленном использовании термальных вод.

4. Установленный факт последовательного перехода борной кислоты в паровую фазу при отделении последней от жидкой фазы интересен с точки зрения геохимии бора. Известны высокие содержания борной кислоты в некоторых естественных выходах перегретых паровых струй (Верхне-Кошелевские, струи вулкана «Бурлящий»), которые предположительно отделились на глубине от перегретых хлоридно-натриевых растворов.

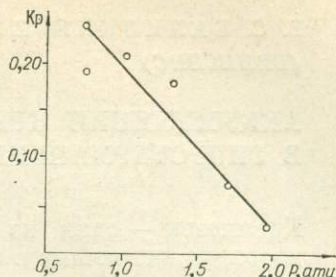


График зависимости коэффициента распределения борной кислоты от давления сепарации.

В. С. БАЛИЦКИЙ, Е. И. ЗУБКОВА
(ВНИИСИМС)

АККУМУЛЯЦИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Кремнезем — один из важнейших компонентов гидротермальных растворов, участвующих в формировании месторождений самых различных полезных ископаемых. В связи с этим уже неоднократно предпринимались попытки установить экспериментально содержание его в минералообразующих растворах.

Для более детальной и разносторонней оценки возможных концентраций кремнезема, а также других компонентов в гидротермальных растворах, и особенно для изучения кинетики накопления в них основных компонентов пород, мы провели опыты с использованием различных растворов, в том числе таких, которые по современным представлениям являются кварцобразующими. Опыты проводились в статистических (замкнутых) условиях. Исходную породу в виде дробленых кусочков размером 3—5 мм в поперечнике и весом 10—20 г помещали в автоклав объемом 150 см³ с соответствующим раствором. Периодически печь приводили в движение (5—6 качаний в час), что способствовало перемешиванию раствора и более быстрому установлению в системе «равновесия». Продолжительность опытов в зависимости от их назначения составляла от 5 ч до 30 сут. После опыта автоклавы быстро (в течение 5—10 мин) охлаждали в воде. В растворах определяли содержание SiO₂ (общее и в ряде случаев различных его форм) Al, Ca, Na, K и других компонентов. Породы, а также новообразованные твердые фазы изучали оптическими и рентгеновскими методами с частым или полным химическим определением слагающих их компонентов. Подавляющее большинство опытов провели при температуре 300°С и давлении 300 атм.

В качестве исходных растворов выбрали наиболее часто определяемые в газовой-жидких включениях кристаллов кварца хлоридно-калий-натриевые (5М NaCl+0,4М KCl) растворы, которые в ряде случаев либо подщелачивали (до pH 13) NaOH, либо подкисляли (до pH 1—2) HCl. Это позволяло, во-первых, выяснить влияние pH выбранных растворов на характер накопления в них кремнезема и других компонентов и, во-вторых, проследить за изменением pH самих растворов после взаимодействия их с породами. С целью наиболее контрастного выявления этих зависимостей провели ряд опытов с сильнощелочными хлоридно-карбонатно-натриевыми (0,66М NaCO₃+1М NaCl) и солянокислыми (1 М HCl) растворами. В некоторых опытах осуществили «двухстадийное» последовательное взаимодействие пород с растворами различного состава. Кроме того, учитывая большое значение фтора в транспортировке кремнезема, были проведены опыты по выяснению взаимодействия различных пород с фторидно-аммонийными растворами.

Для опытов были выбраны резко отличающиеся по химическому и минеральному составу породы, вмещающие кварцевые жилы; графические пегматиты, плагиограниты, кварциты, аркозовые песчаники, амфиболовые и графитизированные сланцы и диабазы.

Кинетические кривые накопления в растворе кремнезема и других компонентов, полученных в результате опытов, указывают на довольно быстрое установление в системе относительного «равновесия» как между отдельными компонентами, так и последних с исходной породой (рис. 1, а, б, в). Этому во многом способствует большая поверхность растворения пород, а также перемешивание раствора во время опыта. Обращает на себя внимание идентичный характер накопления различ-

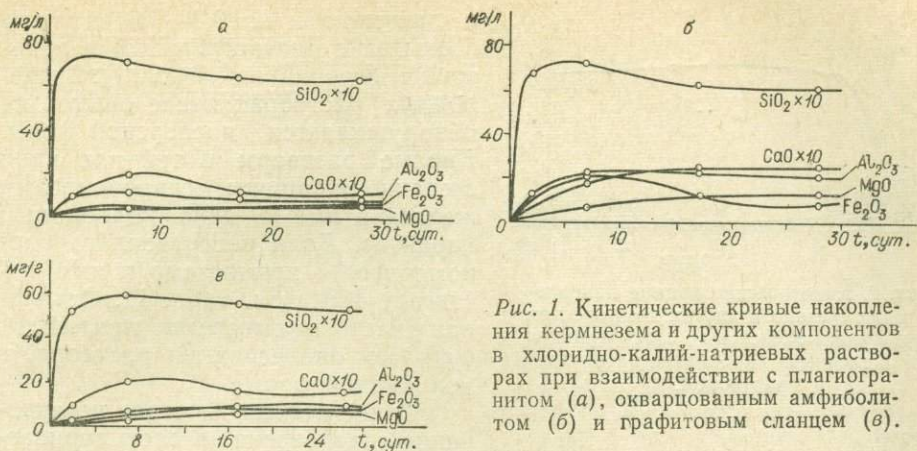


Рис. 1. Кинетические кривые накопления кремнезема и других компонентов в хлоридно-калий-натриевых растворах при взаимодействии с плагиогранитом (а), окварцованным амфиболитом (б) и графитовым сланцем (в).

ных компонентов в растворе, независимо от состава пород, хотя концентрации их определяются химическим и минеральным составом пород. Наиболее быстро и в несравненно больших количествах в раствор переходит кремнезем. Содержание его за 3—5 суток достигает максимума, затем несколько уменьшается и далее выдерживается практически постоянным. Подобная же зависимость, хотя и менее выраженная, проявляется в накоплении Са. В одном случае (опыт с амфиболом) Fe, Al, Mg, а также Fe в опытах с плагиогранитом и графитовым сланцем вначале обнаруживают постепенное повышение концентрации в растворе. Однако по истечении 7 суток их концентрация остается практически постоянной. Максимальное содержание кремнезема, как и следовало ожидать, фиксируется в опытах с кварцитом, песчаником и плагиогранитом; минимальное — с амфиболитом, графитизированным сланцем и диабазом. В случае окварцованного амфиболита (см. рис. 1, б) концентрация кремнезема в растворе повышается до значений, полученных в опытах с плагиогранитом.

В заметных количествах в раствор переходит Са, но содержание его (здесь и ниже содержания приводятся в пересчете на окись) не превышает 200—250 мг/л. Концентрация Са в растворе коррелирует с содержанием в породе извести и плагиоклаза. Содержание Al, Fe и Mg не превышает 10—20 мг/л.

Влияние кислотности-щелочности хлоридно-калий-натриевых растворов на изменение характера наполнения различных компонентов изучили в опытах с плагиогранитом, амфиболитом и песчаником (рис. 2, 3). Повышение щелочности, как было установлено ранее, влечет за собой резкое возрастание в растворах содержания кремнезема, особенно в случае взаимодействия растворов с кварцсодержащими породами и отчасти алюминия. По мере повышения содержания кремнезема концентрация других компонентов (Са, Mg, Fe) падает. Наглядно это проявляется в сильнощелочных карбонатно-натриевых растворах, в которых эти компоненты обнаруживаются только в виде следов (см. рис. 2). Повышение кислотности, наоборот, способствует накоплению в растворе Са, Mg, Fe и особенно Al. Содержание кремнезема в растворе с увеличением кислотности вначале (до $pH=4-5$) остается почти неизменным, но затем начинает возрастать и в сильнокислых растворах (1N HCl) достигает значений, превышающих в 2—3 раза содержание кремнезема в нейтральных средах (рис. 3, 4). При этом содержание кремнезема в кислых растворах в отличие от щелочных растет с уменьшением в породе роли кварца и увеличением роли алюмосиликатных и силикатных минералов. Значения pH кислых растворов после опытов повышаются на 2—3 единицы в случае взаимодействия с амфиболитом

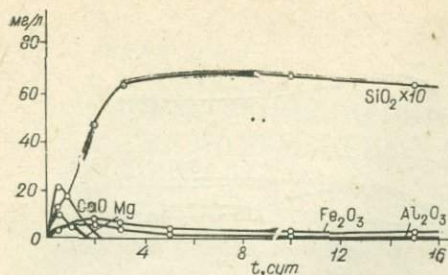


Рис. 2. Кинетические кривые накопления кремнезема и других компонентов при взаимодействии плаггиогранита со щелочным карбонатно-натриевым раствором.

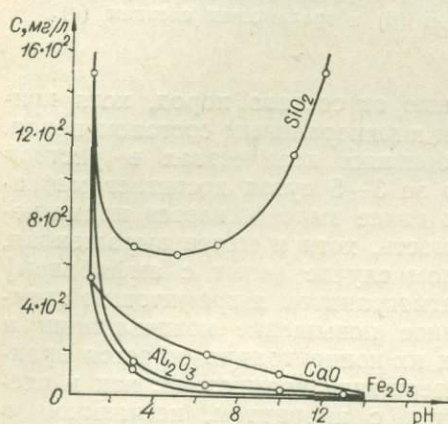


Рис. 3. Изменение концентраций кремнезема и других компонентов в хлоридно-натриевых растворах, в зависимости от их кислотности — щелочности при взаимодействии с плаггиогранитом.

и дистеном и на 0,3—0,5 единицы в опытах с плаггиогранитом и аркозовым песчаником (табл. 1). В щелочных растворах после опытов не обнаруживается дисперсной фазы. Кислые растворы в той или иной степени окрашены гидроокислами железа и имеют явно коллоидный характер. Доля растворенного (мономерного) кремнезема в них достигает 40% (см. табл. 1). Остальная часть кремнезема находится, судя по опалесценции раствора, в коллоидной форме.

Относительно быстрое установление «равновесия» в рассматриваемых системах приводит практически к полному прекращению взаимодействия раствора с породами. В результате этого изменения в химическом и минералогическом составе самих пород и слагающих их минералов проявляются крайне слабо. Особенно это характерно для нейтральных и слабощелочных растворов. Новообразованных минеральных фаз даже в образцах из наиболее продолжительных (порядка 30 сут) опытов здесь не обнаружено. Сопоставление химических составов исходных и подвергнутых гидротермальной обработке пород свидетельствует о весьма несущественных изменениях последних. Обращает на себя внимание значительное увели-

чение потери веса при прокаливании, указывающее на связывание воды вследствие, вероятно, гидратации слюд и амфиболов.

С повышением щелочности растворов обломки гранита и микропегматита покрываются многочисленными мелкими (0,1—0,2 мм) хорошо ограниченными кристалликами анальцита, который в подобных условиях является метастабильной фазой. Зерна микроклина, обнажающиеся на поверхности образцов, отчасти замещаются альбитом. В кварцитах и песчаниках никаких изменений в минеральном составе не отмечается. На поверхности амфиболитов и графитовых сланцев наблюдаются тонковолокнистые агрегаты рибекит-асбеста.

Более существенные изменения в составе пород отмечаются при воздействии их с подкисленными и кислыми растворами. В гранитах, микропегматитах и песчаниках зерна полевого шпата замещаются каолинитом с выделением аморфного кремнезема и образованием характерных каемок пилитизации. Слюды, амфиболы, пироксены и хлориты буреют, покрываются пленками гидроокислов железа и опаловидного вещества. Породы заметно обедняются железом, алюминием, кальцием и магнием.

Для выяснения влияния «двухстадийного» взаимодействия пород с растворами на аккумуляцию кремнезема и других компонентов провели следующие опыты. Хорошо промытые после опытов с окислами и щелочными растворами породы (плаггиогранит, песчаник и амфиболит)

вновь загружали в автоклавы, и подвергали вторичной обработке в течение 7 суток в водных растворах 1N NaCl при 300° С и давлении 300 атм. Оказалось, что в случае предварительной обработки указанных пород кислыми растворами содержание кремнезема в растворах повторных опытов становится примерно в 2 раза выше, чем в таких же растворах без предварительной кислотной обработки (табл. 2). Если же породы подвергались вначале обработке щелочными растворами, то при вторичном взаимодействии гранитов и песчаников с нейтральными растворами концентрация кремнезема в них становится заметно ниже обычной, а в случае с амфиболом остается без изменений. Содержание остальных компонентов в растворах сохраняется на прежнем уровне.

Весьма интенсивно взаимодействуют с силикатными и алю-

мосиликатными породами и минералами фторидно-аммонийные растворы. На кварцит, плагиогранит, афиболит и монокристаллический микроклин воздействовали в течение 15 сут 3- и 15%-ными растворами NH₄F (рН порядка 6,7—7) при температуре 300° С и давлении 300 атм.

После опытов в растворе независимо от состава исходных пород и наличия в них кварца накапливается в основном кремнезем (табл. 3). В значительных концентрациях обнаруживается также алюминий. Остальные компоненты присутствуют в сравнительно небольших количествах. Растворы после закалки и вскрытия автоклавов носят коллоидный характер. К сожалению, не удалось установить, появляется ли дисперсная фаза в результате охлаждения автоклава или возникает в растворе еще во время опыта; рН растворов после опытов повышается до 10, что обуславливается связыванием фтора в труднорастворимые фториды различных металлов и накоплением в растворе аммиака.

Породы и микроклин под воздействием растворов фтористого аммония претерпевают существенные изменения. Кварцит и плагиогранит становятся кавернозными за счет растворения зерен кварца.

Плагиоклаз и микроклин замещаются тонкозернистым агрегатом криптогалита, образующим, кроме того, на поверхности микроклина хорошо ограненные октаэдрические кристаллики размером до 0,5 мм.

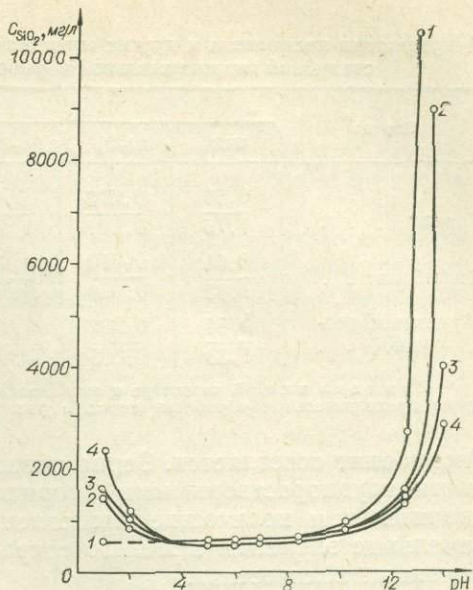


Рис. 4. Влияние кислотности — щелочности на аккумуляцию в них кремнезема.

1 — кварц; 2 — плагиогранит; 3 — окварцованный амфиболит; 4 — графитизированный сланец.

Таблица 1

Содержание различных форм кремнезема в кислых растворах ($T=300^{\circ}$, $P=300$ атм)

Порода, минерал	SiO ₂	SiO ₂ растворенный	SiO ₂ коллоидный	рН раствора		Растворимость кварца в 1N HCl, г/л
		г/л		до опыта	после опыта	
Плагиогранит	1,51	0,42	1,09	1	2	0,5
Амфиболит	2,27	1,16	1,11	1	5	
Песчаник	1,48	1,05	0,43	1	2	
Дистен	1,77	1,10	0,67	1	5	

Таблица 2

Аккумуляция кремнезема и других компонентов пород в 1 N растворе NaCl после двухстадийной гидротермальной обработки пород ($T=300^{\circ}$, $P=300$ атм)

Порода	Компоненты, г/л						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O
Гранит . . .	0,56	0,008	0,00	—	0	Сл.	0,03
	1,75	0,001	0,008	0,10	0,01	Сл.	0,07
Амфиболит . .	0,61	0,010	0,017	0,18	0,02	0,01	0,037
	1,83	0,013	0,252	0,22	0,03	0,034	0,048
Арковский песчаник . .	0,54	0,002	0,001	Сл.	Сл.	Сл.	0,047
	1,38	0,003	0,004	0,001	0,003	Сл.	0,053

Примечание. В числителе и знаменателе — содержания компонентов в растворе 1N NaCl, после предварительной обработки пород в растворах соответственно — 0,66M Na₂CO₃ и 1M HCl.

Амфиболит осветляется. Зерна роговой обманки покрываются с поверхности труднорастворимыми фторидами и криптогалитом. Из пород в значительном количестве выносятся кремнезем, Ti, Al и K. Щелочно-земельные элементы и железо сохраняются в породе практически в неизменных количествах.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили выяснить и количественно оценить особенности аккумуляции кремнезема и других породообразующих компонентов в хлоридно-калий-натриевых растворах различной кислотности — щелочности, контактирующих с породами различного состава. При взаимодействии кварцсодержащих пород с нейтральными и подщелоченными хлоридно-калий-натриевыми растворами содержание кремнезема в растворах многократно превышает концентрацию остальных извлекаемых компонентов, приближаясь к растворимости чистого кварца в таких же условиях. Однако даже в самых длительных опытах концентрация кремнезема не достигает величин растворимости кварца. Более того, по истечении некоторого времени она несколько понижается, что связано, вероятно, с высаливающим действием поступающих в раствор (по мере растворения породы) других компонентов. Пониженным (по сравнению с растворимостью кварца) содержанием кремнезема характеризуются нейтральные и щелочные растворы, находящиеся в контакте с бескварцевыми силикатными и алюмосиликатными породами. В подкисленных хлоридных растворах содержание кремнезема при взаимодействии с существенно кварцевыми породами ниже, чем в нейтральных растворах, но заметно возрастает,

Таблица 3

Состав растворов фтористого аммония после взаимодействия с алюмосиликатными породами ($T=300^{\circ}$, $P=300$ атм)

Породы, минерал	Компоненты, г/л							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
Кварцит	18,3	0,31	0,08	0,009	0,003	0,000	0,03	0,01
	3,83	0,05	0,01	0,003	Сл.	Сл.	0,02	0,01
Плагногранит . .	16,06	3,98	0,68	0,017	0,018	0,019	0,52	0,01
	2,14	0,91	0,03	0,01	Сл.	Сл.	0,23	0,01
Амфиболит . . .	7,19	1,02	0,37	0,028	0,018	0,007	0,07	0,09
	1,37	0,83	0,25	0,03	0,008	Сл.	0,01	0,01
Микроклин . . .	3,19	0,60	0,29	0,022	0,016	0,003	0,41	0,01
	1,24	0,37	0,01	0,01	Сл.	Сл.	0,27	0,01

Примечание. В числителе и знаменателе показаны содержания компонентов соответственно в 3- и 15%-ных растворах NH₄F.

превышая растворимость кварца в 2—3 раза при увеличении в породах роли других силикатных и алюмосиликатных минералов. С течением времени содержание кремнезема в таких растворах увеличивается. Значительная доля его находится в коллоидной форме. Это происходит вследствие разрушения силикатных и алюмосиликатных минералов в кислой среде и высвобождения кремнезема в виде опаловидного аморфного вещества, имеющего растворимость в десятки раз более высокую, чем кварц.

Интенсивная аккумуляция кремнезема происходит также в слабокислых фторидно-аммонийных растворах при взаимодействии их как с кварцсодержащими, так и бескварцевыми силикатными и алюмосиликатными породами.

Все это свидетельствует о том, что относительно высокие концентрации кремнезема могут создаваться при взаимодействии силикатных и алюмосиликатных пород не только со щелочными, но и кислыми и почти нейтральными (фторидными) растворами. Однако форма нахождения кремнезема в указанных растворах различная: силикатные ионы в щелочных средах, недиссоциированная кремнекислота, ее поликислоты и золи в нейтральных и кислых растворах и фторсиликатные комплексы во фторидных средах. Весьма благоприятные условия для аккумуляции кремнезема создаются в условиях периодического изменения кислотно-щелочного потенциала растворов.

Ю. П. МЕЛЬНИК, А. А. ДРОЗДОВСКАЯ,
К. А. ВОРОБЬЕВА

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ВЫНОСА, МИГРАЦИИ И ОТЛОЖЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СОВРЕМЕННЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ

В областях активного вулканизма широко развиты процессы выщелачивания и переотложения железа вулканическими водами. Об этом свидетельствует наличие значительных по размеру площадей обедненных вмещающих пород и образование железистых осадков в зонах смешения глубинных вулканических вод с поверхностными водами. В настоящее время не представляется возможным дать законченный анализ физико-химических условий выноса, миграции и переотложения железа вулканическими водами, поэтому мы рассмотрели лишь некоторые особенности этих процессов, в частности разрушение породообразующих железистых минералов вулканическими водами, формы переноса и отложения железа из этих вод, а также характер диагенетических преобразований первичных железистых осадков в процессе их превращения в породу. Решение этих вопросов проведено на физико-химической основе с использованием экспериментальных и расчетных термодинамических методов исследования. Экспериментальные исследования выполнены с целью определить условия переноса железа в коллоидной форме, а также выяснить влияние природы и содержания различных электролитов на устойчивость коллоидов железа и кремнезема при смешении растворов, по составу близких к современным вулканическим и морским водам. Термодинамический анализ приведен для определения количественных критериев, характеризующих процессы выноса, миграции и отложения железа из вулканических вод, а также процессы превращения первичных железистых осадков при диагенезе.

Полученные результаты представлены графически в виде диаграмм

Величины изобарно-изотермических потенциалов образования соединений железа

Формула	Соединения	Состояние	298 ккал/моль	Литература
<i>В твердой фазе</i>				
Fe(OH) ₂ —I	Активная гидроокись	Аморфн.	115,84*	1
Fe(OH) ₂ —II	Неактивная »	»	117,34*	2
Fe(OH) ₃ —I	Свежеосажденная »	»	169,19*	3,4
Fe(OH) ₃ —II	Активная аморфная »	»	170,24*	3,4
Fe(OH) ₃ —III	Неактивная »	»	171,74*	3,4
(α-FeOOH) _n	Активный гетит	Крист.	116,24*	3,4
α-FeOOH	Неактивный »	»	117,04*	3,4
Fe ₃ O ₄	Магнетит	Аморфн.	234,6*	5
Fe ₃ O ₄	»	Крист.	241,59*	6
Fe ₂ O ₃	Гематит	»	176,77*	6
FeSiO ₃	Ферросилит	»	267,32*	7
Fe ₂ SiO ₄	Фаялит	»	330,749*	6
Fe ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	Грюнерит	»	2141,0*	8
Fe ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Миннесотаит	Аморфн.	1063,0	Оценено ори- ентир.
Fe ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	»	Крист.	1069,9*	9
<i>Растворенные соединения</i>				
Fe ²⁺	»	»	21,54*	10
FeOH ⁺	»	»	66,91*	2, 11
Fe(OH) ₂ ⁰	»	»	109,25	12
Fe(OH) ₃ ⁻	»	»	148,01*	13
Fe(OH) ₄ ²⁻	»	»	185,04*	13
Fe ³⁺	»	»	3,76*	14
FeOH ²⁺	»	»	57,46	15, 16, 17, 18, 19
Fe(OH) ₂ ⁺	»	»	109,28*	5
Fe(OH) ₃ ⁰	»	»	160,27	13
Fe(OH) ₄ ⁻	»	»	200,11*	3

* Рассчитано нами из экспериментальных данных: 1 — Oka (1958); 2 — Leussing, Kolthoff (1953); 3 — Lengweiler e. a. (1961); 4 — Feitknecht, Schindler, (1963); 5 — Mattoc (1960); 6 — Карпов и др. (1968); 7 — Lindsley e. a. (1968); 8 — Schurmann (1967); 9 — Forbes (1966); 10 — Hurlen (1968); 11 — Hedstrom (1953); 12 — Whytman e. a. (1925); 13 — Gayer, Woontner (1956); 14 — Латимер (1954); 15 — Bray, Hershey (1934); 16 — Sidall, Vosburgh (1951); 17 — Milburn, Vosburgh (1955); 18 — Milburn (1957); 19 — Якубов, Пальчевский (1964).

соотношений между минералами (силикатами, окислами, гидроокислами) и ионными и коллоидными формами железа в зависимости от содержания железа, концентрации электролитов, pH и Eh природных вод. Термодинамические расчеты выполнены на основе новой системы согласованных величин изобарно-изотермических потенциалов образования минералов и ионов (см. таблицу).

В качестве примеров расчета реакций взаимодействия между различными соединениями железа приводим три типа реакций.

1. Реакция взаимодействия между растворенными соединениями железа:

а) между ионами одинаковой валентности: $Fe^{3+} + H_2O = FeOH^+ + H^+$; $\Delta Z = +2,99$ ккал/моль; $lg K_p = -2,19$. Величина pH, при которой ионы Fe^{3+} и $FeOH^+$ находятся в равновесии при отношении концентраций 1 : 1, составляет 2,19;

б) между ионами разной валентности: $Fe^{2+} + 3 H_2O = Fe(OH)_3^0 +$

$+3\text{H}^+ + \bar{e}$; $\Delta Z = +31,34$ ккал/моль; $E_0 = +1,359$ В. Линейная зависимость окислительно-восстановительного потенциала реакции, означающая границу между полями устойчивости этих ионов в условиях равновесия, выражается уравнением: $E_h = +1,359 - 0,177 \text{ рН}$.

2. Реакция взаимодействия между минералами: $3\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + 24\text{SiO}_2 + 14\text{H} + 14\bar{e}$; $\Delta Z = +44,63$ ккал/моль; $E^0 = +0,137$ В. Зависимость E_h от рН выражается уравнением $E_h = +0,137 - 0,059 \text{ рН}$.

3. Реакции взаимодействия между ионами и минералами:

а) между соединениями одинаковой валентности: $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{I} = \text{Fe}(\text{OH})_3^0$ $\Delta Z = +8,92$ ккал/моль; $\lg K_p = -6,54$. Концентрация недиссоциированных молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ в равновесии с твердой свежеосажденной гидроокисью железа составляет $10^{-6,54}$ г-ион/л;

б) между соединениями разной валентности: $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\bar{e}$; $\Delta Z = +36,38$ ккал/моль; $E^0 = +0,788$ В. Зависимость E_h от рН и концентрации железа в водах выражается уравнением: $E_h = +0,788 - 0,177; \text{рН} - 0,059 \lg C_{\text{Fe}}$. В расчетах не учитывалось влияние анионного состава природных вод. Предварительная оценка устойчивости комплексов железа с сульфатными и хлоридными анионами показала, что учет их не меняет принципиальных выводов по выносу и отложению железа. Существенно меняются лишь представления о формах переноса железа в сильноокислых средах, однако этот вопрос требует специального рассмотрения.

Устойчивость основных породообразующих железистых минералов при воздействии вулканических вод на вмещающие породы. Как известно, одним из источников поступления железа в вулканические воды являются вмещающие породы. Мобильность железа определяется устойчивостью железистых минералов. Исходя из общих теоретических положений, можно на отдельных частных примерах проанализировать изменение устойчивости минералов в ходе взаимодействия их с вулканическими водами. В качестве примера нами взяты четыре силиката двухвалентного железа из групп пироксенов (ферросилит FeSiO_3), оливинов (фаялит Fe_2SiO_4), амфиболов (грюнерит $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) и хлоритов (миннесотаит $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), а также два окисла железа — магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 .

На рис. 1 и 2 приведены диаграммы устойчивости этих минералов в зависимости от $\text{рН} - E_h$ низкотемпературных вод. Очевидно, что для

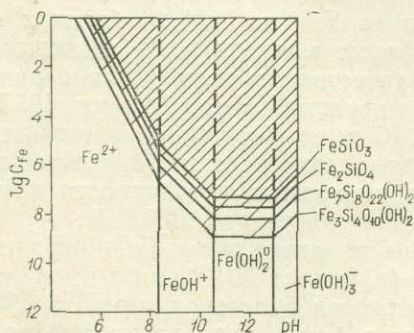


Рис. 1. Относительная устойчивость силикатов двухвалентного железа в восстановительных водных растворах.

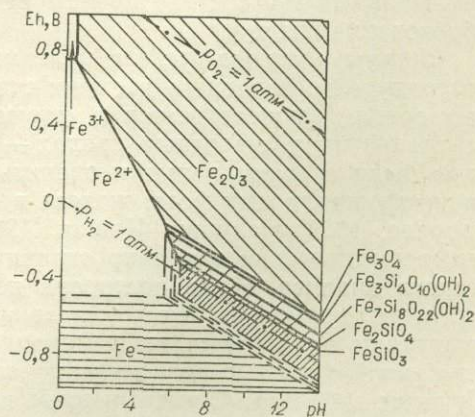


Рис. 2. Относительная устойчивость породообразующих железистых минералов в водных растворах (концентрация железа 10^{-1} г-ион/л).

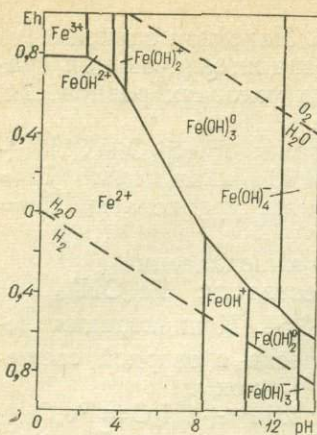


Рис. 3. Формы переноса в водных растворах.

нейтральных и щелочных средах. В окислительной обстановке устойчивым является только гематит, растворение его происходит лишь в сильноокислых средах. Разрушение силикатов двухвалентного железа вулканическими водами с замещением их оксидами железа должно выражаться определенной минералогической зональностью в обеленных породах, отражающей стабильность минералообразования — полностью неизменные породы должны отделяться от измененных зоной гематитовых красноцветных пород. Если эта зональность отсутствует, значит, разрушение силикатов происходило в сильно восстановительной обстановке с выносом двухвалентного железа в растворенном виде. Из обеих диаграмм (см. рис. 1, 2) отчетливо устанавливается относительное уменьшение устойчивости силикатов Fe^{2+} в ряду хлорит \rightarrow амфибол \rightarrow оливин \rightarrow пироксен. Термодинамически устойчивыми в низкотемпературной гидротермальной области являются хлориты, поэтому при инертности железа все остальные силикаты групп пироксенов, амфиболов и оливинов должны превращаться в хлориты (серпентины, тальки).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что так называемое «обеление» пород в современных вулканических областях происходит при взаимодействии их с кислыми и слабокислыми гидротермальными водами в восстановительной обстановке за счет избирательного выщелачивания железа из породообразующих минералов. При любом исходном минеральном составе породы результатом этого процесса является образование кварца.

Формы переноса железа вулканическими водами. В геологической литературе до недавнего времени считалось, что перенос железа в кислых средах осуществляется в форме ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , в близких к нейтральным, и щелочных средах — в форме коллоидов. В последние годы были сделаны попытки оценить количественно долю участия различных гидролизных форм железа в его миграции (Нет, Стоппер, 1959; Гаррелс, 1962; Калинин, Кашик, 1968). Однако отсутствие надежных термодинамических констант ограничивало возможности физико-химического анализа. Нами построена новая диаграмма устойчивости ионных и молекулярных форм железа в водных растворах (рис. 3). В соответствии с полученными данными существование иона Fe^{3+} ограничено узкой областью сильноокислых сред (рН ниже 2,19) при значениях Eh выше +0,77 В. С уменьшением кислотности растворов до рН=4,18 при Eh выше +0,62 В железо переносится в форме гидроксокомплексов FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. При значениях Eh ниже +0,77 В основным переносчиком железа в кислых и близких к нейтральным средах является ион Fe^{2+} . Из диаграммы устанавливается значительная роль в переносе

термальных вод количественные соотношения будут иными, но общие закономерности должны сохраниться.

В восстановительных условиях (см. рис. 1) силикаты двухвалентного железа неустойчивы, кислые и слабокислые воды практически полностью разрушают их с образованием кварца и переходом железа в раствор. В нейтральных и щелочных средах все рассмотренные силикаты под воздействием водных растворов превращаются в миннесотант с выделением кварца. При изменении восстановительной обстановки на окислительную (рис. 2) силикаты разрушаются вначале с образованием магнетита и кварца, затем — гематита и кварца. Следует отметить чрезвычайно незначительное по площади поле устойчивости магнетита, расположенное в узкой области Eh в

железа недиссоциированных молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, поле устойчивости которых занимает площадь диаграммы в области рН от 4,18 до 12,35 при Eh выше +0,62 В; с уменьшением Eh поле устойчивости $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ сужается. Минимальное значение Eh, при котором устойчива эта форма переноса, составляет 0,4 В.

Если сопоставить полученные расчетным путем данные о преобладающей роли недиссоциированных молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ в переносе железа водными растворами с принятым в физической химии положением о механизме образования коллоидов в результате агрегации и конденсации отдельных молекул, то можно рассматривать нейтрально заряженные растворенные молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ как промежуточные образования между ионной и коллоидной формами переноса железа природными водами. Этот вывод позволяет объяснить миграцию железа в близких к нейтральным природным водам в форме коллоидных частиц, образующихся путем агрегации или конденсации молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. Устойчивость коллоидных частиц железа в процессе переноса их водными растворами определяется главным образом влиянием различных электролитов. В отсутствие электролитов недифференцированные коллоидные растворы железа устойчивы в широком интервале рН и концентраций.

Нами экспериментально изучено влияние на устойчивость коллоидных растворов железа таких распространенных электролитов, как NaCl, MgSO_4 , NaHCO_3 , NaOH и естественная морская соль. Результаты экспериментальных исследований графически представлены на рис. 4. Каждая точка кривой означает минимальную концентрацию электролита, необходимую для полного осаждения железа. Области устойчивого существования коллоидов железа в водах определяются главным образом характером и концентрацией в них электролитов. Наименее устойчивы коллоидные растворы железа в присутствии MgSO_4 и естественной морской соли. В меньшей степени воздействуют на коагуляцию Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaOH. Наименее эффективным коагулянтom является NaCl.

Экспериментально установлено значительное стабилизирующее действие на коллоиды железа коллоидов кремнезема. Нами определены минимальные концентрации электролитов, способные вызвать коагуляцию железа из растворов, содержащих только гидрозоль железа, и из смесей гидрозолей железа и кремнезема. Соответствующие гидрозоли получали гидролизом хлорного железа и силиката натрия при температуре 100° С с последующим охлаждением. Изученные растворы характеризовались широким диапазоном концентраций гидрозолей железа и кремнезема при постоянном соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:3$. Коагуляцию коллоидов производили раствором MgSO_4 в условиях комнатной температуры из слабощелочных (рН=4) и слабощелочных (рН=9,5—11,0) сред. Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие коллоидного кремнезема в сабокислых растворах, содержащих большие концентрации железа (100—500 мг/л Fe_2O_3), приводит к резкому повышению устойчивости коллоидов железа к дей-

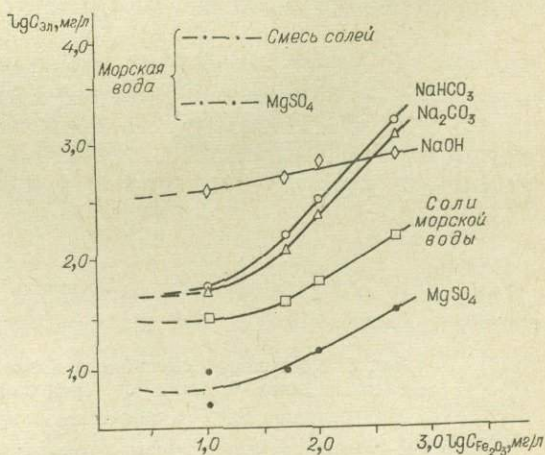


Рис. 4. Зависимость начала коагуляции коллоидных растворов железа от концентрации электролитов.

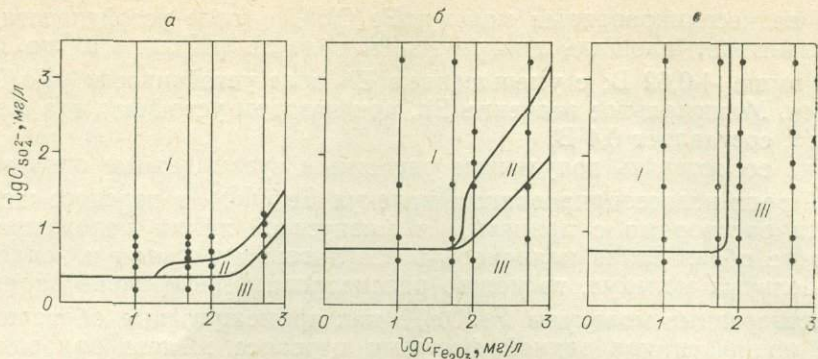


Рис. 5. Стабилизирующее влияние коллоидов кремнезема на устойчивость коллоидных растворов железа (точки — экспериментальные данные).
 а — коллоид Fe_2O_3 ; б — смесь коллоидов $Fe_2O_3 + SiO_2$ ($MgSO_4$ добавлен немедленно);
 в — смесь коллоидов $Fe_2O_3 + SiO_2$ ($MgSO_4$ добавлен через 3 сут). I — полное осаждение железа; II — неполное осаждение железа; III — осадки не наблюдались.

вию электролитов. В разбавленных растворах (10—50 мг/л Fe_2O_3) стабилизирующее действие коллоидов кремнезема менее значительно (рис. 5). Стабилизирующее влияние коллоидов кремнезема проявляется и в слабощелочных растворах в широком интервале концентраций (рис. 6).

Из приведенных опытов установлено также заметное влияние совместного нахождения коллоидов железа и кремнезема до поступления в этот раствор электролитов. На рис. 5 приведены три диаграммы, характеризующие зависимость устойчивости коллоидов железа от концентрации $MgSO_4$, прибавляемого в слабощелочной раствор чистых коллоидов железа (см. рис. 5, а) и в смесь коллоидов железа и кремнезема, которые находились в контакте в течение 10 мин (см. рис. 5, б) и трех суток (см. рис. 5, в). Из графика можно установить, что устойчивость коллоидов железа в смеси гидрозолей, находившихся в более длительном контакте, резко повышается.

Полученные данные свидетельствуют о возможности существования высококонцентрированных коллоидных растворов железа, стабилизированных коллоидным кремнеземом. При поступлении таких вод в морской бассейн происходит коагуляция коллоидов и образование железистых осадков.

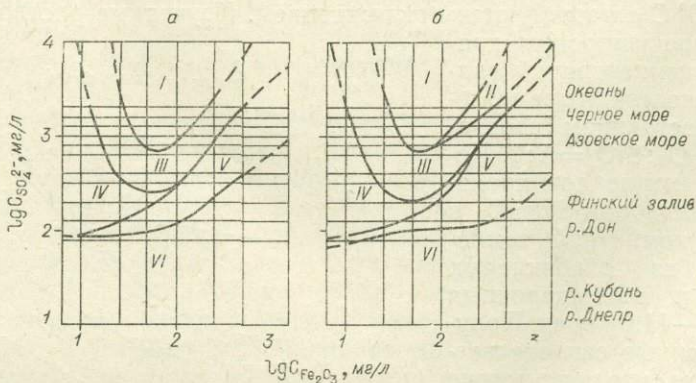


Рис. 6. Коагуляция смешанных коллоидных растворов железа и кремнезема. Справа от графиков показано содержание иона SO_4^{2-} в современных природных водах.

I — полное осаждение железа и кремнезема с образованием полосчатых железисто-кремнистых осадков; II — полное осаждение железа и кремнезема с образованием смешанных осадков; III — полное осаждение железа и частичное — кремнезема; IV — полное осаждение железа, кремнезем остается в растворе; V — неполное осаждение железа, кремнезем остается в растворе; VI — осадки не наблюдались (точки — экспериментальные данные) через сутки (а), через месяц (б).

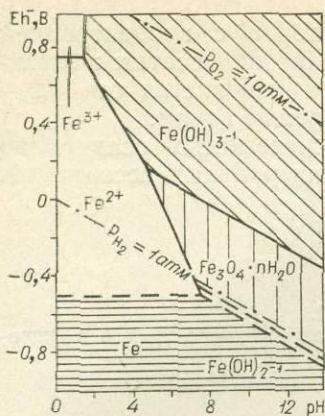


Рис. 7. Равновесные отношения между первичными железистыми осадками в системе Fe—H₂O (концентрация железа 10⁻¹ г-ион/л).

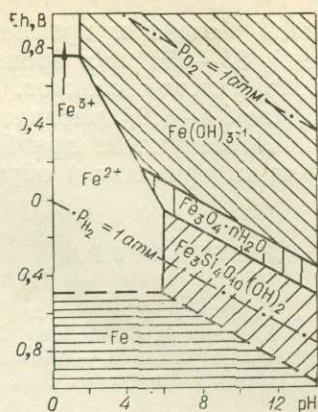


Рис. 8. Равновесные отношения между первичными железистыми осадками в системе Fe—H₂O—SiO₂ (концентрация железа 10⁻¹ г-ион/л).

Условия отложения железа из водных растворов. Железо из истинных растворов его солей может осаждаться в форме различных соединений в зависимости от состава растворов. Присутствие тех или иных анионов определяет образование сульфидов, карбонатов, силикатов и других твердых соединений железа. В отсутствие комплексообразующих анионов или при концентрациях их в растворах ниже величин, предельно необходимых для образования с железом твердых соединений, железо осаждается в виде гидроокислов или окислов.

Нами рассмотрены соотношения между первичными осадками железа в системах Fe—H₂O и Fe—H₂O—SiO₂. При отсутствии комплексообразующих ионов железо осаждается в окислительной обстановке, главным образом в форме аморфных гидроокислов железа, в восстановительной — в форме аморфного магнетита (рис. 7). Гидроокислы двухвалентного железа осаждаются в очень узкой области сильновосстановительных сред (P_{H_2} больше 1 атм) из растворов с содержанием железа не менее 10⁻⁵ г-ион/л. В присутствии реакционноспособных форм кремниевых кислот поле устойчивости аморфного магнетита в значительной степени уменьшается, гидроокислы же двухвалентного железа не образуются вовсе (рис. 8).

Осаждение железа из коллоидных растворов происходит при разрушении коллоидных частиц под влиянием различных природных факторов и, в частности, под воздействием электролитов. Как уже отмечалось, наиболее эффективными коагулянтами являются MgSO₄ и морская соль. Так, для полного осаждения железа из одного литра коллоидного раствора, содержащего 100 мг Fe₂O₃, достаточно добавить 10 мг MgSO₄ или 60 мг морской соли, соответствующих концентрациям значительно более низким, чем в современных морских водах, тогда как добавление NaCl до концентраций, даже превышающих содержание этой соли в современной морской воде, не приводит к коагуляции. Значительно более устойчивы коллоиды железа, стабилизированные коллоидами кремнезема. Особенности выпадения осадков из таких растворов зависят уже не только от концентрации коагулирующих электролитов (MgSO₄), но и от pH смешанного коллоидного раствора Fe₂O₃—SiO₂. Если в слабощелочных средах независимо от концентрации электролитов выпадает только железо, то в слабощелочных средах (см. рис. 6) при низких концентрациях электролитов осаждается только железо, а при более высоких, вплоть до концентрации MgSO₄ в современных морских водах, —

смесь железа и кремнезема, причем из растворов с концентрацией Fe_2O_3 25—250 мг/л происходит быстрее выпадение полосчатых железистокремнистых осадков. При этом рН раствора изменяется от 10,0—10,7 до 8,4—9,0, приближаясь к современным морским водам.

Последующие преобразования первичных железистых осадков во времени приводят к образованию различных минеральных ассоциаций.

ЛИТЕРАТУРА

- Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия. М., ИЛ, 1962.
Калинин А. С., Кашик С. А. К вопросу о формах растворенного железа в гидротермальных условиях.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 1, 190.
Нетт J., Кроппер W. Geol. Surv. Water — "Suppl. Pap", 1459-A, 1959.

Т. М. СУЩЕВСКАЯ

(*ГеоХИ АН СССР*)

КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕДКИХ И РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

(*по данным анализа включений в минералах*)

О химическом составе глубинных гидротермальных растворов известно значительно меньше, чем о составе других типов вод Земли. Наиболее прямым методом получения таких данных является анализ состава включений в минералах. Из-за уникальности крупных включений подавляющая часть данных по их составу в минералах гидротермального генезиса получена методом водной вытяжки. В ряде работ рассмотрены возможности и ограничения этого метода (Хетчиков и др., 1966; Хитаров, 1968; Сущевская, 1968; Москалюк, 1970). Следует подчеркнуть, что результаты, полученные по водным вытяжкам, имеют усредненный, валовый характер и дают представление о большом отрезке процесса минералообразования.

Несмотря на то, что включениям в минералах уделяется все больше и больше внимания, данных, характеризующих химизм обстановки рудоотложения, еще явно недостаточно. Особенно это относится к концентрации подчиненных, редких и рудных компонентов. Настоящая работа представляет попытку систематизации таких данных. В значительной степени в ней будут изложены результаты собственных систематических исследований состава высокотемпературных гидротермальных растворов по включениям в минералах оловорудных месторождений.

Из группы элементов, называемых редкими и рудными, в растворах включений количественно достоверно определены очень немногие. Это — редкие щелочные элементы: стронций, бор, аммоний, медь, свинец, цинк, серебро.

Рубидий, цезий. Указания на наличие элементов в водных вытяжках из включений имеются в некоторых работах (Бергер, Москалюк, 1962; Захарченко и др., 1966). Количественные данные получены Э. Реддером (Roedder et al., 1958) для кварца золотокварцевых жил месторождения Грасс Вэлли (Калифорния). Хотя приведенные результаты не могут быть пересчитаны на концентрацию в растворе включений, они ясно показывают, что в некоторых случаях концентрации Rb и Cs могут быть достаточно высоки, так что величины отношения

Li:Rb:Cs приближаются к 1. Ниже приведены данные по Li, Rb и Cs в мг на 1000 г образца:

Образец	Li	Rb	Cs
Кварц (44)	0,72	0,68	0,32
Кварц (45)	1,20	0,45	0,05
Кварц (46)	0,72	0,45	0,05
Кварц (47)	0,83	0,33	0,10
Кварц (48)	0,90	0,55	3,20
Кварц (49)	1,25	0,45	0,05

Стронций. Систематическое определение стронция проведено для водных вытяжек из включений в кварце хрусталеносных и кварцевых жил юга Алданского щита (Бергер, Москалюк, 1962), Южного Урала (Ануфриев, 1966), в баритах баритовых и барит-полиметаллических месторождений Кавказа и Туркмении (Учамайшвили, 1965). Следы стронция установлены также в нескольких пробах кварца из пегматитовых и грейзеновых образований Кентского массива в Центральном Казахстане (Захарченко и др., 1966). Количественные данные, полученные в анализе водных вытяжек, свидетельствуют о том, что Sr является одним из важных компонентов баритобразующих растворов и постоянно присутствует в кварцобразующих растворах месторождения Южного Алдана. Концентрация Sr в баритобразующих растворах находится в пределах 1,0—13,3 (!) г/л, отношения Ca/Sr и Na/Sr часто близки к 1. При формировании кварцевых жил величины Ca/Sr и Na/Sr варьируют очень сильно, но в отдельных случаях понижены (Na/Sr=1,8 (!)—обр. 146, Na/Sr=3,4—обр. 37).

Определение концентрации Sr в растворе индивидуальных включений в морионе (без разбавления) (Калюжный, 1961) и кварце (Приказчиков, 1966) пегматитов Волыни привело к сильно различающимся цифрам: для мориона найдено 0,27 г/л и для кварца 0,00018 г/л Sr.

Аммоний. Роль связанного азота NH_4^+ -ион) в гидротермальных растворах пока остается невыясненной. Лишь в последнее время NH_4^+ -ион начали определять в водных вытяжках из включений (колориметрическим методом с реактивом Несслера). По устному сообщению А. А. Москалюк и Д. Н. Хитарова, в большей части проанализированных ими водных вытяжек NH_4^+ -ион обнаружен не был. Вместе с тем в литературе появились первые данные (Кляхин, Левицкий, 1968), свидетельствующие о повышенных концентрациях NH_4^+ -иона в минералообразующих растворах некоторых типов. Для растворов включений во флюоритах, галенитах, кальцитах месторождений Гиссарского хребта в Таджикистане установлены ощутимые концентрации аммония, достигающие уровня концентраций основных катионов — Na, K, Ca. Отношение NH_4/Na для флюоритов гиссарских месторождений варьирует от 0,01 до 1,94 (!), для флюоритов — кварц-флюоритовых жил, совмещенных с грейзенами, пегматитами массива Кент (Казахстан), — от 0,28 до 0,83. К сожалению, авторы не указывают ни точности определения NH_4 -иона, ни условий его аналитического определения, тогда как в этом случае для получения достоверных данных необходимо соблюдение особой чистоты при приготовлении водных вытяжек и их анализе.

Используя возможность работы по выверенной аналитической методике (Виноградов и др., 1963) в строго контролируемых условиях,

Концентрация аммония в растворах включений в минералах некоторых гидротермальных рудных месторождений

Тип месторождения	Месторождение	Образец	H ₂ O, вес. %	NH ₄ , г/л	Na/ NH ₄	K/ NH ₄	
Кварц-касситеритовые	Иультин (Чукотка)	2078-кварц	0,17	0,17	43,7	11,0	
		2110-кварц	0,22	0,24	19,4	12,1	
2296-флюорит		0,09	0,84	4,7	6,8		
	Спокойное Циновец	40-кварц	0,08	0,48	22,1	92,8	
		1868-кварц	0,10	0,39	4,7	0,2	
Касситерит-силикатные	Месторождения Комсомольской группы	229-кварц	0,10	0,77	20,2	6,1	
		471-кварц	0,20	0,19	20,3	—	
		397-кварц	0,35	0,10	130,4	21,3	
		403-кварц	0,24	0,39	—	—	
		616-кварц	0,10	0,21	86,7	31,1	
		1206-кварц	0,18	0,28	26,6	10,0	
		1206-касситерит	0,18	0,42	11,1	13,8	
		1545-кварц	0,19	0,21	31,4	19,4	
	Хинганское	707-флюорит	0,07	3,60	5,1	1,9	
		2005-кварц	0,11	0,35	24,1	7,8	
	Силинское	2297-флюорит	0,025	2,93	10,2	3,0	
		8207-кварц	0,18	0,21	58,9	54,7	
	Смирновское	57-кварц	0,30	0,13	100,3	54,6	
		83-кварц	0,20	0,82	11,7	0,9	
	Вольфрамоново-молибденовые	Кара-Оба	17-кварц	0,23	0,26	12,6	75,8
			18-кварц	0,15	0,13	99,5	29,5
Золоторудные	Бухтянка Белая Гора	49-кварц	0,08	0,48	18,5	53,6	
		227-кварц	0,34	0,31	7,2	—	
Свинцово-цинковые	Садон	СД-кварц	0,18	0,51	38,2	—	

мы провели определение аммония в водных вытяжках из кварца, касситерита и флюорита. Полученные результаты показывают (табл. 1), что в растворах включений в кварце гидротермальных месторождений с различной минерализацией отмечается присутствие аммония. Он является сугубо второстепенным компонентом (величины отношений Na/NH_4 и $\text{K}/\text{NH}_4 > 10 < 100$). Не отмечается четкой связи аммония с каким-либо рудным элементом. В силу достаточно высокой прочности аммиачных комплексов некоторых металлов (Zn, Cu, Hg, Ag) их можно рассматривать как одну из возможных форм переноса в гидротермальных условиях. Однако прикидочные расчеты с использованием имеющихся данных по константам устойчивости аммиаков показывают, что доля этих комплексов в гидротермальном растворе будет очень незначительной из-за очень низкой концентрации аммония в сравнении с концентрациями других аддендов (HCO_3^- , HS^- , SO_4^{2-}).

Значительное повышение концентрации аммония в водных вытяжках из флюоритов, отмечаемое и в нашей работе, по-видимому, связано с особенностями кристаллизации флюорита и не отражает реальной концентрации аммония в растворе. Во всяком случае, данные по кварцу, отлагавшемуся близко одновременно в тех же жилах, свидетельствуют о значительно более низких (на порядок) концентрациях.

Бор. Несмотря на то, что определение бора обычно проводится в анализе водных вытяжек (работы выполнены в лаборатории В. А. Калюжного и лаборатории А. И. Захарченко, аналитик А. А. Москалюк), чувствительность колориметрического определения с кармином обычно недостаточна для количественного определения бора в водной вытяжке даже при ее концентрировании в несколько раз. Поэтому во многих работах имеются указания на присутствие бора в следах, в большом числе анализов не обнаружен (хрусталеносные жилы в скарнах — Польшковский, 1962; хрусталеносные кварцевые жилы Ю. Урала — Ануфриев, 1962, 1966; и др.).

Количественные данные характеризуют концентрацию В в водных вытяжках из включений в кварце различных зон пегматитовых тел Вольни (Калюжный и др., 1966), в кварце и топазе того же месторождения (Калюжный, 1961). Эти данные приведены в табл. 3, 5 в пересчитанном виде, так как в первой работе найденные величины концентрации В представлены в анализе как BO_3^{3-} -ион, а во второй — как BO_2^- . Поскольку аналитическая концентрация является валовой, а форма нахождения элемента обычно не известна или не рассматривается, нам кажется целесообразным оперировать величиной концентрации В и соотношением ее с концентрациями основного катиона (Na) и основного аниона (Cl).

Результаты, полученные по минералам пегматитов, не характеризующихся отложением минералов бора, свидетельствуют о его подчиненной роли в растворах (отложения Na/B и Cl/B очень высоки). К сожалению, концентрацию В в растворе включений рассчитать нельзя из-за отсутствия определения воды.

Достаточно очевидно, что больший интерес представляет установление концентраций бора для месторождений, в которых проявлена борная минерализация. Согласно данным анализа водных вытяжек из включений в кварце высокотемпературных оловорудных месторождений турмалинового и хлоритового типа касситерит-силикатной формации установлено следующее (табл. 2). Концентрация бора в растворах кварц-касситеритовой стадии, которые перекристаллизуют и перетлагают турмалин предшествующих турмалино-кварцевых метасоматитов, колеблется в пределах 0,10—1,50 г/л. Величина 0,1 г/л (или ~0,01 моль/л) характеризует, видимо, нижний предел концентрации бора, необходимый для начала кристаллизации турмалина (при соблюдении других необходимых условий). Верхний предел, очевидно, выше 0,1 моль/л.

Для растворов, формировавших кварц-касситерит-сульфидное оруденение хлоритовой группы касситерит-силикатных месторождений, концентрация бора соответственно ниже — 0,01—0,34 г/л. Это закономерно, так как здесь появление турмалина отмечается лишь на глубоких горизонтах месторождений, а преобладающим минералом околорудных метасоматитов является хлорит.

По группе низко- и среднетемпературных сульфидных месторождений данные о концентрации бора получены рядом американских авторов (Roedder, Ynggram, Hall, 1963; Hall, Friedman, 1963). Эти работы ценны тем, что, используя приведенные в них данные, можно определить действительную концентрацию В в гидротермальном растворе. Кроме того, для тех случаев, где В в водной вытяжке обнаружен не был, указан верхний возможный предел его концентрации в соответствии с чувствительностью метода и объемом взятой на анализ аликвоты. На основании полученных данных (табл. 3) можно сказать, что в общем при подчиненной роли бора в высокоминерализованных хлоридно-натриевых растворах, свойственных низкотемпературным полиметаллическим месторождениям этого типа, концентрация бора не столь низка и находится в области десятков миллиграммов.

Концентрация бора в растворах включений в минералах касситерит-силикатных месторождений Дальнего Востока

Тип месторождения	Месторождение	Минерал	Номер образца	H ₂ O, %	B, г/л	Na/B	Cl/B
Турмалиновый	Минерализованные зоны Комсомольской группы	Кварц	71	0,26	0,14	100	358
		»	411	0,11	0,77	(*)	(*)
		»	476	0,13	0,19	60,7	
		»	484	0,16	1,03	16,7	
		»	973	0,10	0,08		
		»	1086	0,083	1,44	29,2	
		Касситерит	1206	0,18	0,13	36,3	154,5
		Кварц	1541	0,15	0,75	40,8	82,8
		»	1206	0,18	0,22	4,2	30,5
»	1545	0,19	0,28	14,6			
Кварц-касситеритовый	Хинганское	Флюорит	707	0,07	0,34	51,3	15,6
		Кварц	2003	0,44	0,02	44,4	34,7
		»	2004	0,13	0,07	45,3	43,7
Хлоритовый	Силинское	»	1570	0,29	0,01	350,0	100
		»	8207	0,18	0,12	101	33
	Хрустальное	»	8041	0,26	0,08	134,8	75
		»	1856	0,27	0,16	22,7	21
	Смирновское	»	57	0,30	0,13	99,7	150,1

* — Na или Cl не определяли.

Для месторождений этого типа повышенные, во всяком случае заметные, концентрации бора в минералообразующих растворах, вероятно, отражают генетическую связь месторождений миссисипского типа с рассольными водами этих областей.

Рудные элементы. Довольно большое количество анализов водных вытяжек, опубликованных в литературе, сопровождается данными по спектральному определению рудных элементов в сухих остатках после упаривания. Использование рентгеноспектрального точечного метода для анализа твердых фаз во включениях позволило открыть большое количество рудных элементов (Cr, Ti, Fe, Cu, Zn) в осадках, выпавших во включениях (Доломанова и др., 1968; Элинсон и др., 1969). Количественные определения рудных элементов во включениях пока единичны.

Использование метода амальгамной полярографии с накоплением позволило провести определение Pb, Cu, Ag в водных вытяжках из включений в кварце оловополиметаллических и полиметаллического месторождений (Сущевская и др., 1970). Поскольку ранее детально была изучена минералогия этих месторождений, определены температуры декрепитации, гомогенизации и состав включений в кварце, представлялась возможность определить концентрацию рудных элементов для различных отрезков процесса минералообразования. Установлено (табл. 5), что концентрация Pb, Cu и Ag в растворах включений находится в интервале 10^{-1} — 10^{-3} (10^{-3} — 10^{-5} г-ион/л). Верхний предел соответствует максимальной концентрации рудного элемента до его осаждения, нижний — после осаждения основной массы рудного минерала.

Концентрация бора в растворах включений в минералах различных полиметаллических месторождений

Минерал, месторождение	Бор в растворе включений, %	В, г/л	Na/B	Cl/B	Литература
Галенит 52-60, внешняя зона месторождения	—		2290	4490	Roedder, Ingram, Hall (1963)
Платтевилль, США	—		1670	3350	
Галенит 59-62, ядро м-ния Платтевилль, США	—		1795 1860	3660 3980	
Сфалерит (61-1), Вели Лион, США	0,003	0,03			Roedder, Ingram, Hall (1963)
Сфалерит (С-437), Сантандер, Испания	0,05	0,5			
Флюорит (59-10), м-ние Кейв, ин-рок, США	0,010	0,10			
	0,024	0,24			
	0,73	7,3			
Месторождения долины Миссисипи, США					Hall, Friedman (1963)
Сфалерит		0,04	1335	3000	
Галенит		0,10	390	830	
Розовый кальцит (I ст)		0,10	91	174	
Кальцит (II ст)		0,05	380	636	
» (III ст)		0,04	420	535	
Сфалерит из Au—Ag—Cu—Pb—Zn жилы в вулканитах, Япония	0,01	0,10			Roedder, Ingram, Hall (1963)
Кальцит из жилы в риолите	0,0003	0,003			
Сфалерит (18309) из жилы в андезитах, Испания		0,10			
Сфалерит из кварцевой жилы Pb—Zn—Ag месторождения Энтерпрайз (США)		0,36 2,0			

Полученные данные, по нашему мнению, согласуются с вышеприведенными результатами работ Чаманского с соавторами (Саманске е. а., 1963), а также Пачнера и Холланда (1966). Несмотря на то, что эти авторы получили плохо согласующиеся между собой результаты, они укладываются в те же пределы — 0,001—0,1 г/л. Пачнер и Холланд совершенно справедливо подчеркивают, что столь низкие содержания

Таблица 4

Концентрация некоторых рудных элементов в растворах включений в кварце

Образец, его краткая характеристика	H ₂ O, вес. %	Cu		Pb		Ag	
		г/л	г/моль/л	г/л	моль/г	г/л	моль/л
925 — безрудной турмалино-кварцевой зоны Левосилинской, Комсомольская группа	0,11	0,082	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,041	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Не опр.	—
625 — из богатой Sn—Pb минерализованной зоны Северной, Комсомольская группа	0,17	0,021	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,022	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,003	$2,9 \cdot 10^{-5}$
1388 — из минерализованной зоны Ягодной с богатым оруденением Sn—Cu	0,47	0,176	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,014	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,00005	$5,0 \cdot 10^{-7}$
57 — дорудный, олово-полиметаллическое месторождение Смирновское	0,30	0,050	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,006	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,002	$1,8 \cdot 10^{-5}$
2006 — из жилы полиметаллического месторождения Эльбрус, Кавказ	0,31	0,005	$7,6 \cdot 10^{-5}$	0,003	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,188	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Cu и Zn, какие можно ожидать в растворе по данным их определений ($<1-10$ мг/л), очевидно, объясняются более поздним отложением кварца по отношению к раствору, из которого осадились галенит, сфалерит, пирит и другие сульфиды.

Рассмотрение того ограниченного круга данных, которые характеризуют содержание редких и рудных элементов в гидротермальных растворах, позволяет подчеркнуть следующее. Некоторые элементы, считающиеся редкими (В, вероятно, многие другие), постоянно присутствуют в гидротермальных растворах. Их соотношение с концентрациями основных компонентов, таких как Na, K, Ca, в среднем близко к 100 для тех случаев, когда не происходит формирования собственных минералов данного редкого или рудного элемента. Это соотношение значительно снижается, если таковая минерализация образуется. На основании данных по определению концентраций В, Pb, Cu, Zn, Mg, Ag можно предполагать, что интервал $10^{-1}-10^{-3}$ г/л характеризует верхний и нижний пределы концентрации элемента в растворе, когда происходит образование собственной минеральной фазы (разумеется, при необходимых T , pH, Eh). В целом в сравнении с другими типами вод для гидротермальных растворов, вероятно, характерен более высокий уровень концентрации редких и рудных элементов. Это объясняется в основном повышенными температурами глубинного минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

- Ануфриев Ю. Н. О влиянии подстилающих пород на образование хрусталеносных жил.— «ЗВМО», ч. 92, 1962, вып. 2.
- Ануфриев Ю. Н. К характеристике минералообразующих растворов одного из месторождений горного хрусталя на Южном Урале.— В кн.: Исследования минералообразующих растворов. М., «Недра», 1966.
- Ануфриев Ю. Н. Использование данных по термометрии и вещественному составу газовой-жидких включений в кварце при поисково-разведочных работах на горный хрусталь на Южном Урале.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. М., «Наука», 1968.
- Бергер В. И., Москалюк А. А. К генезису хрусталеносных жил Алданского щита.— «Тр. ВСЕГЕИ», 1962, ч. 83.
- Говоров И. Н., Филиппова Т. Г., Ефимова М. И. Химизм и температура минералообразующих растворов редкометалльных месторождений Дальнего Востока, связанных с гранитными интрузиями.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1, 1968.
- Захарченко А. И., Москалюк А. А. Температурный режим и состав растворов в процессе образования флюорито-кварцевых жил, грейзенов и пегматитов гранитного массива Кент.— В кн.: Исследования минералообразующих растворов. М., «Недра», 1966.
- Кляхин В. А., Левицкий А. А. О возможной роли NH_4 в гидротермальном процессе.— «Геол. и геофизика», 1968, № 9.
- Калужный В. А. Исследование минералообразующих сред по минералам во включениях.— «Матер. комиссии по минералогии и геохимии Карпатско-Балканской ассоциации», 1961, № 1.
- Мирочников И. И. Об изменчивости состава растворов жидких включений в горном хрустале и жильном кварце в зависимости от состава вмещающих пород.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1, 1968.
- Москалюк А. А. Исследование минералообразующих растворов методом водных вытяжек. Автореф. канд. дисс. Л., 1970.
- Полынковский В. С. О составе включений в кварце из пегматитов Майдантала.— «ЗВМО», 1962, вып. 4.
- Сушевская Т. М. Недостатки метода водных вытяжек при анализе состава включений.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., «Наука», 1968.
- Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарьянц И. Р. О возможности определения состава и концентрации минералообразующих растворов по химическому составу газовой-жидких включений.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 168, 5.
- Хитаров Д. Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., «Наука», 1968.
- Учамейшвили Н. Е. Геохимическая характеристика баритобразующих растворов.—

В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965.

Виноградов А. П., Флоренский К. П., Волюнец В. Ф. Аммиак в метеоритах и изверженных горных породах.— «Геохимия», 1963, № 10.

Csamanske G. K., Roedder E., Burns F. C. Neutron activation analyses of fluid inclusions for copper, manganese and zinc.— Science, 140, 3565, 1963.

Hall W. E., Friedman I. Composition of fluid inclusions, Cave — in — Rock Fluorite district, Illinois, and Upper Missisipi valley — type zinc — lead district. Econ. geology, 1963, v. 58, 6.

Roedder E. Technique for the extraction and partial chemical analyses of fluid filled inclusions from minerals.— "Econ. geol.", 1958, v. 53.

Roedder E., Ingram B., Hall W. E. Studies of fluid inclusion. Extractive and quantitative analyses of fluid inclusions from Noche Buena.— "Econ. geol.", 1966, 61, 8.

Puchner H. F., Holland H. D. Studies in the Providencia area, Mexico; 111 Neutron activation analyses of fluid inclusions in the milligram range. "Econ. geol.", 1963, v. 58.

И. А. МЕНЯЙЛОВ

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

УГЛЕВОДОРОДЫ

И МЕТАЛЛЫ В ГАЗАХ УЗОНСКИХ ПАРОГИДРОТЕРМ

Узонские парогидротермы расположены в одном из крупнейших гидротермальных районов — Узон-Семячинском, находящемся в пределах Восточно-Камчатской вулканической зоны. Площадь участков разгрузки узонских парогидротерм равна 1 км² и здесь встречаются воды различного химического состава и температуры. Наличие такого многообразия химических типов вод объясняется процессами дифференциации глубинных хлоридно-натриевых растворов при их движении к поверхности. Химическая дифференциация первичных хлоридно-натриевых вод вызвана их взаимодействием с вмещающими породами, инфльтрационными водами, вскипанием вблизи поверхности и дальнейшим метаморфизмом в зоне окисления (Пилипенко, 1969). В настоящей статье рассматривается состав газов, образующихся при вскипании узонских парогидротерм.

Гидротермальная деятельность Первого, Второго и Третьего Восточных термальных полей Узонской системы характеризуется выходом многочисленных кипящих источников, грифонов, котлов и пр. Мы отбирали пробы выделяющихся из источников газов и анализировали их в химической лаборатории Института вулканологии на газоанализаторе ВТИ-2. Результаты анализов сведены в табл. 1. В газах узонских парогидротерм преобладает СО₂, в значительно меньших количествах обнаружены Н₂S, Н₂ и СН₄, СО₂, Н₂ и N₂ — постоянные компоненты газовой смеси, а Н₂ и СН₄ встречаются не во всех пробах. В газах Восточного термального поля установлены все перечисленные компоненты. В трех пробах газов из источников Восточного термального поля определены тяжелые углеводороды. Ниже приводится содержание тяжелых углеводородов в газах узонских парогидротерм (объемн. %) *:

Таким образом, в газах узонских парогидротерм обнаружены все известные летучие углеводороды.

Изотопный состав СО₂ в газах из источников «Серп» и «Центральный», по данным определений О. И. Кропотовой (Московский геологоразведочный институт), характеризовался δС¹³ ‰ 0,7 и 0,3 соответственно. Обогащение углекислоты газов узонских парогидротерм С¹³ может говорить о ее эндогенном происхождении (Виноградов, Кропотов, 1967).

* Тяжелые углеводороды определяли в химической лаборатории МГРИ под руководством проф. А. И. Кравцова.

Таблица 1

Состав газов (с вычетом воздуха) из горячих источников Восточного, Северного и Южного термальных полей в объеме. % (аналитик Т. В. Алексеева)

Источник	T, °C	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ S	N ₂
<i>Восточное термальное поле. 3-й участок</i>						
Бурлящий	91	86,33	2,81	1,47	0,31	9,08
Опасный	87	92,12	—	5,87	0,72	1,29
Кипящая лужа	94	83,08	1,49	1,10	0,25	14,08
Глубокий	71	78,66	3,87	6,66	0,14	10,77
Пульсирующий	94	55,91	—	—	0,31	43,78
Кругленький	77	99,04	—	—	0,96	—
<i>2-й участок</i>						
Тройной	55	81,45	—	—	0,40	18,15
Хлоридный	74	90,53	1,59	1,23	0,80	5,85
Прозрачный	76	97,20	—	0,96	0,19	1,65
Уютный	65	91,94	0,89	2,49	0,08	4,60
	86	63,00	1,61	—	0,07	35,32
<i>Центральный 1-й участок</i>						
Верхний	62	95,46	0,29	1,09	0,06	3,10
Банный	36	98,64	—	—	0,30	1,06
<i>Северное термальное поле</i>						
Оранжевый	61	90,90	2,51	—	0,13	6,46
Северный	54	91,21	0,79	—	0,96	7,04
<i>Южное термальное поле</i>						
Красный	67	55,90	—	—	0,31	43,79

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ⁱ ₄ H ₁₀
1,08	14,058 · 10 ⁻¹⁰	0,16 · 10 ⁻⁴	7,35 · 10 ⁻⁴	0,58 · 10 ⁻⁴	0,6 · 10 ⁻⁴
0,25	37,0 · 10 ⁻⁴	3,04 · 10 ⁻⁴	18,37 · 10 ⁻⁴	10,29 · 10 ⁻⁴	2,52 · 10 ⁻⁴
0,34	9,798 · 10 ⁻⁴	0,16 · 10 ⁻⁴	8,40 · 10 ⁻⁴	0,716 · 10 ⁻⁴	0,72 · 10 ⁻⁴

C ⁿ ₄ H ₁₀	C ^{низ} ₄ H ₈	C ^{транс.} ₄ H ₈	C ⁱ ₅ H ₁₂	C ⁿ ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
0,9 · 10 ⁻⁴	0,32 · 10 ⁻⁴	—	0,88 · 10 ⁻⁴	0,42 · 10 ⁻⁴	—
2,4 · 10 ⁻⁴	0,75 · 10 ⁻⁴	0,77 · 10 ⁻⁴	—	0,84 · 10 ⁻⁴	1,96 · 10 ⁻⁴
1,4 · 10 ⁻⁴	0,75 · 10 ⁻⁴	—	—	—	0,88 · 10 ⁻⁴

Глубинное происхождение H₂ в газах Узона также не вызывает сомнений, поэтому можно предположить, что и CH₄ имеет **абиогенный** характер. Для образования углеводородов в газах узонских парогидротерм имелись все предпосылки, наличие глубинных CO₂ и H₂, соответствующие температуры и необходимые катализаторы, например Ni, Cu, Mn. В западном секторе преобладает площадь узонских парогидротерм (Западное термальное поле) действует множество паровых струй. Наличие их в этом районе обусловлено холмистым рельефом; здесь уровень вскипания перегретых вод (в отличие от Восточного сектора) расположен на некоторой глубине от поверхности. Методика отбора фумарольных газов на Западном термальном поле несколько отличалась от методики отбора газов из горячих источников Восточного термального поля. «Кислая» часть фумарольных газов (галогидные и сернистые газы, летучие соединения металлов) растворялась в конденсатах паров в специальных поглотителях и анализировалась отдельно. В конденсате пара фумарол Западного термального поля были обнаружены* (мг/л): Na⁺ — 0,7; K⁺ — 0,8; Ca²⁺ — 0,0067; Cu²⁺ — 0,0464; Zn²⁺ — 0,227; Pb²⁺ — 0,0415; SO₄²⁻ — 10; Cl⁻ — 3 (рН конденсата — 5,5). Спектральный анализ сухого остатка этого конденсата, кроме перечисленных выше компонентов, показал еще наличие Mn — 1%; Ti — 0,01%; Cr — 0,01%;

Состав фумарольных газов Западного термального поля объемн. % (аналитик Т. В. Алексеева)

Место пробы, фумарола	Дата	Т, °С	Без воды и воздуха				С учетом воды и воздуха					
			СО ₂	Н ₂	СН ₄	сумма	СО ₂	Н ₂	СН ₄	О ₂	Н ₂	Н ₂ О
Верхняя ..	IV 1969	88	91,18	—	6,82	0,54	0,41	—	0,13	2,13	5,07	92,26
Нижняя ..	IV 1969	92	96,58	1,71	1,71	4,69	4,53	0,08	0,08	0,45	2,70	92,14

Ag — 0,001%; Sb — 0,01%; Ba — 0,1%. «Нейтральные» газы — СО₂, Н₂, СН₄, N₂ и др.—собирали в газовые пипетки, помещенные за поглотителями, и анализировали на ВТИ-2 (табл. 2). Такая методика отбора газов позволила определить все летучие компоненты (растворимые и нерастворимые), характеризующие газовый состав фумарол Западного термального поля.

Таким образом, в области разгрузки узонских парогидротерм происходит их дифференциация на жидкую и газообразную фазы. Последняя содержала пары воды СО₂, Н₂, СН₄+тяжелые углеводороды, Н₂S, N₂, Na, K, Mn, Ni, Ti, Cr, Cu, Pb, Ag, Sb, Zn и Ba.

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А. П., Кропотова О. И. Об изотопном фракционировании углерода в геохимическом процессе.— «Известия АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 11.
 Пилипенко Г. Ф. Гидрогеохимическая дифференциация перегретых вод кальдеры Узон в очаге разгрузки.— В кн.: Вулканизм, гидротермы и глубины Земли. Петропавловск-Камчатский, 1969.

Н. С. БЕСКРОВНЫЙ,
 В. Н. ЕРМАКОВА, С. Д. ТАЛИЕВ
 (ВНИГРИ)

БИТУМОИДЫ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ГРАВЕЛИТОВ И ГЛИН В УЗОНСКОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

Ранее высказано предположение о существовании тесной связи между нефтью, поступающей с флюидами Узонской гидротермальной системы, и битумоидами современных отложений, представленных пемзовыми гравелитами и глинами (Бескровный, Набоко и др., 1971). В настоящей работе характер этой связи рассматривается на новом фактическом материале, полученном из скважины ручного бурения № 10 на участке № 2 («Ната-2»).

Поверхностные нефтепроявления и битумоиды пород изучались методами битуминологии, включавшими люминесцентный анализ битумоидов пород и определение содержания С_{орг}; выделение битумоидов экстракцией хлороформом с последующим определением элементарного, группового и углеводородного состава экстрактов; инфракрасную спектроскопию нефтей и битумоидов; рентгеноскопию парафинов**. Изучено

* Анализ конденсата выполнен в химической лаборатории ВСЕГИНГЕО под общим руководством Г. А. Голевой.

** Все анализы выполнены сотрудниками ВНИГРИ Т. Э. Барановой, В. И. Ермаковой, Е. А. Глебовской, Э. Г. Каплан.

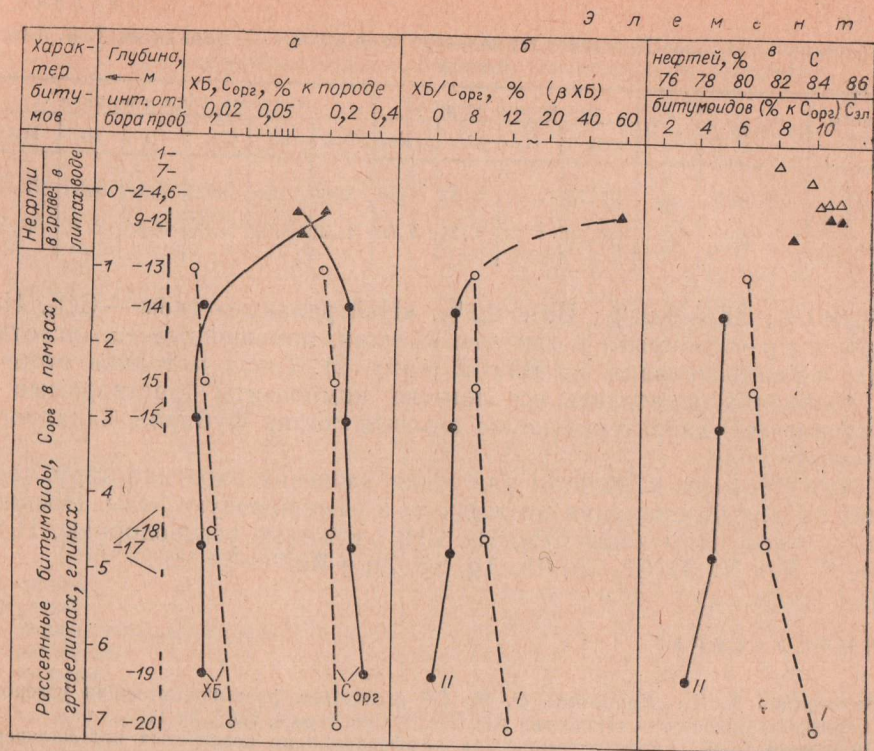
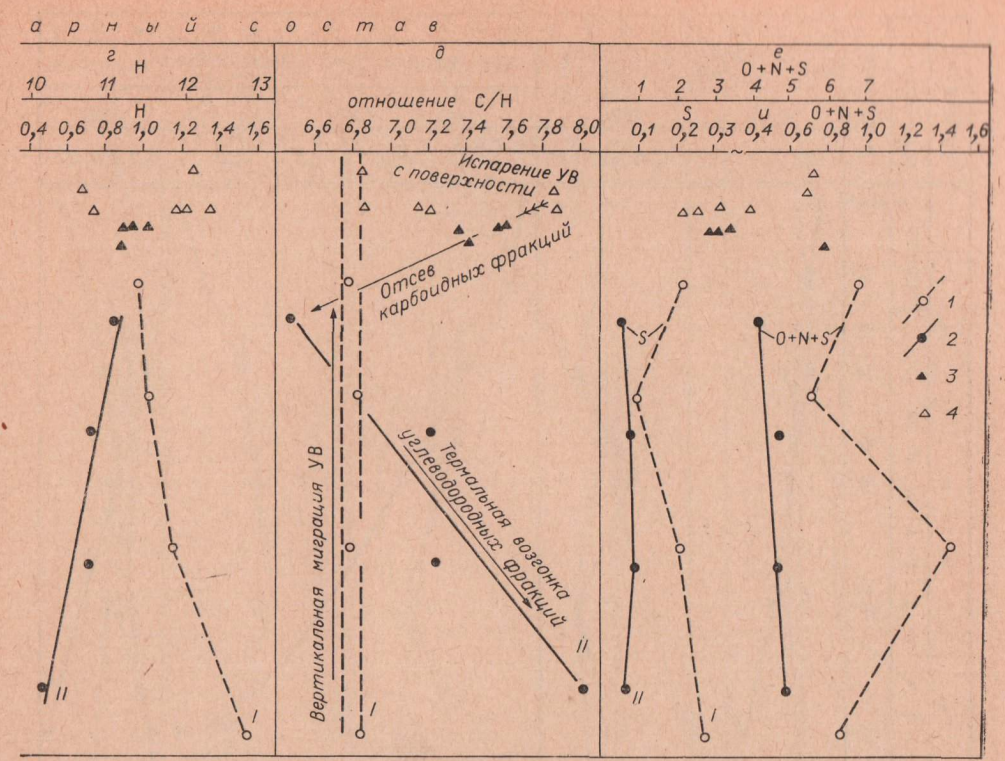


Рис. 1. Изменение содержания и состава битумов по разрезу современных осадков участ-
1 — битумоиды I группы; 2 — II группы; 3 — нефти вод; 4 — нефти пемз и гравелитов.

8 проб из поверхностных нефтепроявлений, а также 23 образца, добытых ручным бурением из современных осадков fumarольного поля (с глубины от 0 до 7 м), которые по сходству люминесцентных характеристик объединены в 12 более крупных проб.

Современные осадки, в которых аккумулируется нефть вокруг выходов парагазогидротермальных струй, имеют видимую мощность 20 м. Они представлены чередованием пластов пемзовых гравелитов мощностью до 1—2 м с более тонкими пропластками озерных глин, содержащих остатки болотной и древесной растительности. Под действием горячей воды, пара и газов в этих осадках происходит современное интенсивное образование вторичных глинистых (монтмориллонит, каолинит) и других минералов (сульфиды As, Sb, Hg, Fe и т. д.).

В щелочных и слабокислых восстановительных условиях зоны аргиллизации, где среди глинистых минералов начинает преобладать монтмориллонит, имеется значительное количество различных углеродистых соединений. Здесь при прохождении закопшек и шурфов наблюдается интенсивное сорбирование всплывающих на поверхность горячей воды (40—95°С) пленок и эмульсий нефти взвесью глинистых частиц. В результате нефть осаждается вместе с глинистыми и другими частицами. Содержание нефти в приповерхностном слое пемзовых гравелитов составляет 0,13—0,16%, а содержание неэкстрагируемого углеродистого вещества (С_{орг})—0,11% на породу. В горизонтах пемзовых гравелитов, залегающих глубже, жидкой нефти не наблюдается, а содержание хлороформного битумоида (ХБ) изменяется от 0,018 до 0,037% и С_{орг}—от 0,21 до 0,48% при хорошо заметной тенденции увеличения среднего содержания С_{орг} с глубиной (рис. 1, а). Доля битумоида в сумме углеродистых веществ составляет 30—60% в верхнем



ка № 2 («Ната-2») Центрального fumarольного поля в кальдере Узон.

слое и 5—12% в нижележащих отложениях. Возможно, с глубиной происходит частичный переход битумоидов в неэкстрагируемую, карбонидную, форму, наращивающую содержание С_{орг}.

Битумоиды «нижней» толщи, находящиеся в температурных условиях 99—120°С (глуб. 0,9—7,1 м, обр. 13—20), распадаются на две группы (I—обр. 13, 15, 18, 20; II—обр. 14, 16, 17, 19), различающиеся противоположной направленностью изменений содержания и состава при погружении отложений (см. рис. 1).

В образцах, содержащих битумоиды I группы, наблюдаются: пониженное, но возрастающее с глубиной содержание С_{орг} в породах (см. рис. 1, а); повышенное, возрастающее с глубиной содержание ХБ в породах (см. рис. 1, б); повышенное, возрастающее с глубиной значение $\beta \frac{C_{орг}}{ХБ}$ (отношение $\frac{ХБ}{C_{орг}}$, %, см. рис. 1, б); повышенная, возрастающая вниз по разрезу доля С и Н битумоида в сумме С_{орг} (рис. 1, в, г); постоянная составляющая 6,8, величина отношения С/Н в элементарном составе битумоидов по всему разрезу (см. рис. 1, д); переменное, незакономерно изменяющееся содержание S и сумма гетероэлементов (O+N+S) в битумоидах в процентах к С_{орг} (см. рис. 1, е).

Другими словами, в образцах этой группы при погружении отложений накапливаются битуминозные вещества с постоянным соотношением углерода и водорода (С/Н) и переменным содержанием гетероэлементов.

Образцы с битумоидами II группы отличаются противоположным набором геохимических параметров: повышенное, возрастающее с глубиной содержание С_{орг} в породах (см. рис. 1, а); пониженное содержа-

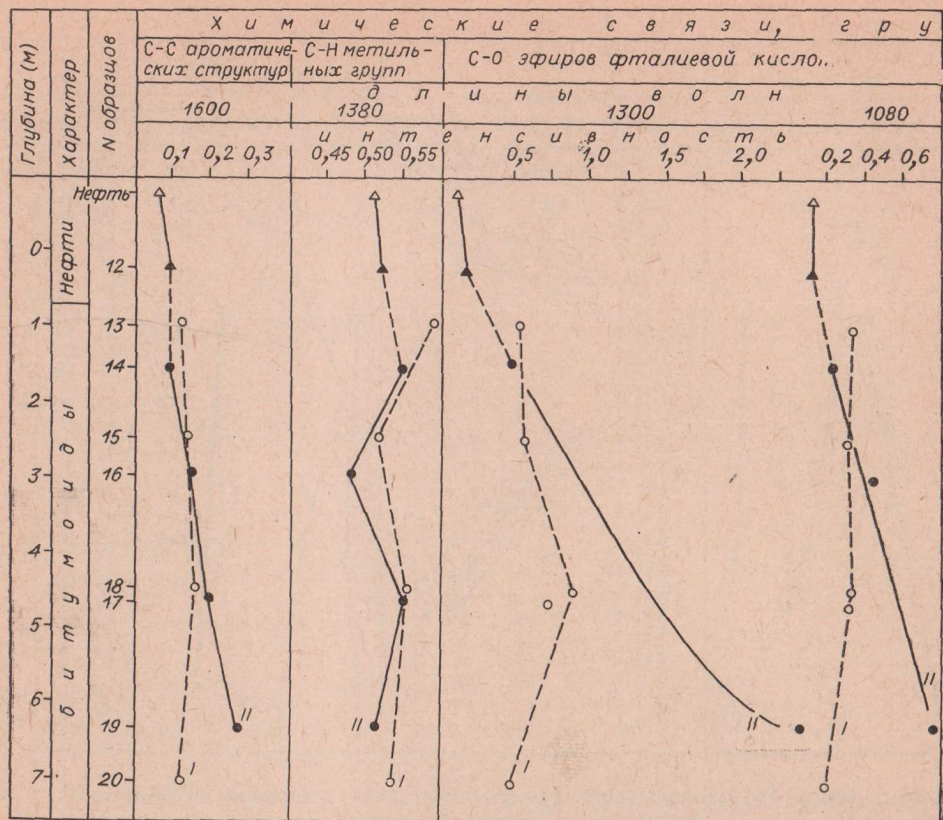


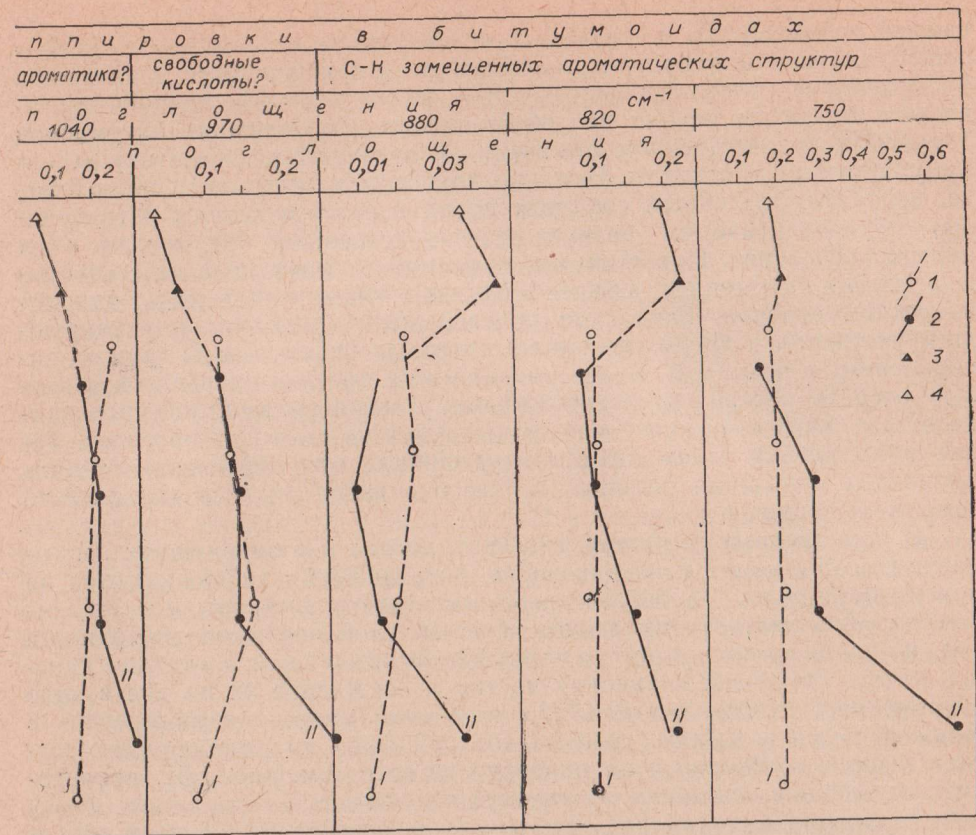
Рис. 2. Изменение соотношения химических группировок в битумоидах
1 — битумоиды I группы; 2 — II группы;

ние ХВ в породе (см. рис. 1, а); пониженное, уменьшающееся с глубиной значение $\frac{C_{орг}}{ХВ}$ (см. рис. 1, б); пониженное, снижающееся с глубиной содержание С и Н битумоида в расчете на $C_{орг}$ (см. рис. 1, в, г); переменное, возрастающее с глубиной отношение С/Н в элементарном составе битумоида (см. рис. 1, д); мало изменчивое, слегка возрастающее с глубиной содержание гетероэлементов (О, N, S) в расчете на $C_{орг}$ (см. рис. 1, е).

В битумоидах II группы наблюдается последовательная потеря углерода и водорода с глубиной и остаточное накопление гетероэлементов; при этом последние составляют почти постоянную долю от $C_{орг}$ пород и, по-видимому, тесно с ним связаны.

Сравнивая изменения в содержании и составе битумоидов I и II групп, можно рассчитать состав веществ, «приобретаемых» битумоидами I группы и «теряемых» битумоидами II группы при погружении отложений на изученную глубину*. При сопоставлении исходного битумо-

* Расчеты проводились путем составления уравнений материального баланса:
 $100\% C_{исх} + H_{исх} + (NS)_{исх} - n\% C_{ост} + H_{ост} + (NSO)_{ост} = (100-n)\% C_{ам} + H_{ам} + (NSO)_{ам}$,
 где $C_{исх}$, $H_{исх}$, $(N+S+O)_{исх}$ — содержание С, Н(N+S+O) в исходном битумоиде;
 $C_{ост}$, $H_{ост}$, $(N+S+O)_{ост}$ — содержание С, Н(N+S+O) в остаточном или (новообразованном) битумоиде; n — содержание $\beta_{ост}$ (новообр.) по сравнению с $\beta_{исх}$, в % $\frac{\beta_{ост}}{\beta_{исх}}$ (100%). Таким же путем можно рассчитать изменения в групповом и углеводородном составе битумоидов.



с глубиной по результатам инфракрасной спектроскопии Е. А. Глебовской.
3 — пемза с нефтью; 4 — пленки нефти в воде.

ида I группы (обр. 13, глуб. 1,0 м, см. рис. 1) с битумом этого же ряда из наиболее глубоко погруженных отложений (обр. 20, глуб. 7,1 м) устанавливается увеличение содержания битумоида на 50% по сравнению с исходным (обр. 13) за счет обогащения его вещества, элементарный состав которого соответствует нефти (С—86,6%; Н—12,4%; S—1,0%); при этом возможна параллельная потеря около 5% CO₂ или H₂O. Инфракрасные спектры битумоидов этой группы свидетельствуют о некотором увеличении с глубиной доли углеводородных соединений, а также замещенных ароматических структур (рис. 2). Вероятно, имеет место «разбавление» исходного битумоида нефтяными углеводородами.

Изменение битумоидов II группы при погружении отложений состоит в потере углеводородов, имеющих следующий элементарный состав: С—83,0%; Н—16,0%, что может соответствовать смеси C₄H₁₀ и C₅H₁₂ в количестве 30% от исходного битумоида. Это установлено при сопоставлении состава и содержания в углеродистом веществе исходного (обр. 14) и остаточного (обр. 19) битумоидов II группы (см. рис. 1).

В инфракрасном спектре остаточного битумоида резко выступают полосы поглощения кислородсодержащих соединений, свойственных эфирам фталиевой кислоты, которыми изобилуют воды фумарол, а также ароматические структуры (см. рис. 2). Возможно, исходный битумоид удален из пород почти полностью, а тот, что мы обнаруживаем, унаследован из содержавшейся в них влаги.

Таким образом, дисперсия в изменении содержания и состава битумоида I и II групп с глубиной возрастает. С одной стороны, накапли-

ваются углеводороды в породах и углеродистом веществе, с другой — отщепляются и эмигрируют газообразные углеводородные соединения. Газообразные углеводороды, теряемые битумоидами II группы, в изученном интервале глубин не обеспечивают пополнения битумоидов I группы в количественном отношении и отличаются по составу от аккумулирующихся веществ. Наличие двух типов битумоидов объясняется, вероятно, различным составом пород в разрезе (глины и гравелиты), обуславливающим разную степень изменения битумоидов и их перераспределение. При этом мы, безусловно, имеем дело не с «чистыми» типами битумоидов, а с преобладанием той или иной разновидности в каждом образце. Глинистые прослойки менее доступны циркулирующим растворам и преимущественно содержат битумоиды II группы, захороненные с осадками. Более проницаемые прослойки гравелитов в первую очередь обогащаются свободными углеводородами, которые приносятся с флюидами снизу или вымываются из смежных прослоев. Такие микрозалежи углеводородов неустойчивы: они представляют лишь временные скопления битумов, постепенно выносимых на поверхность теми же флюидами.

В естественных грифонах, грязевых котлах и в закопашках всплывающие со дна капли и пленки нефти лишь на время задерживаются на поверхности воды. За долгое время активности фумарол мог бы, вероятно, образоваться достаточно толстый слой нефти на поверхности вод, но этого не происходит, а наблюдается прилипание и сорбция капелек нефти суспензий глинистых частиц и осаждение их на дне в виде современного осадка термального поля (или полное их разрушение в окислительных условиях грязевых котлов). Судя по разнообразию состава нефтей, отобранных на поверхности озер (см. рис. 1,5), происходит постепенное изменение их свойств вследствие потери легких фракций, окисления и полимеризации остаточного продукта. В ряду образцов нефтей 2—4—12—11—9—7 наблюдается сопряженное нарастание отношения C/H в элементарном составе битумоидов и увеличение числа углеродных атомов парафиновых молекул (рис. 3). Отношение C/H в элементарном составе нефтей отражает содержание в них замещенных ароматических структур, что подтверждается методом ИКС (рис. 4). Это позволяет предполагать, что укрупнение молекул парафинов и увеличение доли циклических соединений в нефтях при нахождении их близ поверхности происходит согласованно.

Сопоставление состава наименее и наиболее «превращенных» нефтей приводит к заключению, что изменения в составе обусловлены потерей, испарением, 10—15% газообразных углеводородов и углеводородных газов с последующим окислением остаточного продукта. Например, сопоставление образцов 1 и 7 (см. рис. 1) позволяет допустить потери около 10% газообразных продуктов: CH_4 — 93%; H_2S — 6%, NH_3 — 1%. Сравнение других пар нефтей (обр. 2 и 7 или 2 и 3, см. рис. 1) указывает на возможность испарения и более тяжелых углеводородов (C_2H_6 и высшие) в количестве 10—15% от исходной нефти. В паре образцов 2 и 7 одновременно снижаются выход масел и возрастает содержание парафинов, спиртобензольных смол и асфальтенов.

Сравнение углеводородного состава этих образцов показывает, что основные потери приходится на жидкие метано-нафтеновые и моноароматические углеводороды. Вероятно, имеет место сочетание процессов испарения с окислением остаточных продуктов, и в отобранных в разных пунктах образцах мы фиксируем последовательные стадии этих процессов. Прослеживается почти непрерывный переход от поверхностных нефтей к захороненным битумоидам II группы; осложнен-

ный некоторыми вариациями в углеводородном составе. При последующем переходе части остаточных нефтепродуктов в спиртобензольную фракцию или в неэкстрагируемые углеводородистые вещества наблюдаются следующие явления: сопряженное нарастание цикличности нефтей и степени полимеризации парафинов (см. рис. 2); своеобразное замещение в количественном отношении хлороформного битумоида неэкстрагируемым углеводородистым веществом, нарастающее от поверхностных гравелитов к более погруженным отложениям (см. рис. 1, а); аномально низким по сравнению с нефтями и другими битумами отношением С/Н (6,47) в элементарном составе исходного битума II группы (обр. 14, рис. 1, д), свидетельствующим, вероятно, о переходе циклических соединений с высоким С/Н в неэкстрагируемую хлороформом фракцию. Этим же, вероятно, объясняется повышенное содержание $C_{орг}$ в образцах с битумоидами II группы: помимо растительной органики оно включает и примесь нефтяного битума в карбонидной или спиртобензольной фракции. Хлороформные битумоиды, в свою очередь, возможно, включают экстрагируемые компоненты органического вещества.

Термальная и геохимическая обстановка в водоемах фумарольного поля (температура 60—80°С, обилие H_2S в водах и т. д.), а также дисперсно-рассеянное состояние нефтей (в виде мелких капель и пленок) определяют энергичное и достаточно глубокое превращение нефтей на поверхности. Конечные остаточные продукты этих превращений в какой-то мере можно сопоставить со смесью твердых битумов различных классов, по классификации В. А. Успенского (1964). Предполагаемые условия превращения парафиновых битумов в элатериты, асфальтовых — в кериты и окскериты сравнимы с обстановкой, свойственной водоемам фумарольного поля, а дисперсная форма нахождения углеводородов определяет интенсивность химического превращения нефтей. Если в залежах битумы контактируют с внешней средой лишь с поверхности, то в случае дисперсного их рассеяния почти вся масса нефти представляет этот поверхностный слой.

Накопление твердых битумов может также происходить путем отсева асфальтосмолистых компонентов в процессе миграции углеводородов: содержание асфальтенов в миграционных битумоидах I группы снижается вверх по разрезу. Сорбцией асфальтосмолистых компонентов, возможно, и объясняется увеличение содержания $C_{орг}$ с глубиной (см. рис. 1, а) — метаморфизм ОВ при T° до 100—120°С или более привел бы только к уменьшению, его массы при погружении отложений. К сожалению, выделить и подробно изучить карбонидную фракцию пород пока что не удалось из-за методических осложнений — высокого содержания сульфидов в образцах, создающего высокую зольность.

Для более полного представления о преобразовании и взаимодействии разных групп углеводородистых соединений необходимо было бы знать состав

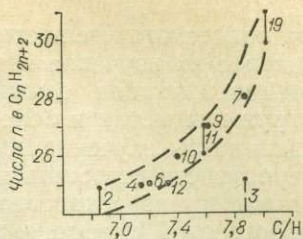


Рис. 3. Зависимость между отношением С/Н в элементарном составе узонских нефтей и длиной цепи парафиновых молекул (число n в $C_n H_{2n+2}$) по данным рентгеноструктурного анализа.

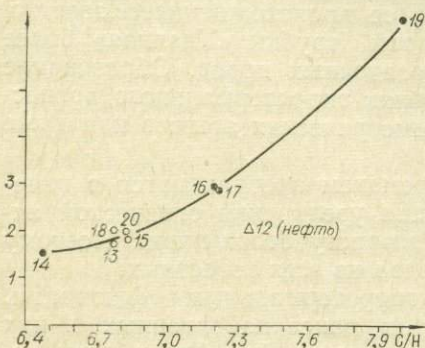


Рис. 4. Связь между отношением С/Н в элементарном составе битумов и содержанием в них замещенных ароматических структур (поглощение 750 см^{-1} , по данным ИКС).

органического вещества вод и углеводов в газах. Предварительное их изучение показывает, что в водах в избытке присутствуют соединения типа сложных эфиров фталиевой кислоты, а в газах обнаружены метан и более тяжелые углеводороды. Особый интерес представляло бы изучение пород и флюидов на больших глубинах, где выше вероятность встретить исходные соединения, еще не вступившие в контакт с приповерхностной средой. Именно эти соединения, выносимые парогазовой смесью, и пополняют, очевидно, запасы битумов в поверхностных отложениях, поддерживают активность нефтепроявлений, компенсируя весьма значительные потери легких углеводородов с поверхности (Бескровный, Набоко и др., 1971).

Таким образом, геохимические исследования указывают на достаточно сложную связь между нефтью и битумоидами вмещающих пород. Вблизи поверхности при температурах 40—95°С происходит сорбирование нефти вмещающими породами, особенно теми из них, которые имеют глинистый состав. Здесь же происходит окисление нефти, в результате которого в породах накапливаются неэкстрагируемые и малоподвижные компоненты, и, таким образом, осадки кратерного озера обогащаются дополнительным органическим углеродом нефтяного происхождения. Однако уже на небольшой глубине, как на забое скв. 10, температура составляет 115°С, а на глубине 150—200 м она, вероятно, достигает 200°С. В таких температурных условиях неизбежна десорбция и вынос из пород перегретой водой и паром летучих компонентов углеродистых соединений и в первую очередь углеводородов. Одновременно существуют благоприятные условия для различных химических реакций с участием водорода, углекислого газа, сероводорода и других активных газов, содержащихся в составе глубинных флюидов. Можно поэтому предполагать, что подымающаяся снизу в фумарольных струях нефть способна заимствовать углеводородные и другие компоненты из вмещающих пород, содержащих уже измененные химическими реакциями неэкстрагируемые и малоподвижные остатки ранее мигрировавшей нефти и растительную органику. Состав исходной нефти также сильно меняется в результате физической дифференциации, происходящей в мигрирующем потоке. Во всяком случае, полевые наблюдения и химические анализы подтверждают разнообразие в составе нефти, накапливающейся у поверхности термальных полей.

Изложенный материал вместе с данными об уникальной оптической активности нефти ($\alpha D = 24,2^\circ$) мог бы свидетельствовать об участии биогенной органики современных осадков в ее образовании. Но, вероятно, такое участие незначительно, так как, по предварительным данным, нефть не содержит изотопа C^{14} . Оптическая активность не является однозначным показателем биогенного ее происхождения. Известно, например, что битумы из кимберлитовой трубки «Удачная» более активны, чем битумоиды вмещающих осадочных пород. Образование оптических активных соединений в условиях гидротермального процесса могло происходить при участии дисимметрических агентов или даже без них (Бойко, 1971).

Оптически активные вещества со временем превращаются в рацематы. Эмпирически установлена тенденция увеличения оптической активности нефтей в более молодых по возрасту отложениях. Поэтому узонская нефть, вероятно, наиболее молодая из всех известных.

Так как процесс переноса нефти гидротермальными флюидами, сопровождающийся извлечением из пород ранее накопленных в них углеродистых соединений, частичной аккумуляцией нефти вблизи поверхности и окислением ее в малоподвижные соединения, происходит и, вероятно, происходил на фоне современного осадконакопления, можно предполагать многократный перенос, отложение и новую мобилизацию углеродистых компонентов пород (главным образом нефтяных

битумов) и т. д. В результате образуется своеобразная циркуляционная система нефтяных битумов, обязанная главным образом привносу нефти горячими флюидами в захороняющиеся осадки, а также последующему частичному возвращению («регенерации») углеводородов из сорбированного породами в флюидальное состояние.

Можно предполагать, что регенерация захороненных углеводородов играет важную роль и при формировании промышленных залежей нефти и газа. Залежи такого типа возможны в районах, где в прошлые геологические эпохи остатки массовых поверхностных излияний нефти или разрушения залежей были захоронены в толще осадочных пород и погружены в термодинамические условия, достаточные для мобилизации их горячими флюидами. Не исключено также, что часть органической массы некоторых высокобитуминозных отложений типа доманика Русской платформы, содержащих большое количество вулканогенной кремнекислоты (Максимова, 1970), повышенные концентрации V, Ni и других металлов, образовалась из нефти, поступавшей в бассейны доманикского осадконакопления в периоды вулканической активности.

ЛИТЕРАТУРА

Бескровный Н. С., Набоко С. И., Главатских С. Ф. и др. О нефтеносности гидротермальных систем, связанных с вулканизмом.— «Геология и геофизика», 1971, № 2, с. 3—13.

Бойко Г. Е. Оптическая активность и генезис нефти.— В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их промышленных залежей. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 379—386.

Максимова С. В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М., «Наука», 1970, 81 с.

Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. и др. Основы генетической классификации битумов.— «Тр. Всесоюз. нефт. научн.-исслед. геолого-разв. института», Л., «Недра», 1964, вып. 230, 267 с.

В. Н. ФЛОРОВСКАЯ,
Ю. И. ПИКОВСКИЙ, Т. А. ТЕПЛИЦКАЯ
(Московский государственный университет)

К ГЕОХИМИИ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

Среди проблем, связанных с гидротермальным минералообразованием, одной из важных является изучение роли в этом процессе углеродистых (или органических, как их привыкли называть) веществ. В истекшем десятилетии появилось довольно много работ, в которых указывается на связь различных углеродистых веществ с гидротермальными жилами. Систематическое изучение геохимии углеродистых веществ в продуктах различных процессов минералогенеза (магматического, пегматитового, гидротермального и др.) показало, что к продуктам гидротермального процесса приурочено наибольшее количество разнообразных углеродистых веществ, причем различные типы углеродистых минералов встречаются в определенных парагенетических ассоциациях с другими минералами. Поведение углеродистых веществ в гидротермальных образованиях разного типа, несмотря на некоторые местные особенности, подчиняется общей закономерности: раньше всего выделяются антраксолиты, потом кериты, затем уже — в низкотемпературную стадию — асфальтиты, асфальты и вещества, близкие по составу к нефти. Такая последовательность в ходе одного процесса нигде не имеет исключений и связана, по-видимому, только с общей спецификой физи-

ко-химических условий минералообразования в гидротермальном процессе.

Вполне очевидно, насколько важно оценить роль углеродистых соединений в переносе и отложении различных ценных веществ в гидротермальных растворах и их влияние на свойства самих растворов. Очевидно также, что решение этой задачи может быть достигнуто прежде всего путем тщательного изучения геохимии углеродистого вещества в современных гидротермах как модели минералообразующих систем.

Сведений об изучении органических веществ в термальных водах в литературе пока немного, причем органические вещества обычно рассматриваются как результат заноса органики из вмещающих пород или с поверхности вадозными водами. При таком подходе, конечно, не может быть и речи о рассмотрении углеродистых веществ в качестве неотъемлемой части гидротермального раствора. Наши исследования показывают, что дело далеко не всегда обстоит так просто.

С помощью люминесцентно-битуминологических методов мы исследовали термальные воды, вмещающие породы в районах четвертичного вулканизма Армении. Были изучены месторождения с различными геологическими условиями: Джермук, Арарат, Анкаван. Замечено, что общее количество органических веществ в водах никак не связано с насыщением органическим веществом вмещающих пород. Так, максимальное количество растворимых в хлороформе углеродистых веществ отмечалось на месторождении, воды которого циркулируют в изверженных и метаморфических породах (Анкаван), а минимальные — на месторождении, где воды циркулируют в осадочных породах (Арарат). Создалось впечатление, что некоторые органические компоненты не выносятся водами из пород, а связаны с очагами формирования термальных вод.

Предварительно изучение суммарного состава углеродистого вещества в термальных водах Паужетского и Паратунского месторождений Камчатки позволило установить в них наличие углеродистых веществ как углеводородного характера, так и органических кислот и кислых смол от 10^{-6} до $10^{-3}\%$ на вес воды. Количественно углеродистых веществ в водах Паужетского месторождения на два порядка больше, чем в водах Паратунки. При этом на самом Паужетском месторождении в пароконденсатах содержалось органического вещества на порядок больше, чем в высокотемпературных водах. Можно полагать, что эти различия связаны с особенностями формирования термальных вод на месторождениях, а именно с долей глубинного флюида, участвующего в формировании этих вод. На Паужетке роль этого флюида сказывается гораздо сильнее, чем на Паратунке. Возможно, что какие-то соединения углерода выносятся глубинным флюидом вместе с другими элементами.

При изучении углеродистых веществ в современных гидротермах особое значение приобретает диагностика тонких и в то же время существенных различий в составе углеродистых веществ. Определение общего содержания органического вещества или даже его грунтовых компонентов не всегда может дать информацию для однозначной интерпретации. Всегда надо иметь в виду, что воды отбираются нами, как правило, на поверхности или вблизи ее, где огромно влияние современной биосферы на состав органического вещества.

Очень важно разработать методы изучения в термальных водах индивидуальных углеродистых соединений различных классов (углеводороды, гетероциклы, элементоорганические комплексы). Углеродистое вещество гидротермальных растворов, как и углеродистое вещество горных пород, представляет собой сложную многокомпонентную смесь и находится там в крайне небольших количествах (10^{-3} — 10^{-6} г/л и менее). Поэтому было необходимо разработать такие методы исследо-

вания многокомпонентных органических смесей, которые позволили бы быстро и без большой предварительной обработки вещества провести анализ таких малых количеств сложных природных органических смесей с идентификацией индивидуальных соединений. При этом было важно, чтобы во время аналитического определения органическое вещество не изменялось. Всем этим требованиям не удовлетворяют обычно применяемые в геохимии методы молекулярной масс-спектрометрии, газожидкостной хроматографии, а также спектральный анализ, основанный на применении инфракрасных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния. Исследование на таком уровне может быть достигнуто только люминесцентно-спектральным анализом сложных смесей (мягкий метод воздействия, чувствительный и экспрессный метод регистрации). Спектры люминесценции сложных органических соединений в обычных условиях и при комнатных температурах состоят из широких полос и часто бывают мало пригодны для анализа сложных смесей.

Новые возможности развития молекулярного спектрального анализа, и в частности люминесцентно-спектрального, появились благодаря открытию в 1952 г. проф. Э. В. Шпольским с сотрудниками эффекта тонкой квазилинейчатой структуры электронных спектров многоатомных молекул.

Ряд многоатомных молекул, растворенных в специально подобранных растворителях (чаще всего из класса Н-парфиринов) и замороженных при температуре кипения азота (-136°), при возбуждении близким ультрафиолетом дает вместо нескольких размытых полос (1000 см^{-1} и более) большое количество узких линий ($1-5 \text{ см}^{-1}$), строго характерных только для данной молекулы.

На основе открытого эффекта мы разработали высокочувствительные и относительно экспрессные методы обнаружения и идентификации индивидуальных органических соединений в многокомпонентных смесях по квазилинейчатым спектрам флуоресценции в видимой и ультрафиолетовой области и спектрам фосфоресценции, в частности, таких ароматических углеводородов, как нафталин, фенаитрен, антрацен, пирен, 3,4-бензпирен, перилен, 1,12-бензперилен, коронен. Предложенные методы основаны на работе с очень малыми количествами исходной многокомпонентной смеси, при концентрации последней в растворе $10^{-3}-10^{-6}$ г/мл.

Разработанные нами методы количественного анализа по квазилинейчатым спектрам флуоресценции показали, что относительная чувствительность при анализе сложных смесей составляет $10^{-5}\%$ индивидуального углеводорода на углеродистое вещество, что превышает чувствительность определений по инфракрасным спектрам на пять порядков.

Полициклические ароматические углеводороды, которые мы сейчас умеем идентифицировать с помощью эффекта Шпольского, могут быть индикаторами условий гидротермального процесса. Как показали наши исследования, максимальное содержание многоядерных аренов приурочено к породам, измененным воздействием гидротермальных растворов, а среди минеральных гидротермальных ассоциаций — к наиболее низкотемпературным ассоциациям минералов. Неизменные породы или совсем не содержат полициклических ароматических углеводородов, или содержат их в виде следов.

В современных гидротермах полициклические углеводороды обнаруживаются далеко не всегда, что указывает на необходимость особых условий для их проявления. На Паужетке в воде из эксплуатационной скважины обнаружен целый набор полициклических ароматических углеводородов. На Паратунке их присутствие удалось обнаружить только в одном случае, да и то они были предствлены 3,4-бензпиреном, являющимся, как известно, сильным канцерогеном. Природу этих угле-

водородов предстоит выяснить. А вот в образцах (в воде) Горячего Пляжа, которые нам прислал В. М. Дуничев, мы не обнаружили полициклической ароматики, зато очень много этих веществ содержалось в породах. Надо отметить, что некоторые специфические ароматические углеводороды одновременно являются и спутником нефтеносных отложений.

Нами разрабатываются методы диагностики других важных индивидуальных органических соединений: некоторых металлокомплексов, биохимически активных веществ и т. д. Изучение геохимии индивидуальных углеродистых веществ, несомненно, раскроет новые стороны рудообразующих гидротермальных растворов.

Изучение углеродистых соединений таких растворов имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение. Контроль за содержанием канцерогенных углеводородов в водах, использование ценных биохимически активных веществ в курортологии и сельском хозяйстве, извлечение ценных компонентов из воды, где они присутствуют в виде элементоорганических соединений, и т. д.— все это связано с комплексным использованием термальных вод, которые в областях активного вулканизма представляют благодаря специфике условий формирования особую ценность.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТЯХ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

О. Г. БОРИСОВ, В. Н. БОРИСОВА
(ДВГИ ДВНЦ АН СССР)

ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ОБЛАСТЕЙ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ

В последние годы появились работы (Гаррелс, 1960; Гаррелс, Крайст, 1968; Ермолаев, 1966; и др.), к сожалению, пока еще весьма немногочисленные, в которых доказывается возможность, а также приводятся конкретные примеры использования минеральных ассоциаций, находящихся в условиях земной поверхности, для получения термодинамических данных. Последние могут пополнить материал, полученный исключительно экспериментальным путем.

Нужно отметить, что при низких температурах энергии активации, необходимые для превращения, например, силикатных структур, высоки, и поэтому экспериментальная работа почти невозможна. В то же время они могут быть проверены данными по природным минералогическим ассоциациям.

В своих представлениях относительно возможности применения геологических показателей для расчета термодинамических параметров реакций и минералов авторы исходят из гипотезы о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в определенных термодинамических условиях земной коры и, в частности, зоны гипергенеза, включая и воды Мирового океана. Кроме того, они предполагают, что химический состав минералов может быть выражен кристаллохимической формулой, описывающей состав и строение данного минерала или большой группы, к которой относится данный минерал при соответствующих значениях параметров. Отсюда минералы, описываемые одной и той же нормативной формулой, имеют примерно одинаковые изобарные потенциалы независимо от способа образования минерала.

Наибольший интерес с точки зрения состава газогидротерм и ассоциирующих с ними минералов представляют активные зоны проявления газогидротермальной деятельности в областях развития современного и молодого вулканизма, которые можно рассматривать как участки проявления своеобразной формы магматизма в условиях гипергенеза, иными словами, как часть огромной области земной поверхности, в которой протекают гипергенные процессы. Если это действительно так, то к ним применимы и все общие закономерности, свойственные гипергенным условиям.

1. Состояния почти-равновесия, а соответственно и сдвиг равновесия достигаются на протяжении длительного отрезка времени, т. е. вулканические газогидротермальные системы продолжительное время находятся в мало изменяющихся условиях.

2. Состав образующихся минералов должен отвечать термодинамическим условиям существования природных газогидротермальных систем, которые хотя и медленно, но изменяются во времени.

Для оценки выдвинутого предположения в табл. 1 дан вероятностно-статистический анализ среднего состава современных газогидротерм (горячие источники, сольфатарные и фумарольные поля Камчатки, Курильских островов и Японии). Термодинамические (активные) концентрации основных минералообразующих ионов в широком интервале значений рН, кроме ультракислых терм, относительно постоянны. Значительные колебания в активной концентрации отмечаются лишь для ионов водорода. В то же время для иона водорода характерны определенные диапазоны изменения концентрации, которые в грубом приближении соответствуют полям проявления газогидротерм различной степени активности (фумарольным, сольфатарным, горячим источникам). Приведенные средние значения активных концентраций ионов были использованы для расчетов в широком интервале рН терм. Исключение составляют ионы алюминия и трехвалентного железа, для которых при значении рН=3,7 активная концентрация определялась расчетным путем по их гидроокислам с учетом ионной силы природных терм.

Для гидротермальных систем характерно и относительное постоянство ассоциаций минералов: опал-каолинит, опал-каолинит-монтмориллонит, каолинит-монтмориллонит, опал-каолинит-алунит и др., находящиеся в условиях относительного равновесия с термами и силикатными минералами вмещающих пород.

Отмеченные природные закономерности подтвердили предположение об относительном равновесии природных терм, что позволило использовать фактический геологический материал по химизму и минералогическому составу участков проявления газогидротерм современных вулканических областей для энергетической оценки предполагаемых реакций в природных условиях и рассчитать изобарные потенциалы, т.е. величину свободной энергии реакций и соответственно некоторых рассматриваемых минералов.

В большинстве случаев процессы современного газогидротермального минералообразования в условиях поверхности протекают при атмосферном давлении и невысокой температуре (100°С). Это позволяет использовать для термодинамических расчетов реакций табулированные стандартные значения изобарного потенциала образования минералов.

В тех случаях, когда отсутствуют данные по интересующим нас минералам, они могут быть рассчитаны по природным минеральным ассоциациям, при этом допускается, что исследуемая природная система находится в состоянии динамического равновесия. Последнее выражается в том, что процесс привноса и выноса элементов с газогидротермами компенсируется процессом новообразования минералов. Условие вполне соблюдается там, где отмечается длительный и мало изменяющийся во времени приток газогидротерм, взаимодействующих с вмещающими породами (кратерные озера, грязевые котлы, сольфатарные воронки и др.).

На основании сказанного выше при расчетах в термодинамическом уравнении вида

$$K_c = [C]^c [D]^d : [A]^a [B]^b$$

равновесные активности [С], [D], [A] и [B], определяющие константу равновесия (K_c) реакции, были заменены фактическими термодинамическими концентрациями соответствующих ионов газогидротерм, определенными по реальным мольным концентрациям, ионной силе раствора и ряду других параметров. Это позволило по конкретным и усредненным данным химического состава газогидротерм, предположительно находящихся в равновесии с определенной минералогической ассоциацией, рассчитать приближенные значения константы равновесия реакций, найти приближенное значение свободной энергии возможных ги-

Таблица 1

Средняя активность, концентрация, минерализация и статистика основных минералообразующих ионов газогидротерм областей развития современного и молодого вулканизма

Ионы	Интервал значений pH и статистики							
	pH-0,23—0,79				pH-1,07—3,70			
	N_i	$\bar{x} \cdot 10^3$	$S_x \cdot 10^3$	$S_x^-, 0,95 \cdot 10^3$	N_i	$\bar{x} \cdot 10^3$	$S_x \cdot 10^3$	$S_x^-, 0,95 \cdot 10^3$
K ⁺	3	0,543	0,147	0,468	47	0,594	0,126	0,248
Na ⁺	3	3,220	1,760	5,610	47	4,530	0,733	0,144
Ca ²⁺	2	0,325	0,272	1,168	44	1,265	0,131	0,257
Mg ²⁺	2	0,199	0,201	0,864	44	0,826	0,093	0,182
Fe ²⁺	2	0,081	0,103	0,441	34	0,330	0,035	0,068
Fe ³⁺					23	0,115	0,027	0,055
Al ³⁺					37	0,342	0,056	0,108
F ⁻	4	13,760	3,921	10,901	30	0,251	0,099	0,201
Cl ⁻	4	138,625	72,900	202,600	48	13,700	1,710	3,350
SO ₄ ²⁻	3	0,970	0,672	2,140	49	3,270	0,415	0,814
HSO ₄ ⁻	3	47,700	43,500	138,300	32	6,140	0,715	1,402
HCO ₃ ⁻								
H ₂ SiO ₃								
SiO ₂					26	2,180	0,278	0,573
pH	4	0,407	0,157	0,437	50	2,121	0,083	0,162
Минерализация, г/л	4	31,049	10,767	29,931	49	2,656	0,220	0,436
		pH=5,0—8,6				pH=0,23—8,60		
K ⁺	31	2,687	0,283	0,555	81	1,390	0,150	0,294
Na ⁺	29	40,279	6,673	13,614	79	17,690	3,440	6,740
Ca ²⁺	33	1,256	0,094	0,182	79	1,238	0,089	0,176
Mg ²⁺	33	0,592	0,074	0,144	79	0,714	0,063	0,123
Fe ²⁺	4	0,263	0,242	0,672	40	0,310	0,031	0,062
Fe ³⁺					23	0,115	0,027	0,055
Al ³⁺					37	0,342	0,056	0,108
F ⁻					34	1,840	0,855	1,655
Cl ⁻	29	39,564	9,117	18,601	81	22,600	7,470	14,640
SO ₄ ²⁻	33	1,133	0,068	0,132	85	2,360	0,029	0,058
HSO ₄ ⁻					35	9,70	4,64	9,100
HCO ₃ ⁻	34	4,447	0,492	0,953	34	4,447	0,492	0,953
H ₂ SiO ₃	19	1,837	0,189	0,395	45	2,010	0,186	0,364
SiO ₂	12	1,950	0,101	0,220	12	1,950	0,101	0,220
pH	3,2	6,868	0,154	0,301	86	3,808	0,184	0,360
Минерализация	35	4,291	0,960	1,880	88	4,597	0,989	1,938

Примечание. Статистическая обработка проведена по методу, изложенному в работе Р. Б. Стрелкова (1966).

Изобарные потенциалы и рН образования минералов (в ккал/моль), полученные по средним данным природных газогидротермальных систем в сравнении с данными других авторов

Минерал	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	рН	Уравнение реакции	Уравнение реакции рН образования	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$ (по Карпову и др., 1968)
Гиббсит	543,84	4,37	$2Al^{3+} + 6H_2O = Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 6H^+$	$3pH = 9,66 - \lg [Al^{3+}]$	545,7; 546,96;
Монтмориллонит	1249,0	4,37	$4SiO_2 + 2Al^{3+} + 6OH^- = H_2Al_2Si_4O_{12} + 2H_2O$	$3pH = 9,66 - \lg [Al^{3+}]$	1256,3;
Альбит	884,24	6,87	$0,5H_2Al_2Si_4O_{12} + Na^+ + SiO_2 = NaAlSi_3O_8 + H^+$	$pH = 5,49 - \lg [Na^+]$	884,58; 886,7; 891,5;
К.П.Ш.	890,71	6,87	$0,5H_2Al_2Si_4O_{12} + K^+ + SiO_2 = KAlSi_3O_8 + H^+$	$pH = 4,31 - \lg [K^+]$	891,12; 892,7; 893,8;
Анортит	957,74	6,87	$H_2Al_2Si_4O_{12} + Ca^{2+} = CaAl_2Si_2O_8 + 2H^+ + 2SiO_2$	$2pH = 10,84 - \lg [Ca^{2+}]$	954,3; 957,0; 959,4;
Мусковит	1321,15	6,87	$1,5H_2Al_2Si_4O_{12} + K^+ = KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3SiO_2 + H^+$	$pH = 4,31 - \lg [K^+]$	1328,1; 1327,08; 1328,75;
Парагонит	1314,68	6,87	$1,5H_2Al_2Si_4O_{12} + Na^+ = NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3SiO_2 + H^+$	$pH = 5,49 - \lg [Na^+]$	1326,2;
Маргарит	1388,19	6,87	$2H_2Al_2Si_4O_{12} + Ca^{2+} = CaAl_4Si_2O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 2H^+$	$2pH = 10,84 - \lg [Ca^{2+}]$	1392,5;
Каолинит (галлуазит)	896,4	4,37	$2Al^{3+} + 2SiO_2 + 5H_2O = H_4Al_2Si_2O_9 + 6H$	$3pH = 9,66 - \lg [Al^{3+}]$	901,4; 897,04
Каолинит (галлуазит)	896,4	6,87	$2NaAlSi_3O_8 + 2H^+ + H_2O = H_4Al_2Si_2O_9 + 4SiO_2 + 2Na$	$pH = 5,49 - \lg [Na^+]$	901,4; 897,04
Алунит К	1113,6	2,33	$3Al^{3+} + K^+ + 2SO_4^{2-} + 6OH^- = KAl_3(OH)_6[SO_4]_2$	$2pH = 1,19 - \lg [Al^{3+}]$	1113,6*
Алунит Na	1107,5	2,33	$3Al^{3+} + Na^+ + 2SO_4^{2-} + 6OH^- = NaAl_3(OH)_6[SO_4]_2$	$2pH = 1,19 - \lg [Al^{3+}]$	
Алунит К	1113,6	6,62	$1,5H_4Al_2Si_2O_9 + K^+ + 2SO_4^{2-} + 3H^+ = \text{Алунит} + 3SiO_2 + 1,5H_2O$	$3pH = 2808 + 2 \lg [SO_4^{2-}] + \lg [K^+]$	113,6*
Ярозит К	788,10	1,11	$3Fe^{3+} + K^+ + 2SO_4^{2-} + 6H_2O = KFe_3(OH)_6[SO_4]_2 + 6H^+$	$2pH = -1,72 - \lg [Fe^{3+}]$	
Ярозит Na	782,0	1,11	$3Fe^{3+} + Na^+ + 2SO_4^{2-} + 6H_2O = NaFe_3(OH)_6[SO_4]_2 + 6H^+$	$2pH = -1,72 - \lg [Fe^{3+}]$	

* По Hemley J., 1969.

потетических реакций и по ним вычислить свободную энергию образования ряда минералов.

Относительное постоянство концентрации и активности основных минералообразующих ионов позволило оценить по значению свободной энергии реакций рН минералообразования (табл. 2).

Сопоставление термодинамических данных, полученных на основе анализа активных концентраций природных газогидротерм областей активного и молодого вулканизма, с табулированными данными подтверждает результаты работ, выполненных Гаррелсом, Ермолаевым и другими исследователями для реакций и минералов зоны гипергенеза невулканических областей.

Таким образом, хотя области современной газогидротермальной деятельности в районах современного и молодого вулканизма и отличаются от типичных гипергенных зон земной поверхности, к ним применимы те же основные геохимические закономерности, свойственные гипергенным условиям Земли в целом. Знания этих закономерностей в конкретных геолого-геохимических условиях позволяют по активным концентрациям ионов гидротерм рассчитать возможные реакции минералообразования и соответственно термодинамические параметры минералов.

В заключение отметим, что в качестве контроля при определении свободной энергии реакции минералообразования можно воспользоваться значением произведения растворимости (ПР) для труднорастворимых минералов, какими, по существу, являются основные породообразующие минералы измененных пород типа вторичных кварцитов. Однако к настоящему времени таких данных (для стандартных условий) очень мало. Поэтому в качестве первоочередной задачи, наряду с исследованием природных систем для определения ПР, стоит задача экспериментального исследования ПР ряда породообразующих минералов измененных пород.

ЛИТЕРАТУРА

- Вакин Е. А. Дагские термальные источники на Камчатке.— «Бюл. вулканологической станции», 1966, № 41.
- Воронова Л. Г., Сидоров С. С. Гидротермальная деятельность вулканов хребта Карпинского (о-в Парамушир).— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 41.
- Гаррелс Р. М. Некоторые значения свободной энергии, найденные на основании геологических отношений.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ., 1960.
- Гаррелс Р. М., Крайст И. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
- Ермолаев М. М. Вычисление значений свободных энергий некоторых гипергенных минералов на основе предположения о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в водах Мирового Океана. В кн.: Миграция химических элементов при процессах выветривания. М., «Наука», 1966.
- Карпов Г. А., Долгова Т. В. Фации гидротермальных глин на современном термальном поле Камбального хребта.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968.
- Комкова Л. А. Гидрохимическая зональность фильтрующего потока на примере Налычевского месторождения термальных вод.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.
- Маренина Т. Ю. Вулкан Дзензур.— «Бюл. вулканологических станций», 1957, 126.
- Мияки Я. Основы геохимии. Л., «Недра», 1969.
- Набоко С. И. Вулканические эксгальция и продукты их реакций. М., АН СССР, 1959.
- Набоко С. И., Рябичкина Е. П. О составе некоторых конденсатов сольфатарных газов.— «Бюл. вулканологических станций», 1957, № 26.
- Набоко С. И., Сильниченко В. Г. К вопросу о метаморфизме гидротермальных растворов и вулканогенных пород при их взаимодействии. 1960, вып. 18. (Тр. лабор. вулканологии).
- Набоко С. И., Рябичкина Е. П. Условия адунитизации в вулканических областях на примере вулкана Эбеко (о-в Парамушир).— «Бюл. вулканологических станций», 1962, № 32.

Набоко С. И., Рябичкина Е. П. Условия аргиллитизации в районах щелочных термальных вод вулканических областей.— «Бюл. вулканологических станций», 1962, № 32.

Набоко С. И., Филькова Е. И. Вертикальная зональность в гидротермальных глинах Паужетки.— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 41.

Набоко С. И., Филькова Е. М. Осадки из кислых вулканических вод и химическая дифференциация.— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 42.

Набоко С. И. и др. Геологическое строение и метасоматический эффект областей разгрузки термальных вод месторождения «Горячий пляж».— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.

Серафимова Е. К. Особенности химического состава fumarольных газов Мутновского вулкана.— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 42.

Скрипко К. А. и др. Состояние вулкана Эбеко летом 1965 г.— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 42.

Скрипко К. А. и др. Режим кратерного озера вулкана Эбеко в 1965 г.— «Бюл. вулканологических станций», 1966, № 44.

Стрелков Р. Б. Методы вычисления стандартной ошибки и доверительных интервалов средних арифметических величин с помощью таблиц. Сухуми, Алашара, 1966.

Shomate C. H. e. a. Heat of formation of Alunite. U. S. Bur. Mines Tech. Paper— 688, 1946.

Ramahashay V. C. A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Pot Hill area, Gellowstone Park. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1968, v. 32, p. 439—522.

Hemley I. I. e. a. Some Stability Relations of Alunite.— «Economic geol.», 1969, vol. 64, № 6.

В. Д. ПАМПУРА, В. Н. КОЧЕРГИН

(Институт геохимии СО АН СССР)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Процессы гидротермального минералообразования в природных гидротермальных системах определяются и обусловлены физико-химическими параметрами самих систем, такими же как P — T -условия, геологическое время жизни системы и, наконец, потенциалы переноса энергии и вещества, определяющие процесс тепло-массообмена при взаимодействии гидротерм с породами.

Гидротермальное минералообразование контролируется нестационарными полями температуры и влажности (гидротермальное увлажнение пород), поэтому исследование температурно-влажностных полей, являющихся следствием взаимодействия минералообразующих растворов с породами, раскрывает ряд принципиальных сторон процесса рудообразования.

Одним из современных методов исследования природных гидротермальных систем является физико-математическое моделирование, позволяющее построить и всесторонне рассмотреть теоретические модели процессов тепло- и массообмена в системе «гидротермальный раствор — горные породы».

В общем виде модели процессов нестационарного тепло-массообмена представляют собой систему дифференциальных уравнений, которая для многослойной среды имеет вид:

$$C_{qi} \rho_i \frac{at_i}{\partial \tau} \operatorname{div} (\lambda_i \operatorname{grad} t_i) + \xi_i r_i \frac{C_{mi}}{C_{qi}} \frac{\partial U_i}{\partial \tau};$$
$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = a_{mi} (\nabla^2 U_i + \delta_i \nabla^2 t_i),$$

где $i=1, 2, 3, \dots$ — номера слоев пород

$$\nabla \text{grad} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad \text{— операторы Лапласа. Здесь } C_q \text{ — теплоемкость}$$

(ккал/кг·°С); C_m — изотермическая влагоемкость (кг/кг·°М); ρ — плотность (кг/м³); λ — теплопроводность (ккал/м·час·°С); U — влажность (кг/кг); δ — термоградиентный коэффициент (кг/кг·°С); r — удельная теплота фазовых переходов (ккал/кг); ξ — критерий испарения ($0 \leq \xi \leq 1$); t — температура (°С); τ — время (ч). Дополнительными являются условия поведения t и U на границах рассматриваемой области. Численное решение подобных систем осуществлялось с помощью ЭЦВМ.

Реализуемая модель гидротермальной системы отличается от предложенных ранее введением функциональной связи между температурой и влажностью, тем самым учитываются пространственно-временная связь полей температуры и влажности, характер миграции растворов (диффузия или фильтрация), теплофизические свойства пород и гидротермальных растворов, а также теплоты фазовых переходов и химических реакций.

Количественная реализация модели тепломассообмена гидротермальной системы связана с решением двух основных проблем.

1. Качественное и количественное описание функциональных связей во времени и пространстве между полями температуры, влажности и давления, с одной стороны, и полями концентраций химических элементов — с другой.

2. Установление физически реальных пространственно-временных границ процессов гидротермального минералообразования с позиций тепломассообмена в условиях реальной геологической обстановки (температура, длительность процесса, давление).

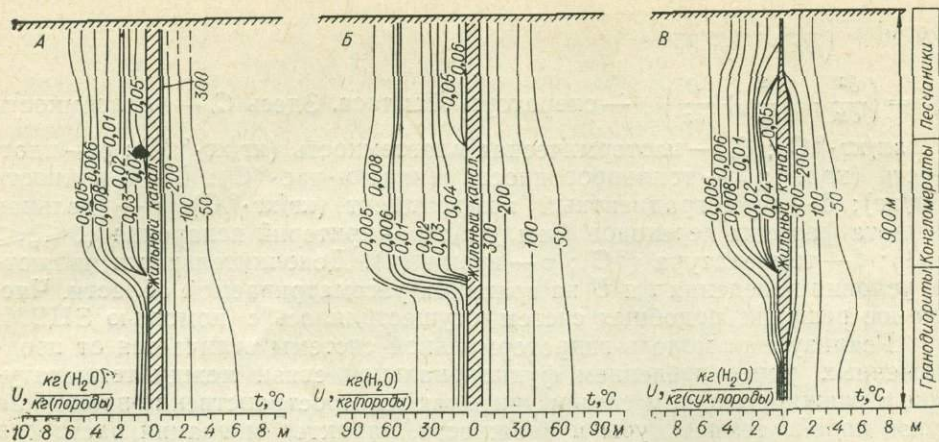
В результате математического моделирования и экспериментальных исследований установлено, что в общем случае условия минералообразования в гидротермальных условиях определяются: а) динамикой температурно-влажностных полей, б) тепловыми эффектами взаимодействия гидротерм с породами, в) кинетикой термовлагопереноса и химических реакций.

В качестве примера моделирования процессов в многослойных толщах пород рассмотрим температурно-влажностные поля упрощенной гидротермальной системы в близповерхностных условиях.

Гидротермальные растворы фильтруются по вертикальному трещинному каналу, пересекающему снизу вверх три толщи пород — гранитоиды, конгломераты и песчаники. Температура гидротермального раствора изменяется по закону $t = t_0 \cdot \exp(-b\tau)$.

Моделирование выполнено для условий первоначальной естественной влажности пород, различных коэффициентов b (10^{-4} — 10^{-6}) и экспериментально определенных величин λ , ρ и C для всех типов пород. Численные результаты моделирования показаны на рисунке для различных сечений времени и разной формы канала.

Анализ модели показывает, что основной характерной особенностью полей t и U является их зональное строение по вертикали. Эта особенность обусловлена различными фильтрационными и теплофизическими свойствами пород, а также динамикой изменения этих свойств во времени от температуры, давления и влажности. Области прогрева и увлажнения имеют размеры до 70—80 м, что определяет размеры зон изменения пород. В начальный момент процесса теплообмена ($\tau = 4 \cdot 10^5$ ч) линейная скорость миграции влаги в зоне максимального прогрева (70—80 м) достигает 0,01—0,02 м/ч. Тем не менее значительная скорость миграции влаги не обеспечивает быстрого выравнивания температуры по разрезу, что создает возможность для термомодиффузионного



Поля температуры (t° , С) и влажности ($U \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$) во вмещающих породах околотрещинного канала.

А — при $U_{\text{нч}} = 0,001$; $U_0 = 0,05$; $\tau = 512$ ч; $t_p = 350^{\circ} \cdot \exp(-10^{-6} \cdot \tau)$. Б — при $U_{\text{нч}} = 0,001$; $U_0 = 0,05$; $\tau = 40\,000$ ч; $t_p = 350^{\circ} \cdot \exp(-10^{-6} \cdot \tau)$. В — для выклинивающегося канала: при $U_{\text{нч}} = 0,001$; $U_0 = 0,05$; $\tau = 512$ ч; $t_p = 350^{\circ} \cdot \exp(-10^{-6} \cdot \tau)$.

транспорта вещества, осуществляющегося в этих условиях в значительных масштабах.

Оптимальным условиям гидротермального увлажнения соответствуют пачки песчаников в верхней части разреза.

На примере природного аналога описанной модели — БалеЙском эпитеpмальном месторождении золота — показано, что вертикальная конфигурация зон гидротермальной околосжильной аргиллизации полностью соответствует конфигурации влажностного поля на модели. Такое соответствие не случайно, а определяется физической сущностью процесса гидротермального метасоматизма, протекающего при участии водных растворов, осуществляющих «гидротермальное промачивание» пород как начальный этап их последующего химического преобразования.

Различие в теплофизических свойствах пород и их проницаемости приводит к тому, что в начальный период времени процессы минералообразования протекают в условиях значительных градиентов температур и скоростей прогрева (от 5—6 до 50—60 град/год). Очевидно, что скорости прогрева, увлажнения и время жизни полей t и U определяют кинетику метасоматического минералообразования. В случае значительных скоростей прогрева (до 60 град/год) и относительно малого времени существования теплового поля химические реакции, не обладающие большими величинами констант скорости, будут протекать с появлением метастабильных фаз и неполным выходом продуктов реакций, а метасоматические процессы завершаются на промежуточных стадиях.

Градиенты температуры обуславливают градиенты влажности, а следовательно, одну из причин миграции вещества. В то же время возникновение капиллярных эффектов значительно сокращает фронт гидротермального увлажнения и обуславливает ограничение размеров зон околотрещинных изменений.

Взаимодействие гидротерм с породами сопровождается различными тепловыми эффектами, роль которых в деформации теплового поля далеко не ясна.

Очевидно, наиболее существенным тепловым источником являются экзотермические реакции. Относительно мощными источниками тепла оказываются реакции низкотемпературного гидролиза силикатов.

Изучение влияния реальных тепловых эффектов реакций (15—20 ккал/моль) на деформацию нормального теплового поля за счет теплообмена пород с гидротермами показало, что такая деформация значительна во времени.

В качестве примера конкретной реакции была использована реакция гидролиза калиевого полевого шпата, экспериментально исследованная Хемли: $1,5\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ = 0,5\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + \text{K}$; $H_{\text{реак}} = -16,0$ ккал/моль H^+ .

Протекание такой экзотермической реакции в зонах наиболее интенсивного увлажнения и прогрева, тепломассообмен которых рассмотрен на примере многослойной модели (см. рис. 1), создает мощный тепловой источник. Расчет показывает, что количество тепла, выделяющегося в процессе гидротермальной переработки 1 м^3 гранитоидов при весовом содержании калиевого полевого шпата в 50% составляет $2 \cdot 10^4$ ккал. При этом в качестве первого приближения предполагалось, что закон распределения теплоты такого внутреннего теплового источника имеет вид $Q_{\text{хим}} = Q_0 \exp V \cdot \tau$, где Q_0 — максимально возможное количество тепла при данном распределении.

С учетом такого приближенного закона тепловыделения была реализована модель тепломассообмена. При этом оказалось, что если, например, процесс тепломассообмена гидротерм с породами завершается в течение $2 \cdot 10^2$ лет без внутренних источников тепла, после чего тепловая аномалия исчезает, то при химической реакции (типа аргиллизационной — гидролиза) с теплотой реакции 16 ккал/моль время существования теплового поля этого же объема возрастает до $2,5 \cdot 10^5$ лет. При этом в зоне тепломассообмена наблюдается повышение температуры от 300 до 500°C .

По истечении 200—400 лет теплообмен в рассматриваемой системе гидротермальный раствор — породы с внутренними источниками тепла принимает стационарный характер. Переход нестационарного процесса в стационарный обусловлен выравниванием тепловых потоков в химически активной зоне за счет экзотермических реакций.

Таким образом, тепловой эффект экзотермических реакций проявляется в стремлении процесса теплообмена гидротермальной системы к стационарному состоянию.

Ю. П. ТРУХИН

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ МЕТАСОМАТОЗЕ ПОРОД БОЛЬШЕ-БАННОГО ГЕОТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ *

Накопленный обширный материал по метасоматическим процессам позволил выделить два основных типа метасоматоза: инфильтрационный и диффузионный (Коржинский, 1967). В первом случае метасоматоз протекает на фоне миграции вещества фильтрующимся растворителем, во втором — определяющим механизмом переноса является диффузия. Д. С. Коржинский указывает также на существование промежуточного инфильтрационно-диффузионного метасоматоза. Отсюда представляется интересным на примере действующего гидротермального месторождения рассмотреть механизм перераспределения вещества при метасоматозе в системе порода — фильтрующий раствор и установить тип метасоматоза.

* См. статью Ю. П. Трухина и В. В. Петровой в настоящем сборнике.

Пористость и проницаемость пород Больше-Банного месторождения

№ п/п	Образец	Глубина отбора, м	$K_{п \cdot 10^{-4}}$ Дарси	Пористость насыщения, %	Порода
1	ГК-3	88	7,6	—	Туф андезита
2*	К-38	90	1,4	3,6	Андезит
3*	К-40	108	3,0	18,4	
4*	К-35	126	0,8	—	»
5*	К-37	136	1,2	—	Липарит
6	К-4-2 ¹	141	3,1	—	Андезит
7	К-4-2 ²	141	2,3	—	»
8*	К-24	158	40,0	4,4	»
9	К-9-3	172	1,08	—	Базальт
10*	К-29	187	0,1	11,5	Андезит
11*	К-40	190	1,8	18,6	Спекшийся туф липарита
12*	К-41	190	0,5	2,24	Андезит
13	К-13-5	220	7,0	—	Туф андезита
14*	К-7	238	17,0	12,7	Спекшийся туф липарита
15*	К-44	240	8,0	9,5	Андезит
16*	К-40	290	10,0	—	Спекшийся туф липарита
17*	К-41	290	0,4	11,6	Туф андезита
18	К-9-8	307	2,8	—	Андезит
19	К-9-7	315	0,72	—	
20*	ГК-2	338	10,0	—	Туф липарита из тектонической зоны
21*	К-40	368	0,9	6,3	Туф липарита
22*	К-29	385	37,0	—	Андезит
23	К-9-10	427	0,44	—	»
24*	К-41	510	0,10	11,6	Туф липарита
25*	К-14	516	0,10	11,6	» »

Примечание. Звездочкой помечены определения пористости и проницаемости по данным В. Я. Коваленко и др., КТГУ. Остальные данные — по экспериментам Г. Ковалева и Ю. Слезина (Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР).

Больше-Банное месторождение гидротерм сформировано круто восходящим (под углом 75° к горизонту) гидротермальным потоком, пространственное положение которого контролируется зоной разлома, представляющей собой область пониженных гидравлических сопротивлений.

Восходящий гидротермальное течение поставляет к поверхности сульфатно-хлоридно-натриевые термальные растворы $M_{1,3} = \frac{SO_4 66C119HCO_3 14CO_3 I}{Na 79Ca 19K 2}$ рН7 — 8,4 с максимальной температурой, достигающей 170° С. Взаимодействие термальных растворов с породами эффузивно-пирокластической толщи, слагающей месторождение, сопровождается интенсивным минеральным и химическим преобразованием последних.

Породы толщи, сквозь которые фильтруется восходящий гидротермальное течение, характеризуются низкими значениями коэффициентов проницаемости ($K_{п} = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ Дарси, табл. 1).

Закономерностям фильтрации жидкостей сквозь пористые среды посвящено большое число работ (Шейдеггер, 1960; Требин, 1959; и др.). Экспериментально доказано, что существуют два режима течения —

ламинарное и турбулентное, характеризующиеся в общем виде следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} h &= kv; \\ h &= kv^n, \end{aligned} \quad (1)$$

где k — коэффициент гидравлического сопротивления; v — скорость течения; h — потерянный напор, т. е. для ламинарного движения потерянный напор пропорционален первой степени скорости. При турбулентном движении потерянный напор пропорционален скорости в n -й степени, где $n > 1$.

Скорость, при которой ламинарный поток переходит в турбулентный, называется критической скоростью ($v_{кр}$). В трубной гидравлике $v_{кр}$ определяется из уравнения

$$v_{кр} = \frac{Re_{кр}}{d} \frac{\mu}{\rho} = \frac{Re_{кр}}{d} v, \quad (2)$$

где v — кинематическая вязкость; d — диаметр проводящего канала; $Re_{кр}$ — безразмерная величина, число Рейнольдса, при течении жидкости в трубах крупного сечения обычно принимается равной 2300).

При течении жидкости в пористых средах для определения можно использовать уравнение Миллионщикова, находящееся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (Требин, 1959):

$$Re = \frac{\rho v_{\phi} \sqrt{K_{п}}}{\mu m \sqrt{m}}, \quad (3)$$

где v_{ϕ} — скорость фильтрации; $K_{п}$ — коэффициент проницаемости; m — пористость; ρ — плотность; μ — вязкость.

Критическое число параметра Re , при котором ламинарное течение переходит в турбулентное, для различных пористых сред находится, по Миллионщикову, в пределах значений, превышающих $Re = 0,022$ — $0,29$. Входящие в уравнение (3) величины в гидротермальном потоке Больше-Банного месторождения имеют следующие значения: $v_{\phi} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ см/с; $\rho = 0,89$ г/см³; $K_{п} = 3,81 \cdot 10^{-3}$ Дарси; $\mu = 0,139$ спз; $m = 9,0\%$. Отсюда $Re = 8,1 \cdot 10^{-5}$.

Следовательно, в пределах рассматриваемого месторождения движение термальных вод имеет ламинарный режим.

Горная порода независимо от генезиса представляет собой полидисперсную капиллярно-пористую среду, характеризующуюся крайне выраженной дифференциацией подводящих пор и трещин. При этом скорости вязкого течения жидкости в проводящих каналах различных сечений дифференцированы в функции их радиусов. Допуская, что пористость пород обусловлена наличием цилиндрических каналов, исходя из известных значений гидравлического градиента и вязкости фильтрующихся гидротерм и учитывая, что течение имеет ламинарный режим, средние скорости вязкого течения растворов (v) определены из уравнения Пуазейля

$$v = \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta h}. \quad (4)$$

Исходные данные и результаты расчета приведены в табл. 2.

При существующих в восходящем гидротермальном потоке Больше-Банного месторождения гидравлических градиентах и вязкости фильтрующихся термальных растворов их движение осуществляется практически полностью в проводящих каналах с радиусом $r \gg n \cdot 10^{-3}$ см (табл. 2).

Таблица 2

Скорость (v) движения термальных растворов в проводящих каналах различных сечений в породах Больше-Банного месторождения (при $\mu=0,174$ спз)

Радиус, см	$\frac{\Delta p}{\Delta h}=0,46$ г/см ³	$\frac{\Delta p}{\Delta h}=1,6$ г/см ³
10^{-1}	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
10^{-4}	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
10^{-5}	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$11,10 \cdot 10^{-10}$

В проводящих каналах с $r \leq n \cdot 10^{-4}$ см скорости вязкого течения гидротерм весьма малы ($v = n \cdot 10^{-9} - n \cdot 10^{-8}$ см/с) и близки к $v = n$, см (1000 лет). При этом порядке скоростей переносом растворенного вещества, обеспечиваемым вязким течением растворителя (например, для хлора $g_{Cl^-} = 10^{-11}$ мг/см²·с, можно пренебречь, поскольку в этих условиях диффузионный перенос растворенного вещества гидротерм существенно выше.

Действительно, при существующих значениях градиента концентраций Cl по нормали к граничной зоне* восходящего гидротермального потока с холодными подземными

водами ($\frac{\Delta Cl^-}{\Delta l} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ мг/см⁴) коэффициенте диффузии хлора в горных породах с пористостью $m=9\%$ при $t=40^\circ C$ ($D_{Cl^-} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ см²/с) плотность диффузионного потока составляет $q_{Cl^-} = 2,6 \cdot 10^{-9}$ мг/см²·с.

По данным эксперимента Г. А. Карпова, в скважинах Больше-Банного месторождения при замещении лабрадора адуляром диффузионный перенос K^+ вдоль трещин спайности сечением $d = n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4}$ см

$$g_{K^+} = n \cdot 10^{-7} \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с.}$$

Интересны в этом смысле и данные Йодера (Йодер, 1957), из которых следует, что в глубинных зонах земной коры, где скорости вязкого течения растворов достигают $v = n \cdot 10^{-9}$ см/с, господствующим механизмом переноса является диффузия.

Все это позволяет рассматривать растворы, заключенные в проводящих каналах с радиусом $r \leq n \cdot 10^{-4}$ см, при указанных в табл. 2 гидравлических градиентах как практически неподвижные, застойные поровые растворы.

Анализы фильтрующегося раствора (т. е. поступающего в скважины, пробуренные на месторождении) и застойного порового раствора, отжатого из образцов пород, показали существенное различие в их химическом составе (табл. 3).

Следовательно, имеет место «сосуществование» в толще вмещающей гидротермы (и любом ее элементарном объеме) различных в динамическом отношении и по химическому составу застойных поровых растворов (в проводящих каналах радиусом $r \leq n \cdot 10^{-4}$ см) и фильтрующихся растворов (в проводящих каналах $r \geq n \cdot 10^{-3}$ см).

В табл. 4 приведены данные по дифференцированной пористости, т. е. показано процентное содержание объемов пор и трещин различных сечений по отношению к значению пористости насыщения образцов пород, слагающих месторождение. В среднем около 80% порового пространства обусловлено наличием пор и микротрещин диаметром $d = 2,0 \cdot 10^{-4}$ см.

Следовательно, около 80% заключенного в породе объема гидротермальных растворов остается практически неподвижным и не участ-

* Граничная зона восходящего гидротермального потока характеризуется переходным химическим составом от термальных растворов к слабоминерализованным холодным подземным водам.

Состав фильтрующегося раствора, извлеченного из скважины, и застойного порового раствора (Больше-Банное месторождение)

Компоненты, мг/литр	Устье скв. 31 при самоизливе	Растворы, отжатые из гидротермально-измененного андезита керна скв. 31, глуб. 265 м (данные Г. А. Карпова)
Na ⁺	304,0	234,7
K ⁺	25,0	84,5
Ca ²⁺	34,4	603,9
Mg ²⁺	1,9	—
Cl ⁻	85,2	671,0
SO ₄ ²⁻	631,0	—
HCO ₃ ⁻	153,7	76,1
H ₂ SiO ₃	200,0	—

Примечание. Аналитики: Е. А. Чегледова — проба 1 (Институт вулканологии), Т. М. Суцеская — проба 2 (ГеоХИ).

вует в фильтрации. Фильтрация гидротерм сквозь породы при существующих в гидротермальном потоке, формирующем Больше-Банное месторождение, значениях $\frac{\Delta p}{\Delta h}$ и μ обеспечивается их вязким течением в проводящих каналах с $r = n \cdot 10^{-3}$ см и более.

Сосуществование в любом элементарном объеме породы (и толщ в целом) различных по химическому составу застойного и фильтрующегося с различными скоростями растворов дает возможность в общем виде представить механизм массообмена в системе порода — гидротермальный раствор.

Известно, что процессы химического взаимодействия твердая — жидкая фазы осуществляются на границе раздела фаз. В связи с этим представляется интересным оценить значения удельной внутренней поверхности (S_2) породы, находящейся в соприкосновении с заключенным в ней термальным раствором. Весьма приближенно удельная внутренняя поверхность может быть определена из уравнения Вике (Санина, Залесский, 1964):

$$S_2 = \frac{2,5m}{r}, \quad (5)$$

где m — пористость, r — значение среднего действующего радиуса, определяемого из уравнения

$$r = 0,003 \cdot \sqrt{\frac{K_n}{m}}, \quad (6)$$

здесь K_n — коэффициент проницаемости пород.

Вычисленное с использованием уравнений (5) и (6) приближенное значение удельной внутренней поверхности колеблется в пределах 0,45—14,5 м²/см³.

Интересно показать соотношение внутренних поверхностей пород, находящихся в контакте с застойным и фильтрующимся растворами. Для цилиндрических каналов с равными объемами (V), но различными сечениями отношение внутренних поверхностей (S_1 и S_2) обратно пропорционально отношению их радиусов (r_1 и r_2):

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{r_2}{r_1} \quad \text{при } V_1 = V_2 \quad (7)$$

Равенство (7) позволяет получить величины отношений суммарной внутренней поверхности (S) каналов с $r = n \cdot 10^{-4}$ см к внутренним поверхностям (S_n) проводящих каналов с радиусами $r_1 = 5,0 \cdot 10^{-1}$ см; $r_2 = 4,0 \cdot 10^{-1}$ см; $r_3 = 3,0 \cdot 10^{-1}$ см; $r_4 = 2,0 \cdot 10^{-1}$ см; $r_5 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ см; $r_6 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ см; $r_7 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ см при поставленном выше условии. Значения соотношений $\frac{S}{S_n} = \frac{r_n}{r}$ даны в табл. 5.

Принимая суммарную внутреннюю поверхность проводящих каналов с $r = n \cdot 10^{-4}$ см и $S = 1$, исходя из полученных соотношений $\frac{S}{S_n} = \frac{r_n}{r}$,

Таблица 4

Объем поровых каналов различных диаметров, %				
Пористость по методу насыщения	Проницаемость ($n \cdot 10^{-4}$ Дарси)	Дифференцированная пористость, % от общей пористости породы		
		10^{-1} см	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$ см	меньше $2,0 \cdot 10^{-4}$ см
<i>Измененный андезит</i>				
6,0	0,30	3	15	82
6,99	3,10	5	16	79
6,80	2,30	2	13	85
<i>Измененный базальт</i>				
10,16	1,08	1	16	83
<i>Измененный андезит</i>				
10,63	7,00	4	20	76
9,70	2,80	4	18	78
8,33	0,44	6	11	82
11,60	0,10	3	19	78

пористости образцов пород показало, что

с учетом дифференцированной пористости (см. табл. 4) сумма внутренних поверхностей $S_1 + S_2, \dots, + S_7$ существенно меньше 11,2% поверхности S и не превышает 3% внутренней поверхности совокупного порового пространства, представленного проводящими каналами с $r = n \cdot 10^{-4}$ см и менее.

Учитывая, что при существующем на Больше-Банном месторождении режиме фильтрации в проводящих каналах с $r = n \cdot 10^{-4}$ см и менее движения термальных растворов практически не происходит, а также то, что S всегда меньше S_{Σ} , можно сделать заключение, что более 97% удельной внутренней поверхности пород граничит с застойным поровым раствором, не участвующим в фильтрации.

Отсюда, принимая во внимание, что при взаимодействии «жидкая — твердая фаза» химические реакции (замещение, растворение) происходят на границе раздела фаз, можно сделать вывод, что метасоматические реакции практически полностью осуществляются при непосредственном взаимодействии пород с заключенными в них застойными поровыми растворами. При этом транспорт вещества в зону реакции и отвод растворимых продуктов реакции осуществляются диффузионным путем. Массообмен в системе «застойный раствор — фильтрующийся раствор», учитывая ламинарный характер течения последнего, также осуществляется диффузионным путем. Действительно, ламинарный поток в проводящих каналах может быть рассмотрен как совокупность элементарных слоев жидкости, движущейся с различными скоростями. При этом скорости движения слоев жидкости дифференцированы в направлении от центра к стенкам про-

нетрудно выразить величину внутренней поверхности проводящих каналов радиусом r_1, r_2, \dots, r_7 в процентах к поверхности S . Результаты вычислений показаны в табл. 5. Из этих данных видно, что сумма внутренних поверхностей проводящих каналов радиусами r_1, r_2, \dots, r_7 , т. е. $S_1 + S_2, \dots, + S_7$ при условии равенства $U = U_1 = U_2, \dots, = U_7$ не превышает 11,2% поверхности S (см. табл. 5), являющейся внутренней поверхностью совокупности каналов с $r = n \cdot 10^{-4}$ см. Однако изучение дифференциальной

$U \neq U_1 \neq U_2 \neq U_3 \dots \neq U_7$.

Таблица 5

Соотношения граничных поверхностей порода — застойный и фильтрующийся растворы в проводящих каналах различных радиусов при $U = U_1 = U_2 \dots = U$

Радиус, см	$\frac{S}{S_n}$	Граничная поверхность в проводящих каналах различных радиусов в процентах к поверхности
0,5	$5 \cdot 10^3$	0,02
0,4	$4 \cdot 10^3$	0,025
0,3	$3 \cdot 10^3$	0,033
0,2	$2 \cdot 10^3$	0,05
0,1	$0,1 \cdot 10^3$	0,1
0,01	$0,1 \cdot 10^2$	1,0
0,001	$0,1 \cdot 10^1$	10,0

Примечание. S — граничная поверхность в капиллярно-щелочных пространствах радиусом менее $1 \cdot 10^{-4}$ см S_n — граничная поверхность раствор — порода в проводящих каналах различных радиусов (от 0,5 до 0,001 см).

водящего канала и распределены по параболическому закону. Максимальная скорость — в центре проводящего канала, в пристенном слое она равна нулю. Именно в пристенном слое вдоль проводящих каналов радиусом $r = n \cdot 10^{-3}$ см и более фильтрующиеся растворы граничат с застойным раствором, заключенным в каналах с $r = n \cdot 10^{-4}$ см и менее. А. Э. Штейдеггер (1960) показал, что смешение взаиморастворимых слоев жидкости (или растворов различного состава) в ламинарном потоке по нормали к направлению движения контролируется скоростью диффузии. Иначе массообмен между различными по химическому составу застойным поровым раствором, заполняющим каналы радиусом $n \cdot 10^{-4}$ см и менее, и фильтрующимся раствором по системе проводящих каналов с $r = n \cdot 10^{-3}$ см и более, осуществляется диффузионным путем.

Таким образом, при существующем на Больше-Банном месторождении режиме фильтрации термальных растворов имеет место сосуществование в любом элементарном объеме и гидротермовмещающей толще в целом различных в динамическом отношении и по химическому составу «застойных» и фильтрующихся термальных растворов.

Метасоматоз пород осуществляется в основном их непосредственным взаимодействием в каналах радиусом $r \leq n \cdot 10^{-4}$ см с застойным поровым раствором, который составляет около 80% объема заключенного в породе термального раствора. В контакте с ним находится около 98% удельной внутренней поверхности пород.

Массообмен в системе порода — застойный раствор — фильтрующийся раствор осуществляется диффузионным путем.

Транспортировка вещества раствора из глубинных частей восходящего гидротермального потока в толщу пород месторождения, а также транспортировка извлеченного растворами из пород вещества в вышележащие горизонты и к зоне разгрузки гидротерм осуществляется конвективным путем, т. е. фильтрующимся раствором по системе проводящих каналов с $r \geq n \cdot 10^{-3}$ см. Двойственный механизм переноса (диффузия, конвекция) позволяет отнести метасоматоз пород Больше-Банного месторождения к инфильтрационно-диффузионному.

ЛИТЕРАТУРА

- Иодер Х. С. Роль воды при метаморфизме. — В кн.: Земная кора. М., ИЛ, 1957.
Коржинский Д. С. Новый вывод уравнения метасоматической зональности. — В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., «Наука», 1967.
Санина Е. А., Залесский Б. В. Влияние структуры порового пространства на проницаемость и свободное водонасыщение известняков. — В кн.: Физико-механические свойства горных пород. М., 1964.
Требин Г. Ф. Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах. М., Гостоптехиздат, 1959.
Шейдеггер А. Е. Физика течения жидкостей сквозь пористые среды. М., Гостоптехиздат, 1960.

Г. А. КАРПОВ, А. Л. ПАВЛОВ

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР
Институт геологии и геофизики СО АН СССР)

ЗОНАЛЬНОСТЬ МИНЕРАЛООТЛОЖЕНИЙ В ОБЛАСТЯХ РАЗГРУЗКИ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ

Термодинамический анализ некоторых схем минералообразования, проведенный одним из авторов (Павлов, 1968), показывает, что в ходе эволюции гидротермальных растворов, которые первоначально характеризуются высокой восстановительностью и заметной щелочностью,

процесс минералоотложения предопределяется прежде всего изменением таких параметров системы, как ее окислительно-восстановительный потенциал (Eh), кислотность — щелочность (рН) и активность ряда главных компонентов.

В частности, было установлено, что обширная группа минералообразующих элементов в щелочной восстановительной обстановке, в присутствии опеределенных комплексообразователей обладает высокой миграционной способностью в форме гидросокомплексов — аммиачных, цианидных, тио- и гидросульфидных и др.

При фильтрации этих растворов к поверхности происходит самопроизвольный рост Eh, как в результате взаимодействия растворов с вмещающими породами, так и в результате смешения с поверхностными водами, обогащенными кислородом воздуха.

Подобный рост окислительности играет первостепенную роль в инверсии щелочно-кислотных свойств гидротермальной системы, ибо окисление таких восстановителей исходных растворов, как сульфидная сера, метан, аммиак и др., способствует появлению ангидридов сильных кислот, которые на общем фоне снижения температуры приводят к заметному раскислению. В этом случае снижение восстановительности и кислотности обуславливает, в свою очередь, заметные снижения активности комплексообразователей и других компонентов гидротерм, что приводит к формированию определенной зональности отложения минералов.

Непосредственные измерения Eh, рН, активности сульфидной серы и растворенных компонентов в зоне разгрузки современных гидротерм (кальдера Узон, Камчатка) позволяют утверждать, что параметры исходных гидротерм и характер эволюции физико-химических параметров системы при рудообразовании соответствует расчетной схеме.

Действительно, по данным С. И. Набоко, С. Ф. Главатских (1970), Г. Ф. Филипенко (1971), особенность химизма всех типов гидротермальных растворов Узона составляет их обогащенность аммонием, сероводородом, метаном, бором, мышьяком, углекислотой и рядом рудных компонентов. Именно наличие в растворах аммиака, сероводорода и метана служит указанием на то, что гидротермальные растворы характеризуются заметной восстановительностью.

Основными гидротермальными минералами, которые были определены С. И. Набоко и С. Ф. Главатских (1970) на термальных полях Узона, являются аурипигмент, реальгар, антимонит, киноварь, метациннабарит, пирит, марказит, борнит, халькозин, самородная ртуть, сера, опал, кристобалит, гипс, барит, каолинит и монтмориллонит.

Наши исследования подтвердили данные С. И. Набоко и С. Ф. Главатских о том, что, хотя в пределах термального поля и наблюдается резкая гетерогенность вмещающих оруденение аллювиально-делювиальных отложений (рыхлых гравелитов), тем не менее в характере отложения рудных и нерудных минералов выражается четкая зональность. В верхней части разреза слой гравелита (до глубины 20—30 см) пропитывается тонкодисперсными кристаллами аурипигмента. Гравелит часто сцементирован кремнеземом. Ниже 25 см располагается зона реальгаризации и окремнения. Глубже 40—50 см, вблизи нижней границы реальгаровой зоны, располагается зона отложения антимонита, имеющая небольшую мощность; ниже 60 см — зона интенсивной пиритизации и окремнения. Самородная сера, как правило, тяготеет к верхним частям разреза, обогащая зону с аурипигментом или же отлагаясь непосредственно на поверхности. Киноварь, как это было отмечено С. И. Набоко и С. Ф. Главатских (1970), тяготеет к низам зоны реальгаризации, где она присутствует совместно с метациннабаритом, самородной ртутью и пиритом.

Непосредственные измерения T° , pH, Eh, активности сульфидной серы гидротерм, находящихся в равновесии с минеральным осадком как в шурфах, так и в естественных котлах непосредственно на поверхности, позволили установить закономерную связь зональности отложения минералов с характером изменения термодинамических параметров системы (см. диаграмму Eh—pH).

Прежде всего выяснилось, что глубинные хлоридно-натриевые растворы, обогащенные сульфидной серой, аммиаком и рядом других компонентов, характеризуются такими pH, которые превышают величину 7,0, имеют отрицательные значения Eh при высокой активности сульфидной серы.

В частности, максимальные значения pH и минимальные значения Eh, замеренные на площадке «Парящая первая», достигают величин соответственно 7,7 и -160 мВ. Для этих же источников характерны и максимальные значения активности сульфидной серы, замеренной потенциометрически.

Анализ приведенной диаграммы Eh—pH показывает, что зональность отложения, схематично описанная выше, четко фиксируется и на диаграмме, коррелируясь прежде всего с изменением Eh, pH и активности сульфидной серы. Действительно, в зонах максимальной пиритизации растворы характеризуются высокими значениями pH и активностью сульфидной серы и максимально низкими значениями Eh. Именно в подобных восстановительных условиях, при некотором снижении pH отмечается и присутствие в системе жидких и газообразных углеводородов. Синтез углеводородов в лабораторных условиях (Молчанов, Гонцов, 1970) при параметрах, близких к замеренным нами, доказывает возможность одного из механизмов нефтеобразования в зонах разгрузки гидротерм.

Для зоны реалгаризации характерно некоторое повышение Eh при частичном снижении pH и активности сульфидной серы (Eh колеблется в пределах 58 мВ ÷ 100 мВ, pH — от 6,2 до 5,0). В зоне осаждения антимонита растворы, как правило, имеют слабо-кислую реакцию (pH 5,7—6,2) и слабую восстановительность (Eh = $0,0$ ÷ 50 мВ).

И наконец, после осаждения аурипигмента. Из диаграммы следует, что растворы, в равновесии с которыми находится аурипигмент, характеризуются уже кислой реакцией (pH = $5,6$ — $2,0$), положительными значениями Eh (до $+270$ мВ) при заметном снижении активности сульфидной серы.

Дальнейший рост окислительности системы приводит к тому, что отработанные гидротермы (а к ним в какой-то степени можно отнести воды озер Хлоридного, Восьмерки, Фумарольного и ряда других) обла-

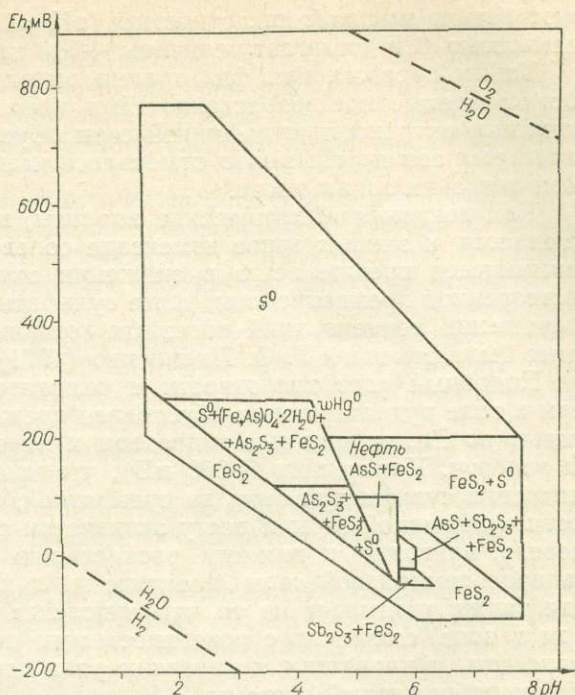


Диаграмма Eh—pH полей осаждения пирита, аурипигмента, скородита, реалгара, антимонита, самородной серы и проявления самородной ртути и нефти на термальном поле Узона.

дают весьма высокой кислотностью ($pH=1,75$) и повышенной окислительностью (Eh достигает величины $+790$ мВ).

Таким образом, при фильтрации рудоносных растворов к поверхности закономерное возрастание Eh и кислотности при параллельном снижении активности сульфидной серы обуславливает смену одних минеральных зон другими, что отмечалось нами ранее при минералогическом описании зональности.

Как показывают химические анализы, в этом же направлении наблюдается и закономерное изменение солевого состава гидротерм, выражающееся прежде всего в снижении активности сульфидной серы, растворенной кремнекислоты, росте сульфатности и гидрокарбонатности и снижении концентраций полезных компонентов. Эта закономерность ранее была отмечена Г. Ф. Пилипенко (1971).

Подобный рост кислотности и окислительного потенциала гидротерм в зоне рудоотложения обусловлен прежде всего высокой контрастностью по Eh , рудоносных гидротерм и поверхностных вод (например, Eh вод руч. Комариного $+360$ мВ), что способствует интенсификации окисления сульфидной серы до сульфатной, а значит, снижению активности сульфидной серы и росту активности сульфат-иона. А это, в свою очередь, приводит к резкому раскислению гидротермальной системы. Наличие самородной серы практически в каждой минерализационной зоне также указывает на то, что окисление восстановительных гидротерм в зоне смешения с поверхностными водами является основным процессом, приводящим к инверсии ряда термодинамических параметров рудообразующей системы.

Следует заметить, что описанная выше зональность, коррелирующаяся с изменением термодинамических параметров системы, наблюдается и при непосредственном смешении глубинных растворов с кислыми окислительными водами озер кальдеры. При этом резкая смена pH обуславливает и резкое сближение минерализационных зон и интенсификацию процессов окремнения рыхлых толщ в зоне смешения глубинных гидротерм и озерных вод.

Экспериментальные исследования, проведенные с целью моделирования описанных выше процессов, а также литературный материал по этому вопросу служат дополнительным подтверждением правомерности предложенной выше схемы.

ЛИТЕРАТУРА

Павлов А. Л. Физико-химическая обстановка миграции и отложения ртути и сопутствующих элементов при низких температурах. Вопросы металлогении ртути. М., «Наука», 1968.

Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 3.

Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.

Молчанов В. И., Гонцов А. А. Водорастворимые органические соединения как исходные вещества нефтей.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 3.

Л. А. КОМКОВА

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

ЗОНАЛЬНОСТЬ ОСАДКОВ НАЛАЧЕВСКИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Настоящая статья написана по материалам, собранным в 1968 г., и освещает продолжение работ, начатых нами на Налачевском месторождении термальных вод (Ковалев, Комкова, Масуренков, 1968; Комкова, 1969; Комкова, Масуренков, Филькова, 1969).

Цель данной работы — получение наиболее точной и однозначной информации о последовательности выпадения осадков из свободно изливающихся термальных вод по мере снижения температуры и изменения других физико-химических характеристик воды. Эти исследования были проведены нами на всем протяжении (300 м) ручья, вытекающего из скв. 2.

Последняя пробурена в 250 м на юго-восток от центральной термальной площадки «Котел». Самоизлив начался с глубины 37 м и все время увеличивался до забоя скважины (204 м), достигнув, по данным опробования 8 июля 1960 г., 45 л/с. Максимум дебита достигал 80 л/с. Температура воды 68°С.

Режим этой скважины за истекшие 10 лет, по-видимому, существенно не изменился, однако с началом действия этой скважины связано постепенное снижение дебита скв. 1 и источников на термальной площадке «Котел».

К лету 1968 г. самоизливающимся остался только источник № 7, стекающий в руч. Термальный.

К этому времени вокруг устья скв. 2 образовалось довольно обширное поле (~40 000 м²) осадков из широко разливающихся термальных вод.

Таким образом, по существу, единственным подходящим объектом для опытов по получению осадков была скв. 2. Этому благоприятствовала также почти полная аналогия физико-химических характеристик вод коренной струи («Котел») и скв. 2:

Источник	Компоненты мг/л										pH	Eh	CO ₂
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Минерализация	SiO ₂			
«Котел»	162	1000	241	29	12,0	1629	425	471	3969	139	6,44	+98	151
Скв. 2	142	1033	172	32	4	1510	489	402	3891	140	5,90	+107	86

Для получения осадков растекающаяся термальная вода скв. 2 была локализована канавой длиной 300 м, вдоль которой были размещены 15 пунктов. Расстояние между пунктами от 3 м близ устья скважины до 20—40 м на удалении от него. Пятнадцатый пункт был вынесен на 100 м от четырнадцатого в место, где дебит ручья значительно снизился из-за пористости грунтов. На оборудованных пунктах осуществлялся сбор осадков, измерение физико-химических характеристик воды и приготовление зарядок на железо и соосаждение микрокомпонентов сульфидом кадмия. Отбирая пробы на зарядки железа и осаждение микрокомпонентов, воду предварительно фильтровали (без доступа воздуха), чтобы исключить возможность засорения взвесью ранее выпавших осадков, переносимых течением. Осадки образовывались в виде налета на погруженных в воду стеклянных трубках.

Количество осадков, выпавших на единицу поверхности, закономерно меняется от устья скважины: сначала снижается, затем длительное время держится на одном уровне, а затем, начиная с пункта 11 (100 м от устья), постепенно возрастает (рис. 1).

Где-то за пределами опытного участка количество выпадающих осадков должно убывать, однако этот процесс нами не был зафиксирован, так как термальный ручей далее опытного участка не простирался из-за просачивания воды в рыхлый грунт.

Наблюдаемое распределение количества осадков

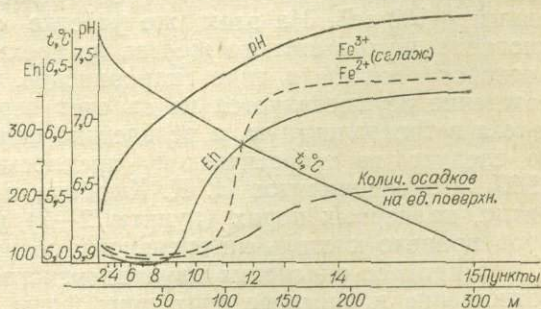


Рис. 1. Изменение физико-химических характеристик воды вдоль ручья из скв. 2.

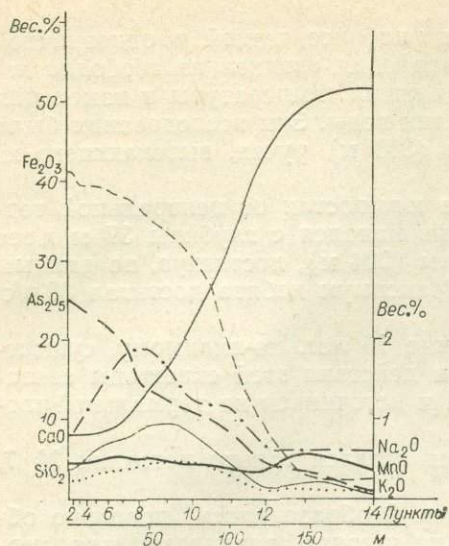


Рис. 2. Распределение компонентов в осадках из термальной воды скв. 2 вдоль по ручью (вес. %).

с одной стороны, с падением температуры, с другой — с дегазацией воды углекислым газом.

Сложным оказалось изменение Eh термальных вод: до пункта 9 окислительно-восстановительное состояние вод оказалось практически неизменным, обнаруживая изначальные колебания около 100 мВ. Лишь на пункте 10 наблюдалось резкое увеличение Eh, выполаживающееся на отрезке между пунктами 13—15.

В связи с этими изменениями физико-химических параметров термальной воды интересно рассмотреть изменения отдельных компонентов осадков и их химического состава в целом (рис. 1, 2).

Весьма тесную корреляцию с описанным изменением Eh воды обнаруживает окись железа. Так, на участке от устья до пункта 9 содержание Fe_2O_3 в осадке меняется незначительно, а именно от 41,22 до 33,62%. На отрезке между пунктами 9—13, где Eh изменяется на 220 мВ, концентрация Fe_2O_3 в осадке падает от 33,62 до 3,01%. В дальнейшем содержание окиси железа, как и окислительного потенциала растворов, остается практически неизменным.

Можно предположить, что процесс осаждения железа происходит по следующей схеме, объясняющей такие сложные изменения Eh.

С момента изливания воды на поверхность до пункта 9 резко окислительной обстановке поверхностных условий раствор противопоставляет большие ресурсы растворенного закисного и окисного железа, соотношение между которыми обеспечивает окислительный потенциал, равный +100 мВ. На этом же участке «состязаются» два процесса: окисление двухвалентного железа до трехвалентного и осаждение трехвалентного железа в виде гидроокислов. При этом на первых порах осаждение осуществляется не за счет перехода двухвалентной формы железа в трехвалентную, а вследствие снижения кислотности раствора, что следует из теоретической предпосылки Крамбейна и Гаррелса (1960) и экспериментов Н. К. Хьюбера и Р. М. Гаррелса (1960). Вероятно, на первых порах (пункты 2—7) увеличение щелочности растворов привело к столь интенсивному осаждению трехвалентного железа, что процесс окисления двухвалентного не успевал восстанавливать соотношение в растворе этих двух форм железа, вследствие чего наблюдается даже некоторое снижение окислительно-восстановительного потенциала от +110 мВ до +90 мВ от устья скважины до пункта 7.

вдоль ручья связано на разных участках с разными физико-химическими характеристиками. Разным участкам ручья соответствуют разные типы осадков. Так, снижение количества осадков на первых пятнадцати метрах и стабильное их выпадение до пункта 10 соответствует железо-мышьяковому типу осадков, дальнейшее увеличение — карбонатному (известковому).

На рис. 1 отражены некоторые физико-химические характеристики термальных вод. Температура на отрезке от устья скважины до пункта 8 имеет гиперболическую зависимость от расстояния, на остальной части опытного участка — прямую. рН воды наиболее резко возрастает на участке от устья скважины до пункта 5 (от 5,90 до 6,65). Далее увеличение рН имеет более плавный характер. Изменение рН связано,

Затем скорости осаждения трехвалентного железа и переход двухвалентного в трехвалентное выравниваются, что обеспечивает сохранение одинакового отношения между этими ионами при общем снижении их концентрации на участке между пунктами 7—9.

Дальнейшее увеличение значения Eh связано с относительным замедлением интенсивности осаждения Fe^{3+} , доминированием процесса окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} (пункты 10—13).

Приведенные в табл. 1 данные по концентрации различных форм железа в термальной воде на опытном участке в целом согласуются с ходом кривой Eh (см. рис. 1). Наблюдающееся увеличение в пунктах 11—15 связано, по-видимому, с частичным загрязнением проб воды взвешьями осадков.

Результаты анализов собранных осадков приведены в табл. 2, а распределение компонентов в них по ходу ручья — на графике (см. рис. 2).

Изменения в концентрациях ряда окислов имеют закономерный характер, что позволяет выделить две четких зоны осадкообразования: железно-мышьяковую и карбонатную. Железо-мышьяковая зона простирается от устья скважины на расстояние 90 м вдоль термального ручья. Она подразделяется на подзоны чистых и кремнисто-карбонатных осадков протяженностью соответственно 40 м и 50 м. Концентрация окислов

Таблица 1

Содержание железа в термальной воде

Пункт	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}
	мг/л		Fe^{2+}
1	1,14	1,16	1,02
2	0,88	0,91	1,03
3	0,68	0,72	1,06
5	0,84	0,41	0,50
8	0,36	0,35	0,99
9	0,18	0,08	0,44
10	0,104	0,09	0,87
11	0,27	0,26	0,99
12	0,048	0,63	13,24
15	0,048	0,71	14,80

Таблица 2

Анализ осадков из скв. 2

Компоненты	Номер пункта										
	2	3	5	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	3,76	4,56	6,12	7,62	8,62	9,34	8,10	4,08	1,62	2,26	0,48
TiO_2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,0	0,0	0,10	0,0	0,10
Fe_2O_3	41,22	39,64	39,91	37,86	36,64	33,62	30,11	18,54	9,16	3,01	2,63
FeO	0,14	0,17	0,20	0,28	0,28	0,40	0,48	0,23	0,27	0,11	0,14
Al_2O_3	0,20	0,26	0,26	0,36	0,86	0,20	0,20	0,10	0,26	0,10	0,20
MnO	0,45	0,45	0,50	0,54	0,50	0,48	0,43	0,38	0,30	0,55	0,35
P_2O_5	0,24	0,24	0,24	0,16	0,19	0,24	0,18	0,09	0,09	0,02	0,05
MgO	0,0	0,0	0,68	0,0	0,13	0,13	0,17	0,10	0,10	0,41	0,0
CaO	7,96	8,69	7,96	8,75	12,18	16,28	21,75	32,00	43,17	49,32	51,50
Na_2O	0,81	0,92	1,29	1,75	1,89	1,67	1,22	1,14	0,65	0,60	0,59
K_2O	0,24	0,24	0,31	0,38	0,43	0,36	0,36	0,28	0,12	0,10	0,10
H_2O^-	6,64	6,96	6,28	6,78	5,88	5,66	4,66	2,86	1,68	0,94	0,66
H_2O^+	10,43	10,47	6,06	10,69	9,48	8,36	7,91	4,98	3,68	1,08	2,20
As_2O_5	25,0	24,10	22,90	19,70	15,10	11,70	12,49	8,65	4,45	3,40	0,76
As_2O_3	0,39	0,52	0,66	0,93	1,17	1,60			0,50		1,20
CO_2	2,05	2,65	4,60	4,65	5,92	9,45	11,50	27,00	34,00	38,30	39,50
$S_{0,5/2}$	0,06	0,07	0,1	0,17	0,14	0,11	—	—	0,15	—	0,27
Сумма	99,69	100,04		100,72	99,51	99,70	99,56	100,43	100,30	100,20	100,73

железа и мышьяка в подзоне чистых руд в пересчете на сухой осадок составляет в среднем соответственно 50 и 30%. В следующей подзоне возрастает количество кремнезема и карбонатов, в сумме достигающих 31% (на сухой осадок).

Карбонатная зона также делится на две подзоны: железо-мышьяковую и чисто карбонатную. Количество железо-мышьяковых примесей в первой достигает в среднем 20%, во второй не поднимается выше 5%. Протяженность первой подзоны составляет ~40 м, второй — более 170 м.

Фактический материал позволяет предположить и несколько иное деление осадков на зоны: железо-мышьяковую и карбонатную с промежуточной зоной сложных осадков. Впрочем, при любом способе деления осадков на зоны наиболее существенной остается достаточно отчетливая зависимость химической изменчивости осадков от физико-химического состояния растворов, из которых они выпадают (см. рис. 1 и 2).

Так, «чистые» железо-мышьяковые осадки выпадают из растворов с температурой 64,0—66,4°С, рН—6,50—6,90, Eh—(+92 мВ)—(+107 мВ). «Чистым» карбонатным осадкам соответствуют несколько иные характеристики сосуществующих с ними растворов: $T < 56^\circ\text{C}$, $\text{pH} > 7,6$, $\text{Eh} > +340$ мВ. Промежуточные типы осадков размещаются соответственно в интервале между приведенными значениями физико-химических параметров. Обращает на себя внимание антагонистическое поведение железа и мышьяка, с одной стороны, и кальция — с другой, на чем и основано столь четкое разделение осадков на рудную и безрудную зоны.

Миграционная способность кальция значительно выше, чем железа и мышьяка (в пятивалентной форме). У последних же она практически одинакова, может быть несколько выше у железа, что определяет наличие относительно более железистых руд в средних подзонах сравнительно с первой. Так, отношение между железом и мышьяком в первой рудной подзоне равно 1,74, а в кремнисто-карбонатной — 2,60.

Поведение ряда других компонентов осадков несколько более сложно. Максимум их концентрации падает на кремнисто-карбонатную подзону рудной зоны. Здесь сосредоточены наибольшие количества окислов кремния (до 9,34%), натрия (до 1,84%), калия (0,43%) и алюминия (0,86%).

Повторный максимум накопления окиси кремния наблюдается в начале последней подзоны карбонатной зоны. Сходная картина осаждения выявлена для окиси марганца: первый максимум на границе двух подзон рудной зоны и второй — в начале подзоны чистых карбонатных осадков.

Таким образом, можно наметить следующий ряд подвижности ионов в свободно изливающихся термальных водах Налачевского месторождения:

пятивалентный мышьяк → трехвалентное железо → марганец
(натрий, калий, алюминий) → (кремний, трехвалентный мышьяк)
→ двухвалентное железо → (кремний, марганец)

Повторные максимумы накопления кремния и марганца не равноценны: для кремния он относительно невелик, для марганца равноценен первому. Несколько повышенное осаждение железа в закисной форме имеет весьма скромные масштабы и несопоставимо с объемом осадков окислов железа.

Все осадки, за исключением карбоната кальция, выпадают только в виде коллоидов, поэтому сорбционные процессы должны быть обязательно учитываемы при интерпретации приведенного фактического материала.

ЛИТЕРАТУРА

Ковалев Г. Н., Комкова Л. А., Масуренков Ю. П. О связи между некоторыми физико-химическими параметрами Налачевских гидротерм.— «Бюл. вулканологических станций», 1968, № 45.

Комкова Л. А. Гидрохимическая зональность фильтрующего потока на примере Налачевского месторождения термальных вод.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.

Комкова Л. А., Масуренков Ю. П., Филькова Е. М. Физико-химия современного образования железо-мышьяковых осадков термальных вод.— В кн.: Вулканизм гидротермы и глубины Земли. Петропавловск-Камчатский, 1969.

Крамбейн В. С., Гаррелс Р. М. Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от pH и окислительного потенциала.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ., 1960.

Хьюбер Н. К., Гаррелс Р. М. Связь образования осадочных минералов с pH и окислительным потенциалом.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ., 1960.

С. Ф. ГЛАВАТСКИХ

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

СОВРЕМЕННЫЕ ФАЦИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД УЗОНА

Развитие современных фаций гидротермально-измененных пород Узона зависит от состава и температуры термальных вод, парогазовых струй, а также от их гипсометрического положения. Площадь распространения фаций находится в прямой зависимости от интенсивности термального процесса, в то время как степень гидротермального изменения наиболее интенсивна вблизи зон трещиноватости, с постепенным уменьшением от них. Необходимым условием для развития постмагматических процессов является разломно-трещинный характер тектоники, создающий гидротермально-подводящие каналы. Таким образом, развитие каждой фации четко контролирует химический тип воды и условия их образования. Наиболее высокотемпературные гидротермальные изменения, приуроченные к зоне вскипания, приводят к формированию кварц-адуляровой фации. В кальдере Узон эта фация встречена в южном борту Центрального озера, на Западном фумарольном поле (в участках выхода парогазовых струй) и в юго-западной части Хлоридного озера. Кварц-адуляровые породы, встреченные в южном борту Центрального озера, представляют собой крепкие, слабопористые породы белого цвета, образовавшиеся по тонкослоистым пепловым туфам.

В зависимости от интенсивности их гидротермального изменения микроскопически выделяются: 1) сахаровидные пористые, но крепкие кварц-адуляровые породы, не несущие следов реликтовых форм первичной породы и содержащие до 85% SiO_2 ; 2) кварц-адуляровые породы, обладающие довольно четко выраженной реликтовой тонкослоистой текстурой и раковистым изломом.

В процессе изменения тонкослоистых пепловых туфов происходит интенсивное обогащение породы кремнеземом (до 86%), при этом резко уменьшается количество Al_2O_3 , увеличивается K_2O с одновременным почти полным выносом натрия. Наиболее высокие содержания K_2O (до 10%) свойственны «сахаровидным» кварц-адуляровым породам, содержащим большое количество реликтовых форм частичек плагиоклазов алевритовой размерности. В таких кварц-адуляровых метасоматитах содержится до 2 граммов золота на тонну*. В ассоциа-

* Содержание золота определяли в лаборатории ЦНИГРИ.

ции с кварц-адуляровой фацией встречены фации монтмориллонитизированных и цеолитизированных тонкослоистых туфов с адуляром и каолинитизированных туфов с адуляром.

Развитие адуляра с кварцем наблюдается и на Западном фумарольном поле, где в измененных базальтах, находящихся вблизи выходов высокотемпературных фумарол, присутствуют ромбики адуляра в участках окварцованной основной массы породы и по трещинкам измененных вкрапленников плагиоклазов. Поры выщелачивания, образовавшиеся на месте оливина и темноцветных минералов, заполнены мозаичным кварцем, ромбиками адуляра с разрастанием их в свободные пространства. Кроме того, адуляр с кварцем встречен в юго-западной части Хлоридного озера в гравийном прослое, в 0,2 м от поверхности. Цемент в гравелите представлен опал-кварц-карбонатным материалом, который развит еще по трещинкам и порам в обломках гравелита. В ассоциации с кварцем наблюдаются единичные пластинки ломонтита, редкие мельчайшие ромбики адуляра, который образует «заборчики» по трещинкам обломков плагиоклазов. Образованию адуляра, кварца, ломонтита в данном случае, по-видимому, способствовало повышение температуры растворов за счет «закупорки» опалово-карбонатным цементом гравийного материала.

Фация пропилитизированных пород встречена в развалах базальтового блока, расположенного несколько восточнее Западного фумарольного поля. Для нее характерно развитие адуляра, актинолита, хлорита, пирита. Причем адуляр развит по периферии крупных вкрапленников плагиоклазов и по трещинкам в них, образуя тонкие полосочки, а местами характерные для него ромбики. Актинолит замещает зерна моноклинного пироксена, активно разрастаясь по трещинкам спайности в них, особенно вблизи пор, нередко заполняя их полностью войлоком игольчатых кристаллов. Одновременно с актинолитом образуется тонкодисперсный волокнистый хлорит. Сравнение химических анализов слабо измененных базальтов Западного фумарольного поля и пористых пропилитизированных пород показало их несущественное различие. Обращает на себя внимание большая окисленность их, а также несколько повышенное содержание K_2O в пропилитизированных базальтах.

Фация монтмориллонит-цеолитовая наблюдается на всех термальных полях ниже уровня грунтовых вод, но детально она изучена на Центральном фумарольном поле, где представляет собой типичный разрез рудного поля, вскрытый до глубины 7,5 м. С поверхности видна плоская щебенка, состоящая из уплощенной формы различных по составу обломков, покрытых серой опаловой корочкой толщиной в первые миллиметры. Ниже (мощностью 5—6 см) идет темно-серая глина (ил), сменяющаяся травяно-зеленым землистым пропластком скородита (до 2 см мощностью), переходящего в прослой аурипигмента с примесью серы, мощность которого 3—4 см, и только в случае отсутствия пропластка темно-серого ила идет сразу прослой аурипигмента. Затем следует рудосный горизонт мощностью 10—12 см. Он состоит из окатанных обломков пород и минералов, покрытых натечными формами опала и слабо сцементированных призматическим реальгаром с примесью киновари игольчатого или землистого антимонита, количество последнего резко увеличивается к подошве прослоя, превращая его в черный, сажистый (2—3 см) сульфидный пропласток. В этом рудном прослое много пирита, марказита, метациннобарита, гипса, серы, встречаются зерна барита, алуниита, кальцита и шарики самородной ртути. Цемент прослоя типа обрастания и заполнения на 70% состоит из реальгара, остальная часть его приходится на новообразованные минералы и сульфиды. Под рудным горизонтом идет глинистый в 5—6 см, сменяющийся снова гравийным, но уже окремненным прослоем мощностью около 8—10 см. Ниже разрез переходит в чередование прослоев гравийного и глинистого

материала. Мощность прослоев с глубиной заметно увеличивается, особенно это относится к отложениям, состоящим из более тонкообломочного материала.

Петрографическое изучение разрезов на Центральном fumarольном поле по скважинам показало, что литологический состав обломков сравнительно выдержанный. Преобладающая роль среди них принадлежит кислому пеплово-пемзовому материалу, как правило, нацело монтмориллонитизированному и который как бы «обрастает» цеолитами, а кроме того, заполняет поры и трещинки в них. Наряду с цеолитами и монтмориллонитом по всему разрезу обнаруживается реальгар, киноварь, антимонит, пирит, марказит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, халькозин, бравоит, висмутин, борнит, пентландит, золото и серебро. Из нерудных минералов присутствуют кальцит, гипс, опал, барит, алуниит, цеолиты, монтмориллонит и единичные зерна глауконита и хлорита. Прослой гравелитов, находящиеся ниже уровня грунтовых вод сцементированы опалом, причем опал как бы «одевает» все обломки рубашкой, оставляя пространство между ними для свободной циркуляции термальных вод. На опал нарастают уплощенные кристаллы реальгара, количество которых с удалением от трещин сокращается, образуя вытянутую линзообразную форму. В участках более спокойного и равномерного движения растворов прослеживаются сравнительно выдержанные реальгаровые прослой, обычно мощностью от 5 до 10 см. Наиболее крупные кристаллы реальгара встречены в участках замедленной циркуляции растворов на расстоянии метра от крупных трещин.

Самыми низкотемпературными образованиями при гидротермальном метасоматозе являются опализированные, алунизированные и каолинитизированные отложения. Для этих фаций отмечается вертикальная зональность, выраженная в смене фаций. В нижней части разреза распространены алуниит-опал-каолининовая, которая переходит в опал-алунитовую с каолинитом, а затем в опалитовую фации.

Фация алуниит-опал-каолининовая формируется в результате пропаривания различных пород и распространена повсеместно по периферии термальных площадок в пределах даже слабо выраженных положительных структур. Гидротермальное минералообразование осуществляется за счет действия парагазовых струй на первичную породу, реликты которой всегда сохранены из-за отсутствия водных флюидов. Породы, подверженные пропариванию, представлены тонкослоистыми пепловыми туфами, базальтами, андезитами и делювиальными отложениями. Последние состоят из обломков лав основного и кислого состава, игнимбритов, пемз, вулканического стекла, алевропелитовых туфов, обломков плагиоклазов, пироксенов, кварца и редких зерен роговой обманки. В процессе сернокислотного метасоматоза, так же как при любом гидротермальном изменении, воздействию подвергаются, в первую очередь, зерна плагиоклазов и темноцветных минералов. Наряду с сернокислотным выщелачиванием идет процесс новообразований, выраженный в развитии каолинита, опала, алуниита, барита, тридимита и пирита.

Характерный разрез фаций сернокислотного выщелачивания по северному борту Центрального fumarольного поля (Тридимитовая гора) представлен следующими отложениями: внизу наблюдаются нацело каолинитизированные тонкослоистые туфы с гидроокислами железа. Выше они становятся менее каолинитизированными, и в них хуже выражена плитчатая отдельность. В 3—4 метрах ниже вершины горы Тридимитовой в каолинитизированных, опализированных пепловых туфах, преимущественно по трещинкам плитчатой отдельности, наблюдается обилие белоснежного пластинчатого тридимита совместно с небольшим количеством натечного опала и землстых налетов реальгара. В ассоциации с ними нередко встречаются шарики киновари печеночного цвета и черные с металлическим блеском — гематита. Развитию значи-

Состав современных гидротермально-измененных пород Узона

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	84,26	46,62	46,68	50,38	58,26	64,48
TiO ₂	Сл.	0,87	1,04	1,20	2,52	0,85
Al ₂ O ₃	7,51	20,37	19,20	17,18	14,29	15,45
Fe ₂ O ₃	0,39	3,08	7,60	3,84		6,80
FeO		5,20	3,50	5,17	3,28	3,25
MnO	0,01	0,16	0,36	0,18	Сл.	0,16
MgO	0,06	4,74	5,17	3,76	Нет	1,66
CaO	0,58	10,72	10,84	5,83	0,54	5,51
Na ₂ O	Сл.	2,70	2,88	2,58	0,98	4,24
K ₂ O	5,42	0,38	0,72	0,42	0,71	1,83
H ₂ O ⁻	0,67	0,96	0,56	2,04	2,12	Не опр.
H ₂ O ⁺	Не обн.	1,08	1,20	3,31	8,33	»
P ₂ O ₅	0,06	0,15	0,30	0,27	0,58	»
CO ₂	0,07	Не опр.	Не опр.	0,38	Не опр.	»
S _{общ.}	1,70	»	»	Не опр.	»	»
S _{сульф.}	Не опр.	»	»	2,02	»	»
S _{олем.}	»	»	»	Сл.	»	»
S _{пир.}	»	»	»	1,84	»	»
	»	»	»	Не опр.	8,66	»

Примечание. 1 — кварц-адуляровый метасоматит; 2 — слабо измененный базальт; 3 — пропилитизированный базальт; 4 — цеолитизированный и монтмориллонитизированный гравелит; 5 — каолинитизированный и алуинитизированный дацит; 6 — свежий дацит.

тельных количеств шариков киновари и гематита в виде сыпи на опаловых плоскостях способствовало в какой-то мере наличие экранирующей кремнистой плиты (мощностью 10 см), венчающей разрез отложений в метре от поверхности.

Опал-алунитовая фация с каолинитом имеет широкое развитие на Узоне, но макроскопически неотличима от опал-каолинитовой фации. В ней отмечается большое количество прожилков, выполненных опалом, студенистым гелем кремния, а также изредка наблюдаются жилки опал-алунитового состава. Фация опалитов формируется в поверхностных условиях и представляет собой существенно опаловую сыпучку, реже — плотные образования по отложениям различного состава и относится к крайнему типу сернокислотного выщелачивания с выносом практически всех породообразующих окислов, за исключением кремнезема. Поэтому в случае превращения пород в опалиты структура материнских пород почти полностью исчезает. К участкам сернокислотного метасоматоза приурочены грязевые котлы и вулканчики, которые представляют собой каналы выноса глинистой суспензии, состоящей из каолинита, алунита, опала и коломорфных сульфидов, связанных с оперяющими трещинками. Грязевые вулканчики распространены по периферии термальных полей, тогда как грязевые котлы нередко расположены в нескольких метрах от выхода хлоридно-натриевых вод. Состав современных гидротермально-измененных пород Узона приведен в таблице.

Таким образом, изучая современные фации гидротермально-измененных пород, можно сделать следующие выводы.

Состав минеральных фаций гидротермально-измененных пород обуславливается температурой термальных вод. Тип фации частично зависит от химического состава пород. Интенсивность развития фаций зависит от текстурных и структурных особенностей пород. Для каждой фации характерен свой парагенезис гидротермальных минералов. Сквозными

минералами современных фаций Узона является опал, реальгар и пирит.

В кальдере Узон отмечается горизонтальная смена зон относительно разломов, по которым осуществляется подъем хлоридно-натриевых вод. Горизонтальная зональность устанавливается не только по интенсивности гидротермального изменения, но и по минералогическому составу. При этом кварц-адуляровые метасоматиты развиваются в ядерных частях зон изменений, трассируя основные пути глубинного потока.

Наряду с горизонтальной зональностью отмечается и вертикальная зональность — смена фаций близнейтрального метасоматоза на сернокислотные. Для всех перечисленных типов измененных пород общим является наличие пористого вулканического стекла и плагиоклазов, с которых и начинается развитие процессов современного метасоматоза. Необходимым условием для развития гидротермальных процессов в кальдере Узон является наличие разломов глубинного заложения, которые служат подводщими каналами для термальных вод.

А. С. ОГОРОДОВА

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА В ЗОНЕ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

(На примере II группы)

(Южно-Камбального термального поля)

Многочисленными работами (Набоко, 1963; Набоко и др., 1965; Набоко, Филькова, 1966; и др.) показано, что разнообразие одновременно формирующихся гидротермально-измененных пород определяется взаимодействием с породами растворов с различными физико-химическими параметрами, формирующимися при химической дифференциации первичных глубинных растворов. Характер химического изменения пород зависит от рН растворов и их состава.

Ниже рассмотрим приповерхностную зону измененных пород на термальном поле II группы южно-камбальных паровых струй (юг Камчатки), расположенную на 980 м гипсометрически выше Паужетского месторождения хлоридно-натриевых вод и представляющую большой интерес для изучения особенностей гидротермального изменения пород в пределах единой гидротермальной системы в зависимости от места разгрузки гидротермальных растворов. Гидротермальная деятельность проявляется в виде выходов газопаровых струй с температурой около 100°С и водяных котлов с сульфатной и гидрокарбонатно-сульфатной водой. Окружающие термальное поле снежники дают начало ручьям, которые, попадая на термальное поле, способствуют развитию котлов с теплой, горячей и кипящей водой. Воды в котлах имеют преимущественно аммонийно-сульфатный состав и рН от 7,2 до 2,3 (табл. 1). Содержание хлор-иона низкое (2,1—8,2 мг/л). Среди анионов значительное место занимают NH_4^+ (от 10,5 до 750 мг/л), Ca^{+2} ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) и SO_4^{2-} . В меньших количествах присутствуют HCO_3^- , CO_2 , H_2S , HS^- . Минерализация раствора повышается с их по кислению от 0,14 до 3,58 г/л. Наблюдается повышение концентраций NH_4^+ , ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), Mg^{+2} , Ca^{+2} и уменьшение Al^{+3} и Fe^{+3} (рис. 1) с увеличением температуры.

Таким образом, колебания макрохимического состава растворов в котлах термального поля обуславливаются в основном вариациями температуры, что, в свою очередь, определяется долями глубинного раство-

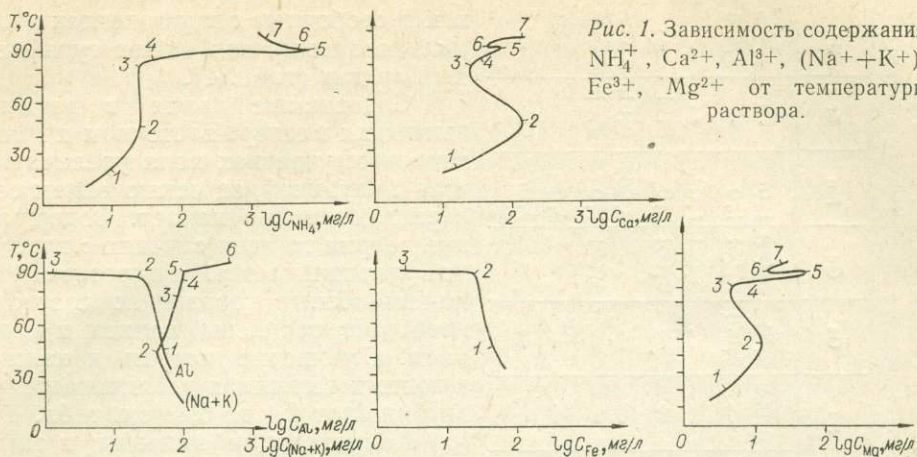


Рис. 1. Зависимость содержания NH_4^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$, Fe^{3+} , Mg^{2+} от температуры раствора.

ра и поверхностных вод. В сухих остатках из вод котлов определены: титан, ванадий, никель, медь, цинк, серебро, марганец, стронций, барий (табл. 2). Обращает на себя внимание высокое содержание цинка как в растворах, так и в водных вытяжках из вмещающих гидротермально-измененных пород (табл. 3). Содержание цинка в общем выдержанное — 0,02—0,03% и только в грязевом котле (проба II) повышаются до 0,1%. Серебро определено в слабокислых и кислых водах; содержание колеблется от следов до 0,00006%. Содержание марганца меняется от 0,05 до 0,3%.

Для микрокомпонентов в термальных растворах отсутствует какая-либо строгая зависимость концентрации от pH растворов, но, как и для макрохимического состава, намечается тенденция увеличения их содержаний с повышением температуры.

В трех участках термального поля (северо-восточном, северном и юго-западном) в зоне интенсивности гидротермального изменения были пробурены ручные скважины до глубины 2 м. Часть керна парафинировалась и в лабораторных условиях из него извлекали водно-растворимый комплекс (водные вытяжки). В результате изучения состава водных вытяжек из гидротермально-измененных пород установлено, что,

Таблица 2

Содержание рассеянных элементов (вес. %) в сухих остатках из вод котлов (по данным приближенно-количественного спектрального анализа)

Элементы	Котлы					
	Крат. ручей	0-16	0-13	0-14	0-11	0-12
Ti	—	—	0,005	—	—	0,005
V	—	0,0004	—	—	—	—
Ni	—	—	0,0045	0,003	—	0,001
Cu	0,001	0,001	0,001	0,0015	0,02	0,0003
Zn	0,03	0,03	—	—	0,1	0,02
Ag	Сл.	—	—	—	0,0006	0,0003
Mn	0,05	0,15	0,1	0,1	0,06	0,3
Sr	—	—	0,01	—	—	0,01
Ba	0,1	—	—	—	—	—
Минерализация, г/л	0,440	2,540	0,310	4,140	2,12	1,930
T воды, °C	20	46,5	85	91	92	95
pH воды	6,25	2,3	7,20	3,68	3,45	5,35

Таблица 3

Содержание рассеянных элементов (вес. %) в сухих остатках водных вытяжек (по данным приближенно-количественного спектрального анализа)

Номер скважины	Номер обр.	Глубина взятая, см	Минерализация, мг/100г	Be	Ti	Y	Co	Ni	Cu	Zn	Cr	Mo	Ag	Sn	Ga	Ge	Mn	Sr	Ba
1	19	10	0,280	0,0003	1,0	0,0003	—	—	0,004	0,05	—	—	0,0003	0,002	0,01	0,003	1,0	—	0,005
	20	100	0,223	—	—	—	—	—	0,0003	0,03	—	—	0,0003	—	0,001	0,001	1,0	—	0,005
1	21	160	4,105	—	0,005	—	0,004	0,02	0,03	1,0	—	0,0003	—	—	—	0,001	1,0	—	—
	22	180	3,42	—	0,005	—	—	0,01	0,015	1,0	—	0,0003	—	—	—	0,001	1,0	0,01	—
2	26	20	0,312	—	1,5	—	—	—	0,001	0,1	0,001	—	—	—	—	—	0,06	0,01	0,005
	27	140	1,756	—	0,005	—	0,015	0,01	0,0006	0,1	—	0,0003	—	—	—	0,001	1,0	0,01	—
3	32	40	1,48	—	—	0,0003	—	—	0,003	0,01	—	—	—	—	—	—	0,0005	—	—
	34	140	5,538	—	0,005	—	0,02	0,01	0,015	0,02	—	—	—	—	—	—	0,07	—	—

как и свободные воды в котлах термального поля, они имеют сульфатный состав (табл. 4).

Содержание калия в водных вытяжках в северо-восточном и юго-западном участках поля увеличивается с глубиной, за исключением северного, где оно падает. Содержание натрия во всех случаях с глубиной увеличивается. Гидротермально-измененные породы по разрезу, наоборот, обеднены калием и натрием. Отношение натрия к калию в водных вытяжках увеличивается с глубиной от 2,4 до 6,4 (см. табл. 4).

Концентрации кальция и магния в водных вытяжках с глубиной растут, причем кальция более интенсивно, чем магния. Соответственно в гидротермально-измененных породах содержания кальция и магния падают, причем магния более интенсивно (на глубинах 1,6 и 1,8 м концентрация кальция увеличена по сравнению с таковой в слабо измененном андезите в шесть-семь раз — разлит гипс). При этом отношение кальция к магнию в составе водных вытяжек возрастает с глубиной в скв. 1 от 1 до 8, в скв. 3 от 1 до 21. В скв. 2 отношение кальция к магнию с глубиной падает от 6,92 до 3,29 (нет гипса). Содержание аммония в скв. 1 и скв. 2 с глубиной убывает, в скв. 3 возрастает. Причем в скв. 1 до 1,0 м аммоний преобладает.

В кислых водных вытяжках ($pH=1,86-2,68$) всегда имеются алюминий и железо, но по мере уменьшения кислотности ($pH=4,41-5,02$) их содержание падает. В нейтральных ($pH=6,94$) и слабощелочных ($pH=7,31$) водных вытяжках, естественно, железа и алюминия нет. Борная кислота обнаружена в водных вытяжках с pH от 1,86 до 5,02; ее максимальное содержание 20,9 и 20,8 мг/л в растворах с $pH=1,86$ и 2,21. В водах котлов термального поля борной кислоты не отмечалось. pH водных вытяжек колеблется от 7,31—1,86, причем на скв. 1 наблюдается отчетливое окисление их с глубиной, в скважинах 2 и 3 — наоборот. Это и определяет различное поведение металлов в описываемых разрезах.

Среди анионов в водных вытяжках преобладает SO_4^{-2} , причем содержание его по всем трем скважинам с глубиной растет.

В сухом остатке водных вытяжек обнаружены: бериллий, титан, ванадий, кобальт, никель, медь, цинк, хром, молибден, серебро, олово, галлий, германий, марганец, стронций, барий (см. табл. 3). Бериллий определен на глубине 0,1 м в слабощелочном растворе ($\text{pH}=7,31$). Титан обнаружен почти во всех пробах. Повышенные количества его содержатся в приповерхностных слабощелочных (на глубине 0,1 м) и слабокислых (на глубине 0,2 м) растворах. Ванадий отмечен на глубине 0,1 м в слабощелочном растворе и на глубинах 0,4 м в кислом растворе. Кобальт и никель в приповерхностных условиях в слабощелочных или почти нейтральных растворах не встречены, однако в повышенных концентрациях определены на глубинах 1,4, 1,6 и 1,8 м, т. е. в кислых и сильнокислых растворах. Медь в сухих остатках водных вытяжек встречается повсеместно. Имеется слабая тенденция повышения ее содержания с глубиной — в кислых и слабокислых растворах. Во всех водных вытяжках и на всех интервалах отмечается цинк, при этом концентрация его возрастает по мере покисления растворов. Хром определен только на глубине 0,2 м тоже в кислом растворе, молибден — на глубинах 1,4, 1,6 и 1,8 м в слабокислых и кислых растворах. Серебро, олово, галлий определены только на глубинах 0,1 и 1,0 м в слабощелочных и почти нейтральных растворах. Германий встречен на всех интервалах глубин в близких содержаниях и только в слабощелочном растворе на глубине 0,1 м его содержание возрастает в три раза. Марганец почти везде найден в повышенных концентрациях. Для описанного термального поля особенно характерна обогащенность марганцем как водных вытяжек, так и гидротермально-измененных пород (табл. 5). Стронций определен на глубинах 1,8, 0,2 и 1,4 м в слабокислых и кислых растворах, барий — на пределе чувствительности на глубинах 0,1 и 1,0 м и на глубине 0,2 м, т. е. он встречается в слабощелочных, почти нейтральных и кислых растворах. Кремний в сухих остатках водных вытяжек находится в малых концентрациях. Его содержание варьирует от тысячных до десятых долей процента, причем pH растворов не оказывает существенного влияния на его содержание.

Для оценки характера перемещения компонентов и степени изменения пород термального участка в результате воздействия на них гидротермальных растворов был использован «рациональный метод» (Казицин, Рудник, 1968), ближе других подходящий к оценке сущности метасоматоза, так как привлекает к расчету данные плотности пород, существенно изменяющиеся при рассматриваемых нами процессах. Результаты химического анализа пород по скв. 1 и 3 пересчитаны по рациональному варианту (табл. 5—6). Одновременно был подсчитан баланс привноса и выноса вещества в процессе метасоматоза пород (рис. 2).

Кремний. При гидротермальном изменении устойчиво выносятся из пород (по скв. 1—88%, по скв. 3—67,2%).

Титан. Метасоматизм пород сопровождается его выносом (по скв. 1 — от 43,5 до 94,8%, по скв. 3 — от 52,6 до 66,4%).

Алюминий. При гидротермальном изменении алюминий выносятся из пород от 3,14 до 61,1% по скв. 1 и по скв. 3 от 6,1 до 31,15%. Исключение составляют породы по скв. 1 на глубине 1,0 м, где наблюдается превышение содержания его по сравнению с исходным андезитом до 48,7%.

Железо присутствует в закисной и окисной форме в метасоматических породах, в том числе входящих в состав пирита и других минералов с металлическим типом связи. Железо четко фиксирует смену метасоматических зон. Метасоматизм сопровождается привносом Fe^{3+} в обоих случаях, но по скв. 1 на глубинах 0,1 и 1,0 м обогащение наи-

Состав водных вытяжек из гидротермальных глин термальной площадки II группы Аналитик

Компоненты	Скв. 1						Скв. 1					
							Глубина, см					
	10			100			160			180		
	мг/л	мг-экв/л	экв. %	мг/л	мг-экв/л	экв. %	мг/л	мг-экв/л	экв. %	мг/л	мг-экв/л	экв. %
Катионы												
H ⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	5,7	5,66	9,3	4,5	4,46	8,6
K ⁺	0,4	0,01	0,2	0,7	0,02	0,6	2,5	0,06	0,1	1,4	0,04	0,1
Na ⁺	1,0	0,04	0,9	2,0	0,09	2,5	7,1	0,31	0,5	5,6	0,74	0,5
NH ₄ ⁺	62,41	3,46	81,8	36,3	2,01	55,8	32,1	1,78	2,9	37,9	2,10	4,1
Ca ²⁺	5,0	0,25	5,9	17,0	0,85	23,6	220,8	11,02	18,2	407,8	20,35	39,2
Mg ²⁺	5,7	0,47	11,1	7,7	0,63	17,5	26,1	2,15	3,5	45,0	3,70	7,1
Fe ²⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	206,4	7,39	12,2	76,5	2,74	5,3
Fe ³⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	476,6	25,60	42,4	264,5	14,21	27,4
Al ³⁺	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	59,4	6,60	10,9	35,7	3,97	7,7
Сумма	74,51	4,23	100	63,7	3,60	100	1036,7	60,57	100	878,9	51,81	100
Анионы												
Cl ⁻	0,5	0,00	0,0	0,5	0,00	0,5	0,00	0,00	0,0	0,5	0,00	0,0
SO ₄ ⁻²	193,1	4,02	95,5	154,7	3,22	97,9	3047,2	63,44	100	2533,7	52,75	100
HCO ₃ ⁻	11,6	0,19	4,5	4,3	0,07	2,1	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0
Сумма	205,2	4,21	100	159,5	3,29	100	3047,2	63,44	100	2534,2	52,75	100
Недиссоциирован. молекулы H ₃ BO ₃	0,0			0,0			20,9			6,7		
Общая минерализация	0,280			0,223			4,105			3,420		
pH	7,31			6,94			1,86			2,22		
Na : K	2,5:1			2,86:1			2,84:1			4:1		
Ca : Mg	0,88:1			2,21:1			8,46:1			8,17:1		

более выразительно — от 480 до 1179,1% и по скв. 3 привнос до 36,7%. Метасоматизм пород сопровождается устойчивым выносом Fe²⁺ по скв. 1 от 83,7 до 95,7% и от 90,1 до 91,6% (по скв. 3).

Марганец. Метасоматизм пород по скв. 3 сопровождается постепенным выносом марганца от 21,4 до 95,5%, а по скв. 1 на глубинах 0,1 и 1,0 м значительным привносом его от 736 до 1420%, глубже метра выносятся от 68 до 92%. Марганец (по скв. 1) с железом встречаются в виде самостоятельных минералов (родохрозит, сидерит).

Кальций. Подвижность кальция достаточно высока. Метасоматизм пород сопровождается выносом кальция от 84, 8 до 93% (скв. 3). В скв. 1 до глубины 1,0 м выносятся от 73,9 до 95,3%, но с глубины 1,6 и 1,8 м, содержание кальция резко возрастает (привносится от 286,2 до 385,9%). Кальций, освобождаясь из первичных минералов, фиксируется на глубине 1,6 и 1,8 м в виде гипса (скв. 1) или на поверхности в виде гипса или карбоната (скв. 3), т. е. кальций выщелачивается из пород, слабо мигрирует и в основном на месте связывается в гипс и кальцит.

южно-камбальных паровых струй (мг на 100 г воздушно-сухой породы). Р. А. Шувалов

Компоненты	Скв. 2						Скв. 3					
							Глубина, см					
	20			140			40			140		
	мг/л	мг-экв/л	экв. %	мг/л	мг-экв/л	экв. %	мг/л	мг-экв/л	экв. %	мг/л	мг-экв/л	экв. %
H ⁺	0,03	0,03	0,7	0,0	0,00	0,0	1,6	1,59	6,6	4,2	4,13	5,1
K ⁺	1,47	0,04	0,9	1,1	0,03	0,1	0,5	0,01	0,0	1,87	0,05	0,11
Na ⁺	2,70	0,12	2,6	7,3	0,32	1,2	1,3	0,06	0,2	4,4	0,19	0,2
NH ₄ ⁺	37,7	2,09	46,2	24,9	1,38	5,1	1,6	0,09	0,4	14,8	0,82	1,0
Ca ²⁺	33,9	1,69	37,3	259,3	12,94	48,4	22,8	1,14	4,7	390,2	19,47	23,9
Mg ²⁺	4,9	0,40	8,8	78,7	6,47	24,1	19,6	1,61	6,7	17,9	1,47	1,8
Fe ²⁺	0,6	0,02	0,4	150,0	5,37	20,1	5,3	0,19	0,8	559,3	20,03	24,6
Fe ³⁺	2,6	0,14	3,1	0,0	0,00	0,0	169,8	9,12	37,9	244,6	13,14	16,2
Al ³⁺	0,0	0,00	0,00	2,4	0,27	1,0	92,7	10,31	42,7	198,2	22,04	27,1
Сумма	83,90	4,53	100	523,7	26,78	100	315,25	24,12	100	1435,47	81,34	100
Cl ⁻	1,1	0,03	0,6	0,0	0,00	0,0	0,5	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0
SO ₄ ⁻²	266,7	4,72	99,4	1226,8	25,54	99,9	1150,9	23,96	100	4081,4	84,27	100
HCO ₃ ⁻	0,0	0,00	0,0	1,8	0,03	0,1	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0
Сумма	227,8	4,75	100	1228,6	25,57	100	1151,4	23,96	100	4081,4	84,27	100
Недиссоциирован. молекулы H ₃ BO ₃	0,4			3,6			3,4			20,8		
Общая минерализация	0,312			1,756			1,48			5,538		
pH	4,41			5,02			2,68			2,21		
Na : K	1,84:1			6,64:1			2,6:1			2,35:1		
Ca : Mg	6,92:1			3,29:1			1,16:1			21,8:1		

Магний. Метасоматизм пород сопровождается устойчивым выносом магния (по скв. 1 выносятся от 73,9 до 95,3%, а по скв. 3 — от 84,8 до 93%).

Натрий и калий. Метасоматизм пород сопровождается устойчивым интенсивным их выносом (по скв. 1 натрия выносятся от 61,8 до 180%, калия — от 54,9 до 79,1%; по скв. 3 натрия — от 98,2 до 100% и калия — от 90 до 92,8%), причем натрий выносятся намного быстрее калия.

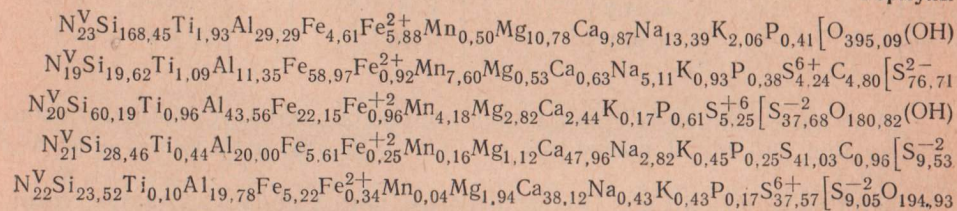
Естественно, как пишет Сигвальдсон (1959), что при таком сильном выносе при благоприятных условиях могут образовываться вертикальные прожилки, которые имеют совершенно другой минералогический состав, чем подлинны продукты разрушения. Действительно, на термальном поле II группы южно-камбальных паровых струй около скв. 1 обнаружен жильный, чистый от всяких примесей калиевый алунит, а по скв. 1 на глубине 1,6 и 1,8 м, а также на поверхности у скв. 3 — гипс. В процессе вертикального изменения пород по скважинам происхо-

Результаты химического анализа пород 2-й группы южно-камбальных паровых струй,

Ручная

Компоненты	Весовые проценты									
	Результаты анализов						Приведенные			
	23	25	19	20	21	22	23	25	19	20
SiO ₂	65,94	81,64	10,06	32,80	16,24	13,92	65,67	82,9	9,99	32,47
TiO ₂	1,00	1,18	0,75	0,70	0,33	0,08	1,00	1,20	0,74	0,69
Al ₂ O ₃	9,72	3,57	4,93	20,12	9,68	9,93	9,68	3,63	4,90	19,92
Fe ₂ O ₃	2,40	0,00	40,16	16,06	4,25	4,11	2,39	0,00	39,90	15,88
FeO	2,75	0,12	0,57	0,63	0,17	0,25	2,74	0,12	0,56	0,62
MnO	0,23	0,02	4,60	2,69	0,11	0,03	0,23	0,02	4,57	2,66
MgO	2,83	0,00	0,19	1,04	0,43	0,79	2,82	0,00	0,18	1,02
CaO	3,61	0,80	0,30	1,25	25,54	21,05	3,59	0,81	0,30	1,23
Na ₂ O	2,70	Сл.	1,35	Сл.	0,83	0,13	2,69	Сл.	1,34	Сл.
K ₂ O	0,63	0,36	0,37	0,20	0,20	0,20	0,63	0,37	0,37	0,20
H ₂ O ⁻	3,92	4,46	2,76	3,76	3,34	11,66	3,90	4,53	2,73	3,76
H ₂ O ⁺	3,79	4,04	2,34	8,56	4,15	6,60	3,77	4,08	2,32	8,46
P ₂ O ₅	0,19	0,26	0,23	0,40	0,17	0,12	0,19	0,26	0,23	0,39
SO ₃		0,21	2,90		31,20	29,62		0,21	2,88	
S ²⁻			20,98	10,97		2,85			20,84	10,84
S ₉	0,70		6,40		0,12		0,70		6,36	
S _{общ}				1,53	2,90					1,51
CO ₂		0,80	1,80	0,4	0,40			0,81	1,79	0,4
C		1,04						1,06		
Сумма	100,41	98,48	100,69	101,11	100,06	101,34	100	100	100	100
O—S ²⁻						-1,06				
Плотность, г/см ³	2,56		1,96	1,85	1,75	1,69				

Формулы



дит перемещение петрогенных элементов и изменение плотности пород от 2,87 в неизменных и 2,69 и 2,56 в почти неизменных до 1,69 и 1,60 в измененных породах. В гидротермально-измененных породах появляется сера.

Графическое изображение кривых гидротермально-измененных пород (рис. 3) по глубинам показывает, что все главные породообразующие компоненты убывают с глубиной, за исключением кальция (на глубинах 1,6 и 1,8 м — скв. 1), марганца (на глубинах 0,1 и 1,0 м — скв. 1) и трехвалентного железа, количество которых увеличивается.

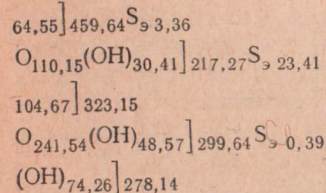
В процессе вертикального изменения пород происходит перемеще-

пересчитанные по рациональному варианту (Казииин, Рудник, 1968)

скважина 1

центры	Ni ^V атомов 10 ⁴ , A ⁰³											
	к 100 %		23		19		20		21		22	
	21	22	катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион
16,23	13,89	168,45	336,99	19,62	39,24	60,19	120,38	28,46	56,92	23,52	47,04	
0,33	0,08	1,93	3,86	1,09	2,18	0,96	1,92	0,44	0,88	0,10	0,21	
9,67	9,90	29,29	43,93	11,35	17,03	43,56	65,34	20,00	30,00	19,78	29,67	
4,25	4,10	4,61	6,91	58,97	88,46	22,15	33,225	5,61	8,415	5,22	7,83	
0,17	0,24	5,88	5,88	0,92	0,92	0,96	0,96	0,25	0,25	0,34	0,34	
0,11	0,03	0,50	0,50	7,60	7,60	4,18	4,18	0,16	0,16	0,04	0,04	
0,43	0,77	10,78	10,78	0,53	0,53	2,82	2,82	1,12	1,12	1,94	1,94	
25,52	21,00	9,87	9,87	0,63	0,63	2,44	2,44	47,96	47,96	38,12	38,12	
0,83	0,13	13,39	6,69	5,11	2,555	Сл.	Сл.	2,82	1,41	0,43	0,215	
0,20	0,20	2,06	1,03	0,93	0,465	0,47	0,235	0,45	0,225	0,43	0,215	
3,34	11,62											
4,15	6,57	64,55	32,28	30,41	15,205	104,67	52,335	48,57	24,285	74,26	37,13	
0,17	0,12	0,41	1,02	0,38	0,95	0,61	1,525	0,25	0,625	0,17	0,425	
31,88	29,56			4,24	12,72			41,03	123,09	37,57	112,71	
	2,85				76,71		37,66				9,05	
0,12		3,36		23,41				0,39				
2,90						5,25	(15,75)		(9,53)			
0,40				4,80	9,60	1,01	2,02	0,96	1,92			
100	101,06	315,08	459,64	169,99	274,80	249,27	351,39	198,47	306,79	201,92	284,925	
	-1,06				-57,53		-28,24		-7,15		-6,79	
	100				217,27		323,15		299,64		278,14	

пород



ние вместе с петрогенными и рассеянных элементов. Обращает на себя внимание повышенное содержание цинка, хрома, олова, марганца на глубинах 0,1—1,0 м по скв. 1 (см. рис. 3).

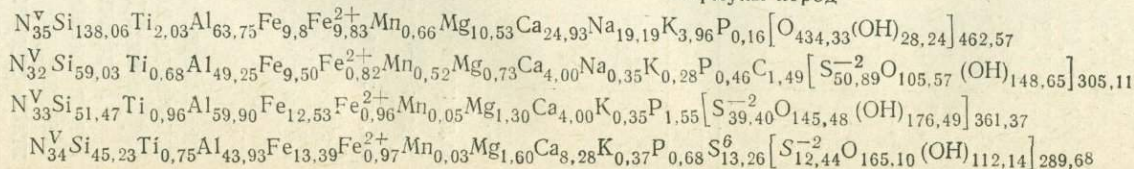
Графическое изображение кривых содержания рассеянных элементов в скважинах по глубинам показывает, что рассеянные элементы, сходные по размерам ионов с парообразующими элементами, имеют с ними одинаковые наклоны кривых. Так, с Fe⁺³ имеют одинаковые наклоны кривых марганец, медь, хром, никель, по-видимому, здесь наблюдается изоморфизм между Fe⁺³ и этими элементами, тем более что их радиусы близки. Кривые цинка несопоставимы ни с одной кривой

Результаты химического анализа пород 2-й группы южно-камбальных паровых струй, пересчитанные по рациональному варианту (Казидин, Рудник, 1968)

Ручная скв. 3

Компоненты	Весовые проценты										Ni ^V , атомов в 10 ⁴ . А ⁰³							
	результаты анализов					приведенные к 100 %					35		32		33		34	
	35	31	32	33	34	35	31	32	33	34	катион	анион	катион	анион	катион	анион	катион	анион
SiO ₂	51,40	56,45	32,56	28,24	28,24	51,22	56,53	32,55	28,38	28,21	138,057	276,114	59,03	118,06	51,47	102,94	45,23	90,46
TiO ₂	1,00	1,80	0,50	0,70	0,62	1,00	1,80	0,50	0,70	0,62	2,028	4,056	0,68	1,36	0,96	1,92	0,75	1,50
Al ₂ O ₃	20,12	8,43	23,03	27,89	23,25	20,05	8,44	23,02	28,00	23,23	63,75	25,625	49,25	73,88	59,90	89,85	43,93	65,90
Fe ₂ O ₃	4,85	5,61	7,00	9,16	11,11	4,83	5,61	6,96	9,18	11,10	9,796	14,694	9,50	14,25	12,53	18,80	13,39	20,09
FeO	4,38	2,67	0,55	0,63	0,72	4,36	2,67	0,54	0,63	0,72	9,829	9,829	0,82	0,82	0,96	0,96	0,97	0,97
MnO	0,29	0,00	0,34	0,03	0,02	0,29	0,00	0,34	0,03	0,02	0,662	0,662	0,52	0,52	0,05	0,03	0,03	0,03
MgO	2,63	0,36	0,27	0,48	0,67	2,62	0,36	0,27	0,48	0,67	10,529	10,529	0,73	0,73	1,30	1,30	1,60	1,60
CaO	8,66	0,78	2,09	2,06	4,83	8,63	0,78	2,06	2,06	4,82	24,932	24,932	4,00	4,00	4,00	4,00	8,28	8,28
Na ₂ O	3,68	Сл.	0,10	Сл.	Сл.	3,67	Сл.	0,10	Сл.	Сл.	19,192	9,596	0,35	0,175	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
K ₂ O	1,15	0,45	0,12	0,15	0,18	1,15	0,45	0,12	0,15	0,18	3,956	1,978	0,28	0,14	0,35	0,175	0,37	0,185
H ₂ O ⁻	0,54	2,62	5,40	3,20	4,29	0,54	2,62	5,39	3,21	4,29	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	1,57	12,00	12,30	14,53	10,50	1,57	12,01	12,28	14,58	10,48	28,245	14,122	148,65	74,325	176,49	88,245	112,14	56,07
P ₂ O ₅	0,07	0,36	0,31	1,01	0,50	0,07	0,36	0,30	1,01	0,50	0,160	0,4	0,46	1,15	1,53	3,88	0,68	1,70
SO ₃	—	7,54	—	—	11,02	—	7,54	—	—	11,02	—	—	—	—	—	—	13,26	39,78
S	—	0,46	15,00	11,55	4,14	—	0,46	14,97	11,59	4,14	—	—	—	(50,89)	—	(39,40)	—	(12,44)
CO ₂	—	0,37	0,60	—	—	—	0,37	0,60	—	—	—	—	1,49	2,98	—	—	—	—
Сумма	100,34	99,90	100,07	99,63	100,09	100	100	100	100	100	312,136	462,57	275,76	343,28	309,56	390,92	240,63	299,01
O—S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Плотность, г/см ³	2,69	—	1,81	1,81	1,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Формулы пород



Примечание. При наличии определенной сульфатной серы сера общая условно считается сульфидной.

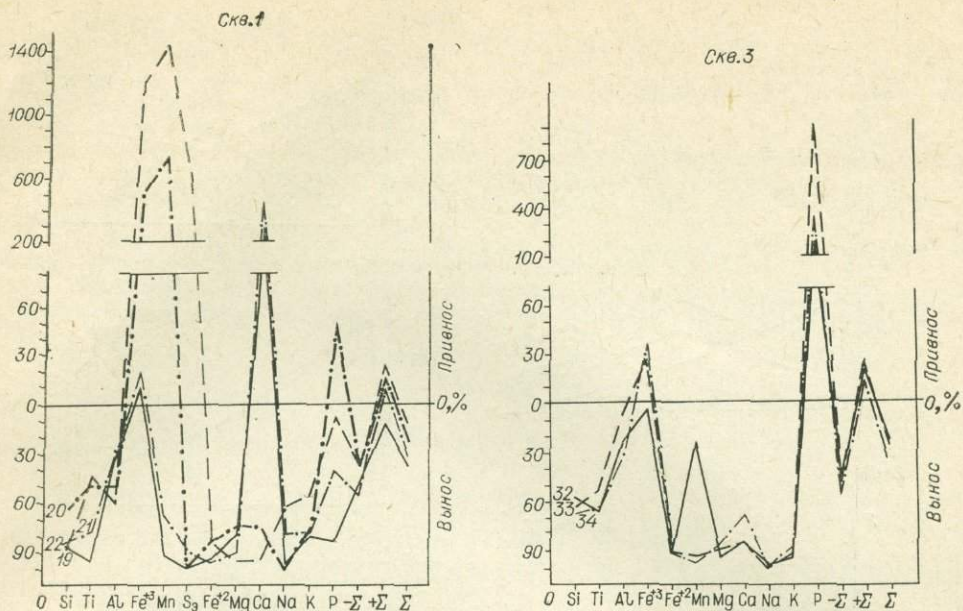


Рис. 2. Диаграммы миграции элементов в процессе метасоматоза андезито-базальта (скв. 1) и андезита (скв. 3).

породообразующих и рассеянных элементов. Возможно, цинк в этой скважине выступает как минералообразующий элемент (сфалерит). На это указывают завышенные содержания цинка по сравнению с кларком в породах. Очень хорошо кривая галлия повторяет кривую алюминия. Молибден и олово встречены на глубинах 0,1 и 1,0 м. Следует отметить повышенное содержание олова (больше чем на два порядка по сравнению с кларком для пород), причем оно не отмечено в эффузивах. Цирконий встречен везде (тысячные доли %), кроме окремненной корочки. Стронций встречен в слабо измененной породе и на глубине 0,1 м. Наиболее высокие содержания бария имеются на глубине 0,1—1,0 м. Кривая бария повторяет кривую калия, кривая иттрия повторяет кривую кальция. Кривая кобальта до 0,1 м и от 1,6 и 1,8 подобна кривой магния. В гидротермально-измененных породах в обоих случаях изоморфизм между Fe^{+3} и V нарушается — кривые ванадия имеют совершенно разные наклоны с Fe^{+3} (см. рис. 3). Итак, на термальном поле в процессе гидротермального изменения пород наряду с выносом из пород значительной части породообразующих элементов выносятся такие, как медь, галлий. Концентрации остальных элементов не изменяются или увеличиваются (марганец, цинк, олово).

На термальном поле в условиях повышенных температур и агрессивного действия растворов идет выщелачивание вулканогенных пород и формирование катионного состава растворов.

Колебания макрохимического состава растворов в котлах термального поля обуславливаются долей глубинных растворов и степенью разбавления их поверхностными водами. Для микрокомпонентов в термальных растворах, так же как и для макрохимического состава растворов, проявлена тенденция к увеличению их содержаний с повышением температуры. Обращает на себя внимание высокое содержание цинка как в растворах, так и во вмещающих породах.

Изменение состава водных вытяжек с глубиной отражает характер гидротермального перерождения пород. Менее кислым растворам соответствует в основном развитие монтмориллонита и каолинита, для более кислых характерно развитие с глинистыми минералами и опалом гипса.

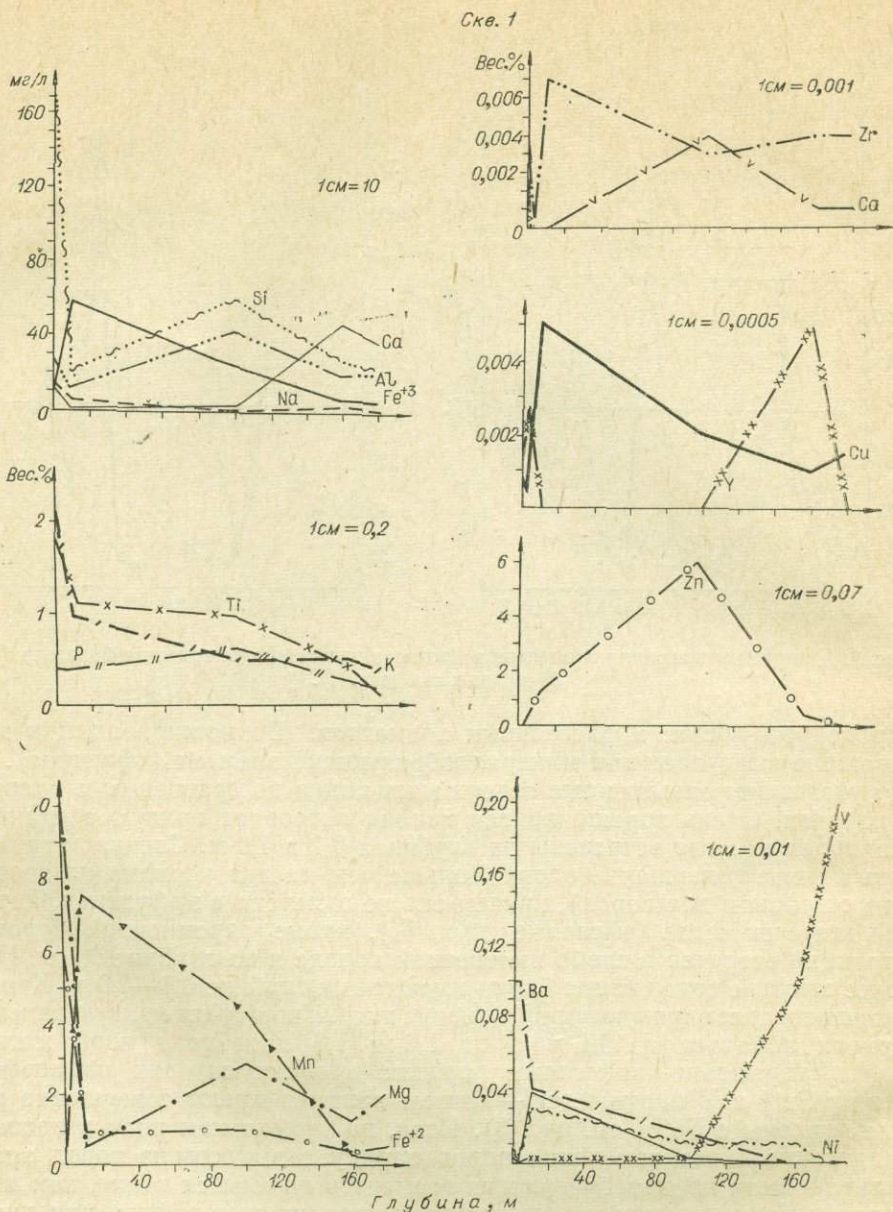


Рис. 3. Поведение породообразующих (слева) и рассеянных (справа) элементов при гидротермальном метасоматозе андезито-базальта.

Водные вытяжки из гидротермально-измененных пород содержат в повышенных концентрациях ряд рассеянных элементов.

Растворы с pH менее 5 благоприятны для нахождения кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, молибдена, марганца, стронция; слабощелочные, или почти нейтральные, — для бериллия, олова, серебра, галлия.

В процессе взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими породами в приповерхностной зоне происходит перераспределение и дифференциация главных породообразующих компонентов, с тенденцией выноса всех элементов, кроме Fe³⁺ и Mn; последние привносятся из пород более глубоких зон и наиболее выразительно обогащают поверхностную зону (0,1—1,0 м). Измененные породы обогащаются серой.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьев В. В. Условия разгрузки паужетских гидротерм на юге Камчатки.— «Тр. лабораторий вулканизма», 1961, вып. 19.

Карпов Г. А., Долгова Т. Ф. Фация гидротермальных глин на современном термальном поле Камбального хребта.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., изд-во АН СССР, 1963.

Набоко С. И., Филькова Е. М. Вертикальная зональность в гидротермальных глинах Паужетки.— «Бюлл. вулканологических станций», 1966, № 41.

Sigwaldason I. E. Mineralogiske undersøgelser over Gesteinsersættelse og postvulkanisk Aktivitet i Island.— «Beitrage zur Mineralogie und Petrographie», 1959, 6.

Г. А. КАРПОВ

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ ВЕРХНЕЙ ЗОНЫ ПРОПИЛИТОВОЙ ФАЦИИ НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ НА КАМЧАТКЕ

Стейнер (Steiner, 1953), Эллис и Вильсон (Ellis, Wilson, 1955), Набоко (1961—1965), Сигвальдасон и Уайт (1965), Русинов (1965) и другие в своих публикациях приводят материалы петрографического и минералогического изучения гидротермально-измененных пород на современных гидротермальных системах Новой Зеландии, Камчатки, Исландии, источников Стимбат, Невада и др.

В качестве новообразований по породе и первичным минералам, а также в метасоматических и тектонических трещинках и порах обнаружен обширный комплекс гидротермальных минералов, на некоторых объектах их насчитывается свыше пятидесяти. Из них наиболее распространены кварц, кальцит, альбит, адуляр, ломонит, монтмориллонит, пирит, хлорит, в меньшей степени — апатит, сфен (лейкоксен), анальцим, вайрацит, морденит, эпидот, пренит.

Обращает на себя внимание сходство парагенетических ассоциаций гидротермальных минералов действующих гидротермальных систем с пропилитизацией, типичной для более древних вулканогенных толщ. Высокая температура на глубине первых сотен метров (200° С на Паужетке, 295° С на Вайотопу), значительные дебиты растворов, очевидная свежесть гидротермальных минералов в кернах геотермальных скважин позволили предположить, что растворы относятся к минералообразующим (Steiner, 1953; Набоко, 1965; Лебедев, 1965; и др.).

Тем не менее физико-химические условия образования современных гидротермальных минералов в пропилитах субвулканической фации глубинности изучены недостаточно. Представление о генетической связи вторичных порово-трещинных минералов в недрах действующих гидротермальных систем с современными растворами до сих пор вызывает сомнения у ряда исследователей (Русинов, 1965, и др.). Вместе с тем анализ условий их образования только с позиций глубинности (Коржинский, 1961) сталкивается с рядом противоречий — например, широкое развитие таких явно глубинных, по Д. С. Коржинскому, минералов, как эпидот, пренит, альбит в приповерхностных зонах современной колонки пропилитизации (Набоко, Карпов, Розникова, 1965; Трухин, 1969; Steiner, 1953), постоянный парагенезис совершенных кристаллов ломонита и эпидота на небольшой глубине, проявление адуляризации преимущественно в верхах разрезов и т. д.

На примере двух месторождений гидротерм Камчатки — Паужетского и Больше-Банного — нами рассмотрены параметры современных хлоридно-натриевых и сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевых гидротермальных растворов, производящих метасоматическое перерождение вулканогенных пород в интервале глубин до 350 м. С. И. Набоко на Паужетском месторождении выделены три типа термальных растворов: 1) трещинные хлоридно-натриевые растворы с минерализацией до 3 г/л; 2) поровые растворы глубоких зон, сульфатно-хлоридно-кальциево-натриевые с меняющимся составом и кислотностью — щелочностью. Минерализация их достигает 6—9 г/л, $pH=6,1-9,1$; 3) поровые растворы в поверхностной зоне конденсации пара — сульфатные, сложного катионного состава, с $pH=3-4$ и минерализацией до 13 г/л.

Совершенно очевидно, что все три типа растворов тесно связаны генетически. Исходными являются трещинные растворы с относительно большой скоростью циркуляции. Они более всего близки по составу к глубинным растворам. Поровые растворы глубоких зон находятся под влиянием трещинных вод и питаются ими по волосным трещинкам. Скорость циркуляции в поровых пространствах значительно меньшая, чем в трещинах, вследствие чего увеличивается время химических реакций поровых вод с породой. В поровые растворы из пород переходят в значительных количествах щелочные и щелочноземельные металлы. Существенно изменяется анионный состав растворов за счет более подвижной газовой составляющей трещинных растворов. Поэтому поровые растворы по своему ионно-солевому составу значительно отличаются от растворов свободной циркуляции и, как правило, могут быть отнесены к другому типу растворов. В противовес существенно хлоридно-натриевым растворам свободной циркуляции поровые растворы в интервале глубин 30—220 м являются сульфатно-хлоридно-кальциево-натриевыми с гораздо более высокой общей минерализацией (табл. 1).

Анализ поровых растворов, отжатых из керна и глубинных проб из закрытой скважины, т. е. в условиях, приближенных к природным, показал для Паужетского месторождения следующее.

1. В пределах единого водоносного горизонта (псефитовые туфы), при условии свободной циркуляции растворов по трещинам, существует вертикальная гидрохимическая зональность. Она выражается в обогащении растворов в верхних горизонтах Na , SO_4^{2-} , H_2S и CO_2 . На глубине, параллельно с увеличением температуры, в растворе увеличивается содержание K^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- и H_2SiO_3 .

2. С ростом температуры с глубиной понижается pH растворов (с 8,2 на изливе при $T=100^\circ C$ до 6,1 на глубине 145—160 м при $T=170^\circ C$), Eh сдвигается в сторону слабвосстановительной среды (от —33 мВ на глубине 30 м до —113 мВ на 145 м).

3. Границы гидрохимических зон могут быть нерезкими в случае хороших фильтрационных свойств пород и более четкими при наличии в разрезе разнородных по проницаемости горизонтов пород.

4. При сохранении общей гидрохимической зональности растворов свободной циркуляции состав поровых растворов может быть иным. Последнее определяется различиями в динамике поровых растворов, внутрипоровым давлением, размером пор и литологическими особенностями пород.

5. Трещинное минералообразование отражает гидрохимическую обстановку в растворах свободной циркуляции, и минералогическая вертикальная зональность в первую очередь свидетельствует о зональности гидрохимической.

6. В силу специфичности гидрохимической обстановки в порах минеральные ассоциации последних могут значительно отличаться от трещинных при их разновозрастности.

Химизм растворов верхней зоны пропилитовой фации Паужетского месторождения гидротерм, мг/л

Компоненты	В действующей скв. 8 на изливе	В выстоявшейся скв. 8 на глубине				Поровые растворы из керна скв. К-12 (по Набоку и др., 1965), глубина		
		30 м	95 м	120 м	150 м	30 м	170 м	220 м
NH ₄ ⁺	2,0	2,0	1,8	1,8	2,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Na ⁺	929,0	821,6	806,4	800,6	800,8	1419,5	1519,1	1802,0
K ⁺	84,4	70,0	78,4	80,0	84,4	105,5	65,5	84,5
Ca ²⁺	52,2	44,3	47,8	49,9	50,5	1674,5	1260,8	1536,5
Mg ²⁺	2,1	0,7	1,5	0,9	1,0	65,5	43,7	131,0
Fe ²⁺	Не обн.	0,0	0,0	0,0	0,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Fe ³⁺	Не обн.	0,0	0,0	0,0	0,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Σ	1069,7	851,8	879,9	876,0	886,1	3265,0	2889,2	3554,0
Cl ⁻	1483,6	1340,3	1343,3	1326,1	1343,8	2732,1	2568,2	1999,0
HCO ₃ ⁻	6,1	34,2	37,8	52,5	43,9	Не обн.	244,0	Не опр.
CO ₃ ²⁻	24,9	0,0	0,1	0,1	0,0	Не обн.	0,0	Не опр.
SO ₄ ²⁻	101,6	80,0	78,2	68,0	62,0	3420,0	1983,6	5344,2
F ⁻	0,08	0,12	0,11	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Σ	1606,2	1454,5	1480,3	1440,6	1455,7	6152,1	5795,8	9210,0
H ₂ SiO ₃	310,7	244,4	286,3	279,0	253,5	1426,7	518,8	518,8
CO ₂ своб.	Не опр.	31,9	30,34	29,74	28,64	Не опр.	Не опр.	Не опр.
H ₂ S	Не опр.	3,74	3,25	3,09	3,31	Не опр.	Не опр.	Не опр.
pH	8,2	6,6	6,5	6,2	6,17	7,3	9,1	6,1
Eh	Не опр.	-33	Не опр.	Не опр.	-113	Не опр.	Не опр.	Не опр.
T °C	100	125	155	166	170	25	25	25
Формула Курлова	M _{3,0} C193SO ₅ Na89Ca6K5	M _{2,6-2,7} C194-95SO ₄₋₃ Na88Ca6K5				M ₉₋₁₁ SO ₄ 41-66Cl33-55 Ca46-54Na40-49		

Примечание. Аналитики: Р. Р. Лебедев и Е. П. Рябичкина.

Гидротермы Больше-Банного месторождения являются высокотемпературными (до 170°С), слабominерализованными (до 1 г/л), со слабощелочной реакцией на изливе (pH=8—9). Растворы здесь циркулируют по зонам трещиноватости в толще андезитов и их туфов.

В условиях действующей скважины состав растворов, отобранных с разных глубин, не обнаруживает существенных различий (табл. 2).

В то же время гидрохимический профиль выстоявшейся скважины неоднороден. Как и на Паужетском месторождении, обнаруживается четкое увеличение с глубиной содержания K⁺, Ca²⁺ в меньшей степени HCO₃⁻ и уменьшение Na⁺ и SO₄²⁺ в растворе. Следовательно, и в данном случае имеет место гидрохимическая зональность растворов, проявление которой, видимо, надо связывать с различной растворимостью компонентов в зависимости от температуры и давления, а также с реакциями трансформации таких компонентов, как углекислота, сульфидная и сульфатная сера.

Наши исследования показали, что в условиях чрезвычайно слабопроницаемых пород (андезиты этого месторождения имеют коэффициент фильтрации 10⁻⁵—10⁻⁴ см/с) поровые растворы играют наиболее существенную роль в перерождении пород. Как видно из табл. 2, поровый раствор, отжатый из измененного андезита с глубины 130 м, имеет почти в 3 раза более высокую общую минерализацию, чем трещинные растворы. Характерно, что высокую концентрацию в поровых растворах

Химизм растворов верхней зоны пропиловитовой фации Больше-Банного месторождения гидротерм, мг/л

Компоненты	В выстоявшейся скважине			В действующей скважине				
	К-13		К-31 поровый р-р с гллуб. 130 м	К-12				К-31 глубина 130 м
	глубина 80 м	глубина 240 м		На изливе		глубина 43 м	глубина 50 м	
			паровая фаза	водная фаза				
NH_4^+	17,2	16,2	Не опр.	0,7	0,1	0,1	0,0	0,1
Na^+	257,50	198,40	234,7	4,7	287,1	261,5	266,6	274,4
K^+	8,98	13,12	84,5	0,6	22,4	20,8	20,8	23,2
Mg^{2+}	Не опр.	Не обн.	Не опр.	11,3	0,5	0,6	0,4	0,5
Ca^{2+}	64,13	80,16	603,9	4,4	20,6	22,0	17,8	20,0
Fe^{2+}	Не обн.	Не обн.	Не опр.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Fe^{3+}	Не обн.	6,05	Не опр.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Σ	346,81	313,93	923,1	21,7	330,7	305,0	305,6	318,1
Cl^-	108,5	107,10	671,0	2,8	100,7	93,6	92,9	100,0
HCO_3^-	199,0	213,0	76,2	67,1	19,5	95,2	78,1	95,2
CO_3^{2-}	Не обн.	Не обн.	Не опр.	Не обн.	17,8	0,0	Не обн.	Не обн.
SO_4^{2-}	388,9	344,9	1070,0	0,8	459,2	418,9	419,7	428,0
Σ	696,4	670,0	1817,2	70,7	596,2	607,7	590,7	623,2
H_2SiO_3	47,9	47,9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	151,5
HBO_2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	9,3	9,7
CO_2 своб.	Не опр.	25,0	Не опр.	83,6	0,0	1,7	0,9	10,0
pH	7,4	6,9	6,7	5,22	8,0	6,76	7,4	6,83
Eh	Не опр.	Не опр.	Не опр.	405	108	167	250	Не опр.
T, °C	120	161	25	100	100	134	138	165

Примечание. Аналитики: Е. А. Дорохова, М. Н. Петрикова, Р. А. Шувалов.

имеют компоненты, являющиеся второстепенными в растворе свободной циркуляции.

Отмеченные особенности состава свободных и поровых растворов верхней зоны пропиловитизации находятся в хорошем соответствии с гидротермальным минералообразованием во вмещающих породах Паужетского месторождения. Четкая гидрохимическая зональность в хорошо проницаемых псефитовых туфах Паужетки подчеркивается вертикальной метасоматической зональностью пропиловитизированных боковых пород (Набоко, Карпов, Розникова, 1965). В парагенетической ассоциации минералов, кристаллизующихся в условиях поровых и тонкотрещинных пространств, также отмечается определенная специфичность, в то время как для слабопроницаемых андезитов Больше-Банного месторождения не удалось подметить такой же четкой вертикальной зональности. Здесь гидротермальные изменения приурочены главным образом к трещиноватым зонам, причем комплекс гидротермальных минералов в вертикальном профиле обнаруживает значительную однородность.

Обращает на себя внимание тот факт, что в общем, несмотря на различный химических состав и минерализацию термальных растворов рассматриваемых месторождений, ассоциации гидротермальных минералов, обнаруженные в керне последних имеют много общего.

Проведенные исследования, в том числе экспериментальные работы по длительному выстаиванию эталонов пород и минералов в геотермальных скважинах, позволяют считать, что основным фактором изменения

пород и гидротермального минералообразования на глубине современных гидротермальных систем является сама термальна́я вода. Температурный режим слабоминерализованных растворов в значительной степени определяет рН среды и интенсивность реакций гидротермального минералообразования. Метасоматическое изменение пород происходит в обстановке сопряженных процессов выщелачивания (главным образом щелочных металлов и кремнезема) и переотложения материала в условиях микротрещин и пор. Специфичность поровой и трещинной минерализации является главным образом следствием вариации интенсивности теплопереноса в условиях анизотропной среды.

ЛИТЕРАТУРА

- Коржинский Д. С. Зависимость метаморфизма от глубинности вулканогенных формаций.— «Тр. лаборатории вулканологии», 1961, вып. 19.
- Набоко С. И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород.— «Тр. лаборатории вулканологии», 1961, вып. 19.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Набоко С. И., Карпов Г. А., Розникова А. П. Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование.— В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.
- Русинов В. Л. О находках пренита и кластического характера эпидота в породах некоторых областей современного гидротермального метаморфизма.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1965, № 2.
- Сигвальдасон Г. Е., Уайт Д. Е. Гидротермальные изменения пород, наблюдаемые по кернам двух буровых скважин (источники Стимбот, Невада).— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.
- Трухин Ю. П. Некоторые особенности гидротермального метаморфизма на Большем Банном месторождении.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.
- Ellis A. J., Wilson S. H. The hut from the Wairakei. Taupo thermal region from output, 1955.
- Steiner A. H. Hydrothermal alteration of Wairakei, New Zeland.— *Econ. Geol.*, 1953.

С. И. НАБОКО,

Г. Ф. ПИЛИПЕНКО, В. И. ВИНОГРАДОВ

(Институт вулканологии СО АН СССР, ИГЕМ)

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ СЕРЫ В ГИДРОТЕРМАХ УЗОНА

Гидротермальная система Узона представляет большой интерес для изучения минералообразующей и рудообразующей деятельности современных термальных вод. Здесь отмечается исключительно высокая плотность теплового потока, в местах выходов парогидротерм породы интенсивно изменены и часто содержат высокие концентрации аурипигмента, реальгара и некоторых других рудных минералов. На термальных площадях обнаружены также проявления жидких битумов (нефти). Эти и некоторые другие особенности узонских терм стимулировали постановку здесь комплекса исследований, в том числе изучение изотопного состава серы. Ниже сообщаются первые результаты этого изучения.

Газогидротермы Узона выходят в пределах крупного кальдерообразного понижения, как бы на дне огромной чаши, сплошь окруженной крутыми, иногда почти отвесными склонами. Это создает превосходные условия для стока и накопления на дне понижения дождевых и талых вод. В результате дно долины сильно заболочено, в локальных понижениях образовалось большое количество озер. Общий сток вод осуше-

ствляется по р. Шумной, проложившей себе путь через южную стенку этой своеобразной структуры.

Выходы термальных вод четко локализованы и контролируются системой разломов. До своего выхода на поверхность глубинные воды и газы проходят через мощную толщу рыхлых отложений, заполненных грунтовыми водами. Это неизбежно вызывает смешение разных типов вод и преобразование их химического состава. Детальными исследованиями было показано (Г. Ф. Пилипенко), что все наблюдаемое в пределах Узонской системы многообразие химических составов вод объясняется метаморфизацией первичной глубинной воды. По составу первичные воды хлоридно-натриевые с небольшим количеством сульфата. В газовой составляющей преобладает углекислота и сероводород. Содержание последнего в газах по замерам, произведенным непосредственно у места их выхода, достигает 15 объемных процентов. Столь высокие концентрации сероводорода были известны ранее лишь для газов некоторых газонефтяных месторождений и всегда рассматривались как уникальные. Естественно, что вблизи поверхности происходит частичное окисление сероводорода. В грифонах отмечается взвесь элементарной серы, а в составе воды повышается концентрация сульфат-иона, и вода приобретает кислую реакцию. Поэтому сульфат преобладающей части термальных вод Узона имеет смешанное происхождение. Часть его привносится первичными глубинными водами, а другая часть образуется вблизи поверхности за счет окисления сероводорода. Это обстоятельство находит свое отражение в изотопном составе серы ($\delta S^{34}\text{‰}$):

Сероводород на выходах парогазовых струй	-1,6; 0,0; +1,8; +3,0
Пирит из измененных пород термальных площадок	-6,1; -5,2; -4,6; -2,4; -2,8; +1,1
Реальгар	+1,1
Сера самородная	-3,3; +1,3
Выцветы сульфатов на поверхности термальных площадок	-2,5; +1,1
Сульфат-ион термальных источников	-0,5; +13,6; +3,7; +5,5; +6,1; +11,5; +15,5; +22,4

Изотопный состав сульфидной серы довольно постоянен. Он практически одинаков как для сульфидов металлов, так и для сероводородной серы в газах. В целом изотопный состав сульфидной серы Узона близок к метеоритному. Такой состав легко согласуется с представлениями о ее глубинно-подкоровом источнике, хотя этот вывод нельзя считать однозначным. Окисление сульфидов, как известно, не сопровождается изотопным фракционированием, и сера образующегося сульфата имеет тот же изотопный состав, что и в исходном сероводороде. Поэтому почти во всех пробах кислых сульфатных вод изотопный состав серы оказался близким к нулевому. В целом состав сульфатной серы в термальных водах Узона колеблется в широких пределах от $-0,5$ до $+22,4\text{‰}$. Интересно, что верхние значения δS^{34} получены для вод, которые по своему химическому составу ближе всего отвечают неизменным глубинным водам. Оба источника, где обнаружена обогащенная тяжелым изотопом сера, располагаются в периферийной части термальной системы и не содержат в своем составе даже следов сероводорода. Поэтому и примесь сульфата поверхностного происхождения в составе этих вод наименее вероятна. Можно считать, следовательно, что изотопный состав сульфатной серы около $+20\text{‰}$ отвечает нижнему возможному пределу состава серы глубинного сульфата.

Таким образом, общие закономерности в распределении изотопов серы в гидротермах Узона аналогичны таковым для других гидротермальных систем областей активного вулканизма (Вайракей, Горячий

Пляж). Как было показано в предыдущей статье одним из авторов, изотопный состав сульфатной серы вулканических гидротерм +20‰ логичнее всего объяснять участием в составе термальных вод сульфата морского происхождения. Такой вывод не противоречит общей геологической позиции района выхода узонских терм. Структура Восточно-Камчатского поднятия, к осевой части которой приурочены узонские термы, обрамляется с востока и запада выходами рыхлых мезокайнозойских отложений, которые могут содержать реликтовые морские воды. К северо-востоку от Узона к этим отложениям приурочены проявления нефти и соленых вод. Частичное питание гидротерм Узона за счет подтока подземных вод из мезокайнозойских отложений прилегающих депрессий легко объяснило бы (по В. И. Виноградову) наблюдаемый изотопный состав сульфатной серы узонских вод.

Ю. П. ТРУХИН, В. В. ПЕТРОВА

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТАСОМАТОЗА И ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ВО ВРЕМЕНИ

(на примере Больше-Банного геотермального месторождения на Камчатке)

Больше-Банное месторождение гидротерм находится в пределах юго-восточной Камчатки, в 60 км юго-западнее г. Петропавловска-Камчатского. В структурном плане район месторождения располагается в юго-восточной части Начикинской поперечной зоны поднятий, следующей в северо-западном направлении от восточного побережья Камчатки на широте Саранной и Авачинской бухт к Южным отрогам Срединного хребта. Месторождение локализовано в зоне дугового в плане разлома, обрамляющего с юга кольцевую вулcano-тектоническую структуру, выделенную на юго-восточном крыле Начикинского поднятия (Эрлих, Трухин, 1969). В строении Больше-Банного месторождения участвуют породы неогена (N_1^2Br), представленные лавами андезитов, туфами андезито-дацитового, дацитового и липаритового состава. В подчиненном количестве присутствуют лавовые потоки четвертичных оливиновых базальтов.

Общий характер гидротермального метасоматоза пород Больше-Банного месторождения. Метасоматоз на Больше-Банном геотермальном месторождении происходит под действием сульфатно-хлоридно-натриевых перегретых термальных вод (табл. 1). Изучение кернa разведочных скважин глубиной до 1000 м показало, что гидротермальной переработке подвержен весь ряд вмещающих гидротермы эффузивно-пирокластических пород от основных до кислых по составу. При этом, как правило, наибольшей переработке подвержены эффузивные и пирокластические породы основного и среднего состава.

Наличие в составе продуктов гидротермального метасоматоза пород месторождения таких минералов, как альбит, адуляр, эпидот, хлорит, кальцит, гидрослюда, кварц, пирит, позволяет отнести гидротермально-измененные породы Больше-Банного месторождения к формации пропилитов. Учитывая, что в ряду отмеченных на месторождении гидротермальных минералов наиболее распространены кварц, альбит, адуляр и гидрослюда, пропилиты Больше-Банного месторождения могут быть

Химический состав термальных вод Больше-Банного месторождения (скв. 14; $T=170^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=8,3$)

Катионы	г/л	мг·экв	мг·экв. %	Анионы	г/л	мг·экв	мг·экв. %
NH_4^+	0,0002	—	—	Cl^-	0,104	2,97	19,2
Na^+	0,278	12,09	85,9	SO_4^{2-}	0,460	9,60	65,9
K^+	0,014	0,37	2,6	HCO_3^-	0,122	2,00	13,6
Ca^{+2}	0,032	1,62	11,5	CO_3^{2-}	0,057	0,19	1,3
Сумма	0,0324	14,08	100,0	Сумма	0,743	14,76	100,0
H_2SiO_3	243,0						
HBO_3	7,0—8,3						
Общая минерализация	1,3						

отнесены к адуляр-серицитовой и альбит-серицитовой минеральным фациям метаморфизма (по Н. И. Наковнику, 1964).

В комплексе вторичных минералов пропицитизированных пород Больше-Банного месторождения присутствуют цеолиты (ломонтит, томсонит), не включенные Н. И. Наковником в число типоморфных минералов пропицитов. Наличие в пропицитизированных породах минералов группы цеолитов типично для современных гидротермальных месторождений (Набоко, 1963; Стейнер, 1953).

Для характеристики сходства или различия гидротермального изменения пород месторождения в различных его частях нами используются составы замещающих комплексов вторичных минералов, образующихся при замещении вкрапленников плагиоклазов эффузивных пород и кристаллов и обломков плагиоклазов пирокластических пород. Это более целесообразно, чем установление общности или различия гидротермального изменения пород сопоставлением всей совокупности вторичных минералов, замещающих первичные компоненты породы. С одной стороны, в основе этого лежит селективный характер замещения при гидротермальном метасоматозе первичных компонентов пород. Так, Н. И. Наковник отмечает, что при гидротермальном метасоматозе «замещение происходит в соответствии с исходным составом минералов», и далее подчеркивает: «Так полевые шпаты очень редко замещаются минералами чуждого состава, например актинолитом, хлоритом, сидеритом, пиритом, рутилом, которыми обычно замещаются темноцветные компоненты, последние же очень редко замещаются альбитом» (Наковник, 1954, с. 91). Если учитывать литологическую неоднородность толщи, плагиоклазы являются единственным первичным компонентом эффузивных и пирокластических пород, отличающимся относительно большой стабильностью химического состава и степени индивидуализации кристаллов.

При замещении плагиоклазов образуется ряд комплексов вторичных минералов. Используя вторичные минералы — альбит, адуляр, цеолит и гидромусковит — как индикаторные, замещающие комплексы можно выделить в шесть групп или метасоматических зон.

Ниже рассмотрен характер метасоматической зональности Больше-Банного месторождения:

Метасоматическая зона

Комплекс вторичных минералов, развивающихся по плагиоклазу

Альбит-цеолитовая

Альбит-ломонтит-кальцит
Альбит-ломонтит-кальцит-эпидот

Адулярная

Адуляр-кальцит-эпидот
Адуляр-гидромусковит-кальцит-эпидот

Альбитовая	Альбит-кальцит-апатит
Альбит-гидрослюдистая	Альбит-гидромусковит-кальцит-эпидот
Адуляр-альбитовая	Альбит-адуляр-гидромусковит-эпидот
	Альбит-адуляр-кальцит-эпидот
Кварц-гидрослюдистая	Кварц-гидрослюда

Пространственная ориентировка метасоматических зон контролируется системой тектонических нарушений, ориентированных под углом 75—80° с падением на юг.

Метасоматические реакции в формировании химического состава термальных растворов в верхней зоне термального потока. Согласно данным большинства исследователей современных гидротермальных систем, химический состав термальных растворов в верхней зоне восходящих термальных потоков определяется, во-первых, его исходным составом; во-вторых, гидрохимическим взаимодействием гидротермального потока с водоносными комплексами гидрогеологической зоны; в-третьих, взаимодействием термальных растворов с вмещающими породами.

В настоящей работе рассматривается роль метасоматических реакций в формировании химического состава гидротерм. При этом мы вынуждены ограничиться данными по химическому преобразованию пород в недрах месторождения, глубинами, не превышающими 1000 м.

С тем чтобы с определенностью установить значение реакций взаимодействия пород с фильтрующимися термальными растворами в формировании химического состава последних, необходимо прежде всего оценить геохимический эффект метасоматоза*.

Вопрос о геохимическом эффекте метасоматоза ставился неоднократно. В результате охарактеризована общая направленность химического преобразования пород при формировании различных метасоматических зон в ходе современного гидротермального процесса (Стейнер, 1953; Эллис, Уилсон, 1960; Набоко, 1963). Однако литологическая неоднородность вмещающих термы толщ и преимущественная роль пирокластических пород в них не позволила авторам установить точный баланс движения вещества. Это в первую очередь обусловлено трудностью определения химического фона исходных пород, подвергнутых гидротермальному воздействию.

При изучении Больше-Банного месторождения мы находимся в более выгодных условиях, поскольку в разрезе месторождения в отдельных блоках более 60% пород представлено эффузивами (андезитами и базальтами). Это способствует установлению твердого химического фона. Менее определенные выводы могут быть получены в оценке привноса-выноса при гидротермальном преобразовании пирокластических пород, однако общая направленность преобразования химического состава пород может быть установлена. При установлении химического фона проводились литолого-петрографические и химические сопоставления пород, взятых из керна месторождения, и неизмененных пород района месторождения. Этому способствовала неоднородность интенсивности гидротермального изменения вмещающей гидротермы толщи, позволяющая обнаружить слабо измененные, а в отдельных случаях совершенно неизмененные образцы пород.

Баланс привноса-выноса породообразующих элементов при гидротермальном метасоматозе определялся с помощью методики пересчета результатов химических анализов (табл. 2, 3) по атомно-объемному методу, предложенному Ю. В. Казициным и В. А. Рудником (1968).

Для определения результирующего геохимического эффекта достаточно знать: объем толщи, подвергнутой гидротермальному метасомато-

* Имеется в виду количественная оценка привноса-выноса компонентов при метасоматозе вмещающей толщи пород.

Средний химический состав пород Больше-Банного месторождения, вес. %

Окислы	Неизменные породы			Измененные породы																	
	базальт	андезит	туф липарита	Альбит-цеолитовая зона		Адулярная зона		Альбитовая зона				Альбит-гидрослюдистая зона				Адуляр-альбитовая зона				Кварц-гидрослюдистая зона	
				Базальт		Андезит		Андезит		Туф липарита		Базальт		Андезит		Андезит (подзона 1)		Андезит (подзона 2)		Андезит	
				вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)	вес. %	привнос (+) вынос (-)
SiO ₂	51,64	56,05	71,18	54,94	+3,30	62,39	+6,34	61,19	+5,14	73,15	+1,97	62,91	+11,27	70,30	+14,25	68,08	+12,03	66,14	10,09	69,57	13,52
TiO ₂	1,06	0,91	0,23	0,87	-0,19	0,80	-0,11	0,90	-0,01	0,28	-0,05	0,70	-0,86	0,37	-0,34	0,70	-0,21	0,77	-0,14	0,49	-0,31
Al ₂ O ₃	18,39	18,44	16,29	17,84	-0,55	17,68	-0,76	16,54	-1,90	13,32	2,97	16,46	-1,97	15,67	-2,77	15,70	-2,74	14,28	-4,16	17,19	-1,25
FeO+Fe ₂ O ₃	8,94	8,13	2,24	8,44	-0,50	6,08	-2,05	8,34	+0,21	3,63	+1,89	6,40	-0,88	3,47	-4,66	4,36	-0,77	5,59	-2,54	2,38	-5,75
MnO	0,20	0,18	0,04	0,23	+0,03	0,13	-0,05	0,19	-0,02	0,05	+0,01	0,16	-0,94	0,09	-0,09	0,12	-0,06	0,14	-0,04	0,08	-0,10
MgO	4,80	3,67	0,51	5,49	+0,69	2,32	-1,35	3,17	-0,50	0,81	+0,80	3,18	-1,62	1,20	-2,47	1,67	-2,00	3,33	-0,34	0,92	-2,75
CaO	9,80	7,45	2,36	7,14	-2,66	4,58	-2,86	4,76	-2,68	1,46	-0,90	4,28	-3,52	2,12	-5,32	3,94	-4,50	2,64	-0,80	1,94	-5,50
Na ₂ O	2,82	3,63	3,97	3,84	+0,60	2,91	-0,72	3,66	+0,03	3,71	-0,26	3,68	+0,86	3,43	-0,20	2,90	-0,73	2,92	+0,20	0,81	-2,82
K ₂ O	1,01	1,55	3,18	1,07	+0,06	3,12	+0,57	1,26	-0,29	3,59	+0,41	2,23	+1,22	3,15	+1,60	3,50	+1,95	3,16	+1,61	6,62	+5,07
Число анализов	7	5	5	4		5		5		6		10		10		11		4		1	

Примечание. В таблице приводятся результаты квантометрического химического анализа пород. Анализы выполнены в Институте геологии и геофизики СО АН СССР. Аналитик Арнаутов. Результаты анализов приведены к 100% за вычетом H₂O.

Средние химические составы пород Больше-Банного месторождения

Элементы	Неизменные породы			Измененные породы							
	базальт	андезит	туф липарита	Альбит-цеолитовая зона		Адуляровая зона		Альбитовая зона		Альбитовая зона	
				Базальт		Андезит		Туф липарита		Андезит	
				г/1000 см ³	привнос (+) вынос (-)	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)
Si	622,39	680,78	765,64	622,62	+0,23	742,42	+61,51	817,77	+52,13	688,40	+7,62
Ti	16,38	14,15	5,80	13,67	-2,60	12,22	-1,93	7,28	+1,48	13,03	-1,12
Al	251,06	253,75	221,40	218,56	-22,50	241,04	-12,71	185,01	-36,41	215,33	-38,42
Fe	193,00	155,76	78,33	158,03	-34,97	113,13	-42,56	50,17	-28,16	143,81	-11,85
Mn	4,01	3,56	2,92	4,22	+0,24	2,55	-1,01	1,16	-1,76	3,02	-0,54
Mg	74,51	57,43	20,31	79,48	+4,97	33,49	-23,94	11,60	-8,71	45,84	-11,59
Ca	180,61	138,12	47,41	125,59	-55,02	84,81	-53,31	35,04	-12,37	80,64	-57,48
Na	54,01	70,02	57,53	61,29	+7,28	66,74	-3,28	56,23	-1,30	65,31	-4,71
K	21,61	33,36	63,66	21,43	-0,18	57,61	+24,25	79,07	+15,41	25,52	-7,84
O	1158,82	1188,21	1163,43	1110,39	-48,43	1211,27	+23,06	1177,07	+13,64	1142,07	-46,14
Число анализов	7	5	5	4		5		6		4	

Примечание. Результаты анализов пересчитаны по атомно-объемному методу (Казини, Рудник, 1968). Исходные данные в табл. 2.

Элементы	Измененные породы									
	Альбит-гидрослюдистая зона				Адуляр-альбитовая зона				Кварц-гидрослюд. зона	
	Базальт		Андезит		Андезит (подзона 1)		Андезит (подзона 2)		Андезит	
	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)	г/100 см ³	привнос (+) вынос (-)
Si	809,80	+187,41	768,82	+88,04	766,46	+85,68	732,20	+51,42	874,26	+193,47
Ti	5,66	-10,72	8,02	-6,13	10,26	-3,69	11,19	-2,96	11,53	-2,62
Al	179,79	-17,27	195,55	-58,20	200,81	-52,94	179,18	-74,57	239,19	-14,56
Fe	44,78	-148,22	58,18	-97,38	78,44	-77,22	94,15	-61,51	41,53	-114,23
Mn	1,21	-2,80	1,69	-1,87	2,21	-1,35	2,57	-0,99	1,64	-1,92
Mg	9,53	-64,98	18,92	-38,51	24,52	-32,91	47,61	-9,82	14,79	-42,62
Ca	24,48	-156,13	35,38	-102,74	51,30	-86,82	44,79	-93,33	37,24	-100,88
Na	61,60	+7,59	57,83	-12,12	52,45	-17,55	68,88	-1,14	16,16	-53,86
K	68,30	+46,75	59,16	+25,80	69,42	+36,06	62,20	+28,84	147,77	-114,91
O	1152,78	-6,04	1136,33	-51,88	1153,60	-34,61	1122,95	-65,26	1292,72	+104,51
Число анализов	10		10		11		4		1	

Баланс вещества на Больше-Банном месторождении, млн. т/км³

Элементы	Метасоматическая зона							Баланс вещества по месторожд. в целом
	альбит-целитовая	альбитовая	альбит-адуляровая	альбит-гидрослюдистая	альбит-адуляро-гидрослюдистая	адуляровая	кварц-гидрослюдистая	
Si	+0,005	+0,6	+3,8	+32,5	+2,0	+15,7	+10,9	+65,5
Ti	-0,6	-0,1	-0,2	-2,1	-0,09	+0,06	-0,2	-2,7
Fe	-0,8	-1,0	-3,8	-32,3	-1,8	-9,5	-7,2	-56,4
Mn	+0,005	-0,05	-0,06	-0,6	-0,03	-0,4	-0,1	-1,2
Mg	+0,1	-1,0	-1,2	-13,1	-0,7	-4,1	-3,1	-23,1
Ca	-1,3	-5,0	-5,1	-34,1	-2,0	-7,8	-7,9	-63,2
Na	-0,2	-0,4	+0,2	-2,4	-0,4	-0,6	-3,4	-6,8
K	-0,004	-0,7	+1,5	+9,0	+0,8	+5,3	+5,5	+21,4
O	-1,1	-4,0	-2,3	-12,6	-0,8	+4,8	+3,1	-12,9

Примечание. (+) — привнос вещества; (-) — вынос вещества.

зу; объемный процент каждой метасоматической зоны в рассматриваемой толще; объемный процент всех исходных типов пород в метасоматической зоне и значение привноса-выноса компонентов при метасоматозе всех типов пород в зоне.

В блоке пород месторождения, для которого составлялся баланс, 81% объема пород охарактеризован химически. Туфы липаритов, по данным их петрографического изучения, не сопровождаются существенным химическим преобразованием при гидротермальном метаморфизме и в химическом балансе условно принимается их нейтральность. Эти породы в рассматриваемом блоке составляют около 7 объемных процентов.

Таким образом, в балансовый расчет не включено порядка 12% объема пород, представленных туфами андезито-дацитов и дацитов. Однако из сопоставления направленности изменения химического состава туфов андезито-дацитов и дацитов с андезитами следует общность их химического преобразования при метасоматозе. Отличия заключаются в количественных соотношениях привноса-выноса компонентов. Из этого следует, что полученные ниже балансовые оценки привноса-выноса породообразующих компонентов несколько занижены по отношению к действительным значениям, однако ошибка при этом будет находиться в пределах, близких десяти-пятнадцати процентам.

Балансовый расчет производился простейшим путем по уравнению

$$m_i = V_n P_n (P_1 \Delta i + P_2 \Delta i + P_3 \Delta i + P_4 \Delta i + P_5 \Delta i),$$

где m_i — количество привноса-выноса по i в данной метасоматической зоне (i — ряд породообразующих элементов); P_n — объемный процент данной метасоматической зоны в рассматриваемом блоке пород; Δi — значение привноса-выноса по i при метасоматозе данного типа исходных пород в метасоматической зоне; V_n — 1 км³ толщи, подвергнутой гидротермальному метасоматозу. Значение привноса-выноса определяется суммированием значений m_i , полученных по каждому компоненту в пределах выделенных метасоматических зон. Результаты приведены в табл. 4. Из полученных результатов следует, что геохимический эффект гидротермального метасоматоза блока пород объемом в 1 км³ выражается привносом 65,5 млн. т кремния, 21 млн. т калия и выносом 56 млн. т железа, 1,5 млн. т марганца, 23 млн. т магния, 63 млн. т кальция, 7 млн. т натрия.

Значения времени извлечения различных компонентов из гидротермально-измененных пород Больше-Банного месторождения

Элементы	Содержание в растворах, мг/л	Вынос растворами в год	Вынос (-) при метасоматозе 1 км ³ пород, млн. т	Время извлечения, лет
Si	65—83	415	+65,6	—
Fe	0,67*	3,3	-56,4	1,66·10 ⁷
Mn	0,42*	2,1	-1,2	5,7·10 ⁵
Mg	1,90	9,5	-23,1	2,43·10 ⁶
Ca	16,63—34,39	170	-63,2	3,75·10 ⁵
Na	217,4—317,4	1680	-6,8	4,4·10 ³
K	15,17—27,14	136	+21,4	—

Примечание. Звездочка (*) обозначает приближенно-количественный анализ сухих остатков. Чувствительность определения алюминия, железа, марганца 10^{-3} %. Аналитик А. Хохлова.

Представляются интересными результаты, отражающие поведение кислорода в ходе гидротермального метасоматоза. Вопреки распространенному мнению о стабильности содержания кислорода при метасоматозе, из табл. 4 видно, что кислород выносится из породы, и в больших количествах. Из блока пород объемом в 1 км³ вынесено около 13 млн. т кислорода. На подвижность кислорода при метасоматозе указывал А. Г. Бетехтин (1947), в последнее время на миграцию кислорода обратили внимание Ю. В. Казицын и В. А. Рудник (1968), подчеркивая при этом ограниченность применения метода Барта для составления геохимических балансов при изучении метасоматитов.

Из табл. 2—4 видно, что количество вынесенной из пород массы компонентов не компенсируется массой привнесенного вещества, что находит отражение в понижении объемных весов пород.

Роль метасоматических реакций в формировании химического состава терм можно рассмотреть на таком примере. Для извлечения из пород вынесенного количества кальция с учетом суммарного выноса кальция растворами, выводимыми на поверхность скважинами, потребуется 210 тыс. лет. Такого рода расчеты показывают, что наличие в растворах Ca, Mn, Mg, Al может быть в существенной мере обеспечено их извлечением из пород в ходе метасоматического процесса, элементы — кремний и калий, а также большая часть натрия — поступают в верхнюю зону термального потока из его глубинных частей. Однако масштабы выноса из пород породообразующих элементов трудно связать с растворами, разгружающимися на поверхности в настоящее время и имеющими рН=7,0—8,4, а на глубинах ниже уровня парообразования (гл. 145—160 м) при $T=160—170^{\circ}\text{C}$; рН=6,1; Eh=113 (Карпов, 1970). Это в первую очередь касается таких элементов, как алюминий и железо, растворимость которых при существующих рН (до 6,1) весьма мала. Содержание этих элементов в гидротермах Больше-Банного месторождения не превышает $C_{Al}=0,16$ мг/л, $C_{Fe}=0,67$ мг/л.

Действительно, извлечение компонентов пород растворами складывается из химического взаимодействия пород с гидротермами, перехода ряда элементов в раствор и последующей их транспортировки движущимся растворителем к зоне разгрузки и за ее пределы. Массу растворенных элементов, которая выносится гидротермами на месторождении в единицу времени, легко оценить, зная суммарную разгрузку термальных растворов и концентрации в них отдельных компонентов (табл. 5). В ка-

честве единицы времени принято время, равное одному году. Величина разгрузки гидротерм на месторождении принята равной 150 л/с, т. е. количество перегретых растворов, выведенное к поверхности скважинами с площади около 1 км². Нам известно количество вынесенных из блока пород объемом в 1 км³ таких элементов, как Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na. Полагая, что нахождение в растворах указанных компонентов полностью обусловлено их извлечением из пород, и допуская, что физико-химические условия метасоматоза за время существования месторождения оставались постоянными, можно оценить время (извлечения), которое потребуется для выноса массы компонента *i* из пород растворами с концентрацией в них компонента *i*, равной *C_i*, и разгрузкой на площади *Q* в 1 км². Результаты такого рода подсчетов даны в табл. 5. Следует отметить, что полученное по различным компонентам время извлечения занижено. Это связано с тем, что непосредственное изучение месторождения ограничено глубинами около 1000 м. Однако растворы ниже этого уровня глубин не стерильны в отношении содержания в них рассматриваемых компонентов. Кроме того, для расчетов нами принята величина разгрузки гидротерм, выведенных на поверхность скважинами, превышающая величину естественной разгрузки. Из данных табл. 5 обращают на себя внимание различные значения времени извлечения различных компонентов. Максимальное время ($t=1,66 \cdot 10^7$) получено по железу, минимальное ($t=1,4 \cdot 10^3$ лет) по натрию.

Из сопоставления времени существования месторождения (около 120 тыс. лет) и времени извлечения по отдельным компонентам становится ясно, что существующие в настоящее время термальные растворы не могли обеспечить вынос столь грандиозного (см. табл. 3—5) количества вещества пород. Для выноса, например, из блока пород объемом 1 км³ алюминия, железа и магния в количестве 36,4 млн., 56,4 млн. и 23,1 млн. т (при существующей в настоящее время разгрузке этих элементов (см. табл. 5) гидротермами потребуется соответственно $4,55 \cdot 10^6$, $1,66 \cdot 10^7$ и $2,43 \cdot 10^6$ лет, что на один-два порядка превышает реальное время существования Больше-Банного месторождения. Иначе говоря, концентрация этих элементов в растворе, обусловленная их извлечением из пород, должна быть на один-два порядка выше, нежели отмеченная сегодня, для того, чтобы обеспечить вынос указанных компонентов за время существования месторождения. Однако это могло иметь место, но при фильтрации через породы существенно более кислых растворов. Растворимость алюминия и железа при различных значениях рН весьма различна. При этом обычно полагают, что при значениях рН ниже 4,1 алюминий находится в растворе в виде катиона Al^{+3} . При рН=4,1—8,8 алюминий вновь растворяется с образованием аниона (AlO_3^{-3}). Нахождение в растворах двухвалентного железа ограничено значением рН=7,5 (Аринушкина, 1961).

Следовательно одновременное повышение концентраций алюминия и железа в растворах может быть обусловлено исключительно возрастанием кислотности последних в сравнении с таковой современных терм.

Таким образом, установленный выше (см. табл. 5) геохимический эффект гидротермального метасоматоза пород Больше-Банного геотермального месторождения, вероятно, был связан с воздействием на породы более кислых растворов, чем фильтрующиеся в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., Изд-во Московского ун-та, 1961.

Бетехтин А. Г. О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах.— «Известия АН СССР. Сер. геол.», 1949, № 3.

Казин Ю. В., Рудник В. А. Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М., «Недра», 1968.

Карпов Г. А. Тезисы докладов «Современные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Петропавловск-Камчатский, 1970.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Набоко С. И., Розникова А. М., Карпов Г. А. и др. — В кн.: Паужетские воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.

Наковник Н. И. Пропилитизированные породы, их минеральные фации, генезис и практическое значение. — «ЗВМО», 1954, т. 83, вып. 2.

Эллис А., Уилсон С. Геохимия ионов щелочных металлов в гидротермальной системе Вайракей. — В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.

Эрлих Э. Н., Трухин Ю. П. Пример картирования неоген-четвертичных вулканических толщ одного из районов Юго-Восточной Камчатки. — В кн.: Методика картирования вулканических формаций. М., «Наука», 1969.

А. А. АЛИСКЕРОВ

(Институт вулканологии ДВНЦ АН СССР)

КИСЛОТНОСТЬ — ЩЕЛОЧНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ АВАЧИНСКО-КИТХОЙСКОЙ ЗОНЫ ПОДНЯТИЯ

Определение концентрации водородных ионов при физико-химической характеристике образования минералов и их агрегатов приобрело большое значение для решения некоторых генетических вопросов. К настоящему моменту опубликовано лишь несколько статей, посвященных изучению рН минералообразующих растворов. В то же время рН среды гидротермального процесса является одним из важнейших факторов, определяющих условия минерало- и рудообразования. Кислотность — щелочность контролирует поведение рудных компонентов, начиная с момента отделения рудоносных растворов и кончая процессами их отложения.

В качестве исследуемого объекта нами были выбраны золотополиметаллические рудопоявления Авачинско-Китхойской зоны поднятий (Восточная Камчатка). По генетическим признакам гидротермальные проявления рассматриваемой зоны делятся на две резко различные группы: многосульфидные жильные и малосульфидные гнездово-вкрапленные образования (Алискеров, 1970). Для первой группы характерна многостадийность процесса рудообразования. Здесь выделяется пять стадий жильного минералообразования: кварц-турмалиновая, кварц-эпидотовая, кварц-сульфидная, гребенчатого кварца и кварц-карбонатная стадии. Рудные тела, выполненные в основном минерализацией кварц-сульфидной стадии, образовались в результате выполнения пустот. Для руд характерно присутствие сульфидов железа, свинца, цинка, меди и самородного золота. В рудопоявлениях второй группы отсутствует какая-либо стадийность процесса минералообразования. Здесь хорошо выражена вертикальная и горизонтальная зональность метасоматитов: монокварциты — опалиты — аргиллиты — кварц-слюдистые кварциты — пропилиты. Из рудных минералов для проявлений характерен только пирит с тонкодисперсным золотом.

В основу исследований кислотно-щелочных свойств минералообразующих растворов легли представления о наличии в гидротермальных образованиях газово-жидких включений, которые существенно меняют значения показателя концентрации водородных ионов суспензии этих минералов. Исследования велись методом водных вытяжек, величины рН растворов измеряли электрометрическим путем.

Измеренные нами величины рН суспензий минералов отличаются от абсолютных значений, какими обладали растворы, образовавшие иссле-

дуремые минеральные агрегаты. В работе не учтена роль остаточных растворов, вторичных наложенных процессов, растворения минералов, высокой температуры первоначальных растворов, что не только меняло значения показателей рН, но и существенно сдвигало нейтральную точку растворов. Наверняка были допущены отклонения и в связи с самой методикой работ, такие как разбавление растворов, предусмотренное извлечением водных вытяжек из минеральных агрегатов.

Таким образом, первоначальная задача сводилась к выработке стандартных условий анализа, при которых все указанные выше закономерные ошибки, связанные с методикой, оставались бы постоянными, одинаковыми для всех исследованных образцов, и влияли только на абсолютную величину рН, а относительная величина этого параметра, характер его изменения оставались бы постоянными. Опытным путем найдены оптимальные значения степени измельчения анализируемого материала, количества растворителя, времени установления равновесия, температуры, при которой определяли рН растворов, и др.

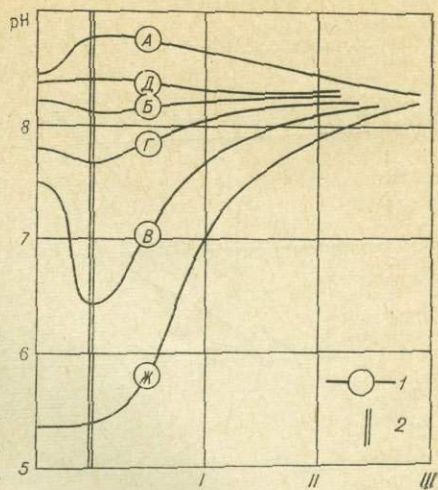


Рис. 1. Графики изменений величины рН по профилям, ориентированным перпендикулярно простиранию различных минерализованных тел.

А — кварц-турмалиновые прожилки; Б — кварц-эпидотовые; В — кварц-сульфидные; Г — прожилки гребенчатого кварца; Д — кварц-карбонатные прожилки; Ж — зоны монокварцитов. I, II, III — поля отбора проб. 1 — кривые изменения величины рН; 2 — зальбанды минерализованных тел.

Всего было проведено несколько сотен замеров величины рН водных вытяжек из минеральных агрегатов. Полученные результаты приведены в виде двух сводных графиков. На первом графике (рис. 1) вынесены значения величин рН образцов, отобранных по профилям вкрест простирания различных типов прожилков, отдельно для каждой стадии гидротермального процесса образований первой группы, а также для минерализованных зон рудопроявлений второй группы. Максимальные значения исследуемого параметра характерны для призальбандовых участков гидротермальных тел и интенсивно уменьшаются по мере удаления проб от последних. Характер изменения величины рН зависит от типа минерального образования и его мощности. Для наглядности и возможности сопоставления при построении графиков все рассматриваемые образования приведены к одному значению мощности и введены условные расстояния отбора проб от зальбандов минерализованных тел. В результате получены кривые изменения значений рН для прожилков каждой из указанных стадий минералообразования и зон монокварцитов. Значения величины рН образцов, отобранных из самих прожилков, остаются постоянными, наибольшие колебания этого параметра характерны для призальбандовой и внешней частей прожилков. По мере удаления от прожилков величина рН приближается к значению, равному 8,3, вне зависимости от типа прожилков, кривые в центральной их части также стремятся к этой величине. Кривая значений величин рН для зон монокварцитов принципиально отличается от всех остальных тем, что максимальные значения величины рН ее характерны для центральной части тел. Таким образом, рассмотренный график показывает изменение величины рН в пространстве относительно самих гидротермальных образований в зависимости от типа последних.

На втором графике (рис. 2) отдельно вынесены значения рН образцов из прожилков и призальбандовой части их. Здесь более наглядно видны изменения величины исследуемого параметра по стадиям про-

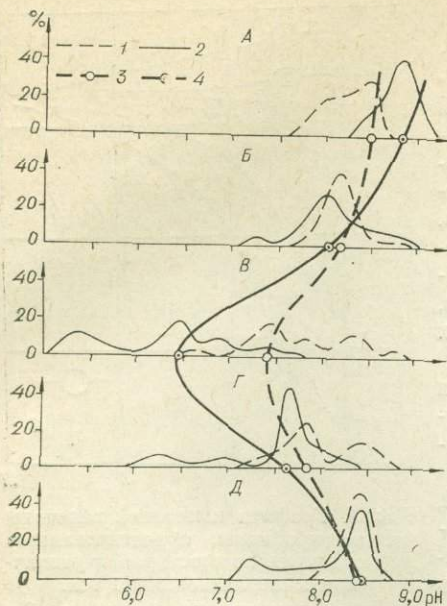


Рис. 2. Графики частоты встречаемости значений рН по стадиям процесса минералообразования.

А — кварц-турмалиновая стадия; Б — кварц-эпидотовая; В — кварц-сульфидная; Г — гребенчатого кварца; Д — кварц-карбонатная стадия. 1 — частота встречаемости значений величины рН в центральной части прожилков; 2 — частота встречаемости значений величины рН в приальбандовой части прожилков; 3 — изменения значений рН в процессе минералообразования (по максимальным значениям величины рН проб, отобранных из центральной части прожилков); 4 — изменения рН в процессе минералообразования (по максимальным значениям величины рН проб, отобранных из приальбандовой части прожилков).

рудопроявлений гнездово-вкрапленной минерализации, связанной с телами монокварцитов, гидротермальные растворы изменялись от щелочных на глубине до кислых в приповерхностных условиях. Значения величины рН водных вытяжек из образований гидротермального происхождения коррелируются с зональностью, установленной геохимическими и минерало-петрографическими методами.

Изучение кислотности — щелочности гидротермального процесса минералообразования, связанного с палеовулканизмом, позволяет провести сравнительный анализ химизма растворов и условий минералообразования в древних и современных гидротермальных системах.

И наконец, необходимо еще раз отметить, что приведенные выше величины значений рН водных вытяжек из минеральных агрегатов не дают абсолютных цифровых значений кислотности — щелочности среды минералообразования, но эти данные можно использовать при характеристике относительных изменений щелочности — кислотности гидротермального процесса минерало- и рудообразования во времени и пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

Алискеров А. А. Два типа золото-полиметаллического оруденения Авачинско-Китхойской зоны поднятий. — «Тр. совещания по проблемам палеовулканизма». Владивосток, 1970.

цесса минералообразования для проявлений первой группы. Исходя из изменений величины рН, можно говорить о закономерном характере смены кислотности — щелочности растворов при формировании рассматриваемых рудопоявлений от щелочных через кислые до слабощелочных. Кривые изменения кислотности — щелочности на графике проведены через максимальные точки частоты встречаемости значений рН. Если кривые провести по границе распространения полученных значений рН или если оконтурить площади интервалов распространения, то характер кривой эволюции щелочности — кислотности растворов не изменится.

Таким образом, значения величины рН водных вытяжек из гидротермальных образований могут быть использованы как дополнительный признак при изучении их генезиса. Проведенные исследования в этом направлении позволяют сделать следующие выводы.

Гидротермальные растворы, сформировавшие жильную золото-полиметаллическую минерализацию Авачинско-Китхойской зоны поднятия, эволюционировали во времени от щелочных через кислые до слабощелочных.

При формировании зональных рудопоявлений гнездово-вкрапленной минерализации, связанной с телами монокварцитов, гидротермальные растворы изменялись от щелочных на глубине до кислых в приповерхностных условиях. Значения величины рН водных вытяжек из образований гидротермального происхождения коррелируются с зональностью, установленной геохимическими и минерало-петрографическими методами.

Изучение кислотности — щелочности гидротермального процесса минералообразования, связанного с палеовулканизмом, позволяет провести сравнительный анализ химизма растворов и условий минералообразования в древних и современных гидротермальных системах.

И наконец, необходимо еще раз отметить, что приведенные выше величины значений рН водных вытяжек из минеральных агрегатов не дают абсолютных цифровых значений кислотности — щелочности среды минералообразования, но эти данные можно использовать при характеристике относительных изменений щелочности — кислотности гидротермального процесса минерало- и рудообразования во времени и пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

Алискеров А. А. Два типа золото-полиметаллического оруденения Авачинско-Китхойской зоны поднятий. — «Тр. совещания по проблемам палеовулканизма». Владивосток, 1970.

Буряк В. А., Кашеева Т. В. К методике определения рН и Eh суспензий жильного кварца.— «ЗВМО», 1968, вып. 97, № 3, с. 370—373.

Карюкина В. Н. Определение минералов по рН их суспензий.— В кн.: Современные методы минералогических исследований горных пород, руд и минералов. 1967, 208 с.

Мязь Н. И., Руденко Г. Ф., Симкив Ж. А. Зависимость состава водных вытяжек от характера подготовки проб.— В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. М., «Наука», 1968, 241 с.

Набоко С. И. Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород.— В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. Минск, «Наука и техника», 1968.

Хитаров Н. И., Рыженко Б. Н. К оценке рН гидротермальных растворов.— «Геохимия», 1963, № 12.

Е. Д. ПЕТРАЧЕНКО,
А. А. АВДЕВНИНА, Р. И. РОМАНОВА
(ДВГИ ДВНЦ АН СССР)

ПРОЦЕССЫ ЛИМОНИТИЗАЦИИ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ «НОВОЕ»

(о. Итуруп)

Выпадение гидроокислов железа вблизи термальных источников и выходов грунтовых вод отмечается на многих действующих вулканах Камчатки и Курильских островов. Процессы лимонитизации широко развиты и на полях гидротермально-измененных пород со слабыми проявлениями водотермальной деятельности, но несущих рудную нагрузку главным образом в виде сульфидов. Окисление последних происходит не только на поверхности, когда лимонитовые охры пропитывают вмещающие породы, но и на глубине под действием кислорода инфильтрационных вод. Поэтому весьма заманчива возможность использовать адсорбционную способность гидроокислов железа для обнаружения скрытого оруденения, особенно на участках развития серносulfидных залежей, широко распространенных в пределах Курильской островной дуги. Мы исследовали условия образования, состав лимонитов, содержание в них микрокомпонентов на метасоматическом серном месторождении «Новое» (о. Итуруп). Кроме серных залежей здесь отмечается рудная минерализация в виде рассеянной вкрапленности и прожилков пирита, марказита, молибденита, изредка халькопирита и галенита. Они приурочены обычно к зоне аргиллизации, расположенной ниже серных и алуитовых кварцитов. Сульфиды железа распространены на большой площади и формируют иногда горизонты выше серных руд с большим содержанием железа. В этом отношении месторождение «Новое» близко стоит к стратифицированному серноколчеданному месторождению Японии. Сульфиды меди, свинца и молибдена тяготеют в основном к экстрезивным куполам и неккам, развивавшимся длительное время. Изучение общего геохимического фона на месторождении также подтверждает пространственную связь цинка, свинца, меди, молибдена с указанными выше породами.

Многие источники, отлагающие в приустьевых частях гидроокислы железа, располагаются в подошвенных частях экстрезивных тел андезитов, андезито-дацитов и некков на абсолютных отметках 700—800 м. Температура их колеблется от 5 до 20° С. Источники продолжают действовать и в том случае, когда снежники, питающие реки и ручьи, полностью растаивают. Несмотря на значительную удаленность друг от друга, различные типы изменений вмещающих пород, через которые воды фильтруются, состав источников отличается большой стабильно-

Значения рН, Eh и содержаний некоторых ионов в водах месторождения «Новое»

Компоненты, мг/л	Проба						
	14В	16В	19В	38В	39В	45В	47В
Fe ³⁺	2	2	40	160	160	2	—
SO ₄ ²⁻	130	6,8	130	120	100	120	68
HCO ₃	—	21	21	—	63	22	—
H ₂ S	—	—	—	—	—	—	—
CO ₃ ²⁻	—	—	—	—	—	—	—
(+)Eh(мВ)	275	220	310	415	120	180	180
рН	3,7	4	3,8	4	5	4	4
Сумма металлов (Cu, Pb, Zn), мкг/л	1,2	1,2	1,2	—	1,2	1,2	1,2

стью в отношении главных компонентов. Окислительно-восстановительный потенциал колеблется от +120 мВ до +415 мВ при рН от 3,7 до 5,0. Обращает на себя внимание отсутствие сероводорода, хотя запах его на выходах иногда отмечается. Значительная Eh указывает на крайне незначительное его содержание в молекулярной форме, так как потенциалу Eh=0 соответствует содержание сероводорода в подземных водах в количестве 7 мг/л. Наоборот, большое содержание H₂S устанавливается для термальных источников, отлагающих серу и имеющих низкие значения окислительно-восстановительного потенциала. На величину Eh оказывают влияние концентрация ионов железа и растворенного кислорода, которые являются основными окислительно-восстановительными системами в водах сульфидных месторождений (Свешников, 1967).

Исследование химического состава вод источников, отлагающих лимонит, показывает наличие в них заметного количества окисного железа, а также свободной серной кислоты, понижающей значения рН. Однако их содержания (табл. 1) гораздо ниже предельно возможных для

Таблица 2
Химический состав лимонитов месторождения «Новое»

Оксиды	Проба			
	2186 а	2188	2213	2228
Fe ₂ O ₃	63,94	59,98	62,40	67,00
FeO	0,18	0,36	1,07	—
SiO ₂	2,72	4,20	1,64	0,84
Al ₂ O ₃	0,26	0,52	0,26	0,26
CaO	Сл.	Сл.	0,14	Сл.
MgO	0,10	0,20	0,31	0,20
TiO ₂	0,09	0,05	0,24	0,14
P ₂ O ₅	0,12	Сл.	0,57	0,48
H ₂ O ⁺	9,67	9,90	9,98	10,83
H ₂ O ⁻	12,52	12,48	12,64	10,54
П. п. п.	9,67	11,42	11,18	10,75
Сумма	99,30	99,11	100,43	101,04

подземных вод такого типа. В результате окисления рудных минералов воды обогащаются сульфидами окисного железа. При сравнительно высоких значениях рН концентрация указанных элементов относительно невелика, что отмечается для вод зоны окисления многих месторождений колчеданных руд. Если судить по величинам Eh и рН, воды источников на месторождении «Новое» поступают из области первичных серноколчеданных руд. Сравнительно невысокая концентрация сульфатного аниона способствует выпадению лимонита на поверхности по известной реакции гидролиза окисного сульфата железа.

Так как окружающая среда не является активной, то при окислении сульфидов образующееся железо при избытке серной кислоты мигрирует на значительные расстояния.

В присутствии некоторых ионов в растворе, в частности меди, процесс окисления и фиксации железа ускоряется, и это расстояние сокращается. Таким образом, можно считать, что вторичные процессы, в результате которых формируется состав описываемых вод, протекают на небольшой глубине в нижних горизонтах месторождения. Интенсивность лимонитизации указывает на сильную зараженность гидротермально-измененных пород сульфидами. В составе лимонитов преобладает Fe_2O_3 (табл. 2). Завышенное содержание кремнезема объясняется, очевидно, механической примесью опала и кварца, отдельные включения которого отмечаются в аншлифах.

Значительная часть гидроокислов железа находится в аморфном состоянии, что подтверждает рентгеноструктурная съемка образцов. Среди кристаллической фазы преобладает гидрогетит, обладающий в полированных шлифах высокой отражательной способностью; кроме того, присутствует охристо-желтый тонкопорошковатый лепидокрокит.

Все водные пробы железистых источников были проанализированы дитизиновым методом на содержание суммы металлов (Cu, Pb, Zn). Полученные результаты отражены в табл. 1. Сумма металлов не превышает 1,2 мг/л и по сравнению с содержаниями микрокомпонентов в водах других источников на месторождении эта величина в 2—3 раза ниже. Однако известно, что на многих месторождениях колчеданных руд воды в пределах зоны окисления характеризуются относительно высокими значениями рН (2—5) и сравнительно небольшими содержаниями ионов железа, меди и др. Количественные и полуколичественные определения микрокомпонентов в водах и продуктах осаждения показывают, что значительная их часть концентрируется в гидроокислах железа.

Наблюдается прямая зависимость между содержаниями цинка, молибдена и меди в осадках вод источников, лимонитах и различными типами гидротермально-измененных пород, через которые воды фильтруются. Так как для месторождения свойственна медно-молибденовая рудная специализация, то и минерализованные воды характеризуются повышенным содержанием указанных компонентов (табл. 3). Интересно, что в осадке, полученном путем концентрирования хлористым кадмием, устанавливается повышенное содержание цинка и отсутствие свинца. Последнее связано, очевидно, с различиями в геохимии элементов в процессах экзогенного цикла. Действие на сфалерит $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4 весьма сильное, и окисление еще более усиливается в связи с присутствием в

Таблица 3

Содержания микрокомпонентов в лимонитах и осадках из водных проб

Элементы	Лимониты						Осадок	
	2186а	2188	2202/2	2206/1	2213	2228	14	16
Cu·($n \cdot 10^{-5}$)	1	1	180	100	8	1	300*	400*
Ga·($n \cdot 10^{-3}$)	1	1	1	1	1	1	—	—
Mo·($n \cdot 10^{-3}$)	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	300	1
Zn·($n \cdot 10^{-4}$)	12	35	34	3,6	27	27	6—100	6—100
Pb·($n \cdot 10^{-4}$)	1,3	3,8	2,5	1,4	1,7	1,6	—	—
Co·($n \cdot 10^{-5}$)	1	1	1	1	1	1	—	—
Ni·($n \cdot 10^{-4}$)	1,9	1	2	1,6	1,5	4	20	10
Cr·($n \cdot 10^{-4}$)	1	1	1	1	1	1	10	10
V·($n \cdot 10^{-3}$)	5	1,7	6	4,5	4,7	4,8	—	—

* Содержание несколько завышено за счет реактивов.

породах пирита. В то время как свинец является одним из наиболее трудноподвижных элементов в этих условиях, цинк принадлежит к группе элементов наиболее подвижных. Для сравнения ниже приведены данные химических анализов гидротермально-измененных пород на некоторые элементы на участках расположения выходов минерализованных вод.

	Cu	Zn	Pb	Mo
Среднее по 21 пробе	0,0035	0,0184	0,011	0,0016

Рассмотрение полей устойчивости гидроокислов железа на трехмерной диаграмме $pH - Eh - \lg a SO_4^{2-}$ с использованием данных химических анализов вод источников позволяет выявить некоторые особенности отложения гидроокислов железа в пределах месторождения. При определении коэффициента активности в расчет принималась ионная сила раствора (0,66). Концентрация серы в растворе в среднем по 7 анализам около 0,003 моль/л, а активность равняется $2 \cdot 10^{-3}$. Анализ диаграммы показывает, что увеличение кислотности раствора и активности сульфат-иона благоприятствует образованию $Fe_2(SO_4)_3$ и ограничивает поле устойчивости гидроокиси железа. В нашем случае при активности серы, равной 10^{-3} , в окислительной обстановке поле устойчивости $Fe(OH)_3$ практически не зависит от суммарной активности серы, т. е. концентрация SO_4^{2-} в растворах может варьировать в широких пределах.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
СОСТАВ И ГЕНЕЗИС	
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ	
ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА	
С. И. Набоко. Химические типы вулканических вод	8 →
Г. И. Арсанова. К вопросу о происхождении перегретых хлоридно-натриевых вод молодых вулканических областей	14 —
В. М. Сугробов, А. М. Чирков. О распределении радона в современных гидротермальных системах Камчатки	22
Г. Ф. Пилипенко. Гидротермы кальдеры Узон	24 —
Б. В. Иванов. Современная гидротермальная деятельность в районе вулканов Карымской группы	32 —
В. И. Кононов, Р. И. Ткаченко. Береговые термы и особенности их формирования	38 —
В. М. Дуничев. Вопросы генезиса гидротерм вулкана Менделеева на острове Кунашир (Курильские острова)	46 —
А. В. Зотов, Р. И. Ткаченко. Алахинские источники на о. Кунашир как пример образования «щелочных» гидротерм путем нейтрализации первичных кислых растворов	52 — v
Е. К. Серафимова. Конденсаты фумарольных газов и их состав на разного типа вулканах	57
Г. Г. Храмова. Влияние усиления активности вулкана Эбеко на состав вод озера Горячего	62
Л. Н. Хетчиков, Л. А. Самойлович. Влияние состава и концентрации солевых и летучих компонентов на соотношения термодинамических параметров некоторых водных растворов	68
Л. Н. Овчинников, Н. Ф. Челищев, Н. Г. Сретенская, В. Н. Наджарян. О возможных факторах разделения химических элементов в гидротермальных условиях	71
МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ	
ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА	
Г. А. Голева. Металлоносность гидротерм областей активного вулканизма	77
В. С. Голубев, Е. Д. Астрахан, Г. И. Россман, В. Н. Шаррапов. К теории динамики рудообразования	81
Р. И. Ткаченко, А. В. Зотов. Ультракислые термы вулканического происхождения как рудоносные растворы	86 —
С. И. Набоко. Металлоносность кальдеры Узон	91
Н. А. Озерова, В. С. Балицкий, В. В. Комова, М. А. Груздева, А. В. Волкова. О поведении ртути и сурьмы в современных парогидротермах Курило-Камчатской вулканической зоны	97
И. А. Меняйлов, Л. П. Никитина. Цинк и свинец в газах и водах вулкана Эбеко и Паужетского месторождения	103
Р. А. Шувалов. Распределение борной кислоты между водой и паром при сепарации пароводяной смеси Паужетского месторождения	111
В. С. Балицкий, Е. И. Зубкова. Аккумуляция кремнезема в гидротермальных растворах	114 — v

Ю. П. Мельник, А. А. Дроздовская, К. А. Воробьева. Физико-химический анализ условий выноса, миграции и отложения железа в современных вулканических областях	119	✓
Т. М. Сущевская. Концентрация редких и рудных элементов в гидротермальных растворах (по данным анализа включений в минералах)	126	
И. А. Меняйлов. Углеводороды и металлы в газах узонских парогидротерм	133	
Н. С. Бескровный, В. Н. Ермакова, С. Д. Галиев. Битумоиды нефтесодержащих гравелитов и глин в Узонской гидротермальной системе	135	
В. Н. Флоровская, Ю. И. Пиковский, Т. А. Теплицкая. К геохимии углеродистых веществ в гидротермальном минералообразовании	143	

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТЯХ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА 147

О. Г. Борисов, В. Н. Борисова. Природные минеральные ассоциации областей современных гидротермальных проявлений	147	—
В. Д. Пампура, В. Н. Кочергин. Физико-химические условия минералообразования в гидротермальных системах	152	—
Ю. П. Трухин. О механизме перераспределения вещества при гидротермальном метасоматозе пород Больше-Банного геотермального месторождения	155	—
Г. А. Карпов, А. Л. Павлов. Зональность минералоотложений в областях разгрузки современных гидротерм	161	—
Л. А. Комкова. Зональность осадков Налачевских термальных вод	164	—
С. Ф. Главатских. Современные фации гидротермально-измененных пород Узона	169	—
А. С. Огородова. Особенности гидротермального процесса в зоне кислотного выщелачивания (на примере II группы Южно-Камбального термального поля)	173	—
Г. А. Карпов. Гидротермальные растворы верхней зоны пропилитовой фации на примере месторождений современных гидротерм на Камчатке	185	—
С. И. Набоко, Г. Ф. Пилипенко, В. И. Виноградов. Первые данные по изотопному составу серы в гидротермах Узона	189	—
Ю. П. Трухин, В. В. Петрова. Геохимический эффект гидротермального метасоматоза и изменение состава термальных растворов во времени (на примере Больше-Банного геотермального месторождения на Камчатке)	191	—
А. А. Алискеров. Кислотность — щелочность процесса гидротермального минералообразования Авачинско-Китхойской зоны поднятия	200	—
Е. Д. Петраченко, А. А. Авдеевина, Р. И. Романова. Процессы лимонитизации на месторождении «Новое» (о. Итуруп)	203	

CONTENTS

Introduction	5
I. COMPOSITION AND GENESIS OF MINERAL — FORMING HYDROTHERMAL SOLUTIONS IN THE REGIONS OF ACTIVE VOLCANISM	8
Naboko S. I. Chemical types of volcanic waters	8
Arsanova G. I. On the origin of superheated chloride — sodium waters from recent volcanic regions	14
Sugrobov V. M., Chirkov A. M. On radon distribution in the contemporary hydrothermal systems of Kamchatka	22
Pilipenko G. F. Thermal waters of the Uzon Caldera	24
Ivanov B. V. Recent hydrothermal activity of the region of Karymsky volcanic group	32
Kononov V. I., Tkachenko P. I. Coastal thermal waters and peculiarities of their formation	38
Dunichev V. M. The problems of the genesis of thermal waters on Mendeleyev Volcano, the Kunashir Island (Kurile Islands)	46
Zotov V. A., Tkachenko R. I. The Alokhin springs on the Kunashir Island as an example of the formation of "alkaline" thermal waters by neutralization of initial acid solutions	52
Serafimova E. K. Condensates of fumarolic gases and their composition on the volcanoes of different types	57
Khramova G. G. The influence of an increase of Ebeko volcano activity on the water composition of the Goryachee Lake	62
Khetchikov L. N., Samoilovich L. A. The influence of composition and concentration of salt and volatile components on correlations of thermodynamic parameters of some water solutions	68
Ovchinnikov L. N., Chelishchev N. F., Sretenskaya N. G., Nadzharyan V. N. On possible factors of chemical element division in hydrothermal conditions	71
II. METAL CONTENT IN THE HYDROTHERMAL SOLUTIONS IN THE REGIONS OF ACTIVE VOLCANISM	77
Goleva G. A. Metal content in thermal waters from the regions of active volcanism	77
Golubev V. S., Astrakhan E. D., Rossman G. I., Sharapov V. I. On the theory of dynamics of ore formation	81
Tkachenko R. I., Zotov A. V. Ultraacid thermal waters of the volcanic origin as the ore — bearing solutions	86
Naboko S. I. Metal content of the Uzon Caldera	91
Ozerova N. A., Balitsky V. S., Komova V. V., Gruzdeva M., Volkova A. V. The behaviour of mercury and antimony in recent steam and hot waters of the Kurile — Kamchatka volcanic zone	97
Menyaailov I. A., Nikitina L. P. Zinc and lead in gases and waters of Ebeko volcano and the Pautzhetka deposit	103
Shuvalov R. A. The distribution of boric acid between water and steam during the separation of steam and water mixture of the Pautzhetka deposit	111
Balitsky V. S., Zubkova E. I. Silica accumulation in hydrothermal solutions	114

Melnik Yu. P., Drozdovskaya A. A., Vorobieva K. A. The physico — chemical analysis of conditions of evacuation, migration and deposition of iron recent volcanic regions	119
Sushchevskaya T. M. The concentration of rare and ore elements in hydrothermal solutions (according to the analysis of inclusions in minerals)	126
Menyailov I. A. Heavy hydrocarbons and metals in the gases of the Uzon steam and hot waters	133
Beskrovny N. S., Ermakova V. I., Taliyev S. D. Bitumens of oil — bearing gritstones and clays in the Uzon hydrothermal system	135
Florovskaya V. I., Pikovskiy Yu. I., Teplitskaya T. A. On the geochemistry of carbonaceous substances in the hydrothermal mineral formation	143
III. HYDROTHERMAL MINERAL FORMATION ,	
IN THE REGIONS OF ACTIVE VOLCANISM	
Borisov O. G., Borisova V. I. Natural mineral associations in the regions of recent hydrothermal occurrences	147
Pampura V. D., Kochergin V. I. The physico — chemical conditions of mineral formation in the hydrothermal systems	152
Trukhin Yu. P. On the mechanism of substance distribution during hydrothermal metasomatism of rocks of the Bolshe — Banny geothermal deposit	155
Karpov G. A., Pavlov A. L. Zoning of mineral deposition in the areas of discharge of recent thermal waters	161
Komkova L. A. Precipitation zoning in the Nalachevsky thermal waters	164
Glavatskikh S. F. Contemporary facies of hydrothermally altered rocks of the Uzon Caldera	169
Ogorodova A. S. The peculiarities of the hydrothermal process in the zone of acidic leaching (group II of the Yuzhno — Kamalny thermal field)	173
Karpov G. A. The hydrothermal solutions of the upper zone of propylitic facies evidenced from the deposits of recent thermal waters in Kamchatka	185
Naboko S. I., Pilipenko G. F., Vinogradov V. I. The first data on isotope sulphur composition in the Uzon thermal waters	189
Trukhin Yu. P., Petrova V. V. The geochemical effect of hydrothermal metasomatism and a change of composition of thermal solutions in time (Bolshe — Banny geothermal deposit in Kamchatka)	191
A. A. Aliskerov. Acidity — alkalinity of the process of hydrothermal mineral formation of the Avachinsko — Kitkhoisky lifting zone	200
E. D. Petrachenko, A. A. Avdevnina, R. I. Romanova. The process of limonitization in the hovy deposit (the Iturup Island)	203

УДК 551.23

Химические типы вулканических вод. Набоко С. И. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 8—14.

Среди термальных вод областей активного вулканизма выделяются собственно вулканические (конденсаты вулканических газов) и магматические (конденсаты магматического флюида). Особенности их физико-химических параметров определяются условиями отделения летучих из силикатных расплавов различных глубин.

УДК 551.23

О происхождении перегретых хлоридно-натриевых вод молодых вулканических областей. Арсанова Г. И. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 14—21.

Образование перегретых хлоридно-натриевых вод молодых вулканических областей как следствие растворения эндогенных эманаций в инфильтрационных водах не подтверждается особенностями химического состава гидротерм. Предполагается, что, развиваясь в коре, очаги кислой магмы приходят в соприкосновение с напорной свободной водой и поглощают ее. Представление подтверждается характером распределения редких щелочных элементов и его сопоставлением с некоторыми геохимическими тенденциями магматического процесса, а также изотопным составом кислорода и водорода воды.

Табл. 2, библиография 22 назв.

УДК 546.296.551.23

О распределении радона в современных гидротермальных системах Камчатки. Сугробов В. М., Чирков А. М. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 22—24.

Рассматриваются предварительные результаты определений радона в газах некоторых поверхностных и субповерхностных термоявлений Камчатки. Высказывается предположение о связи повышенных концентраций радона (до 15×10^{-8} кюри/л) в высокотемпературных гидротермах с поступлением радия в нижние части гидротермальных систем с глубинными эманациями.

Табл. 1.

УДК 551.23

Гидротермы кальдеры Узон. Пилипенко Г. Ф. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 24—32.

В ряду узонских гидротерм имеются геохимические аналоги вод практически всех известных высокотемпературных гидротермальных систем областей активного вулканизма, что указывает на генетическую связь всех встреченных на Узоне химических типов вод с глубинными перегретыми термами.

Табл. 3, библиография 6 назв., рис. 2.

УДК 551.23

Современная гидротермальная деятельность в районе вулканов Карымской группы. Иванов Б. В. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 32—38.

По химическому и газовому составу гидротермы Карымского вулкана принадлежат к термам глубинного формирования в восстановительной обстановке в среде воздействия термометаморфических процессов. Термальные воды вулкана Академии наук представляют собой минерализованные азотные хлоридно-натриевые растворы с повышенным содержанием бора и фтора. Впервые приводится состав ультракислых сульфатно-хлоридных гидротерм вулкана М. Семьячик, богатых Al и Fe.

Табл. 7, библиография 7 назв., рис. 2.

УДК 551.23

Береговые термы и особенности их формирования. Кононов В. И., Ткаченко Р. И. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 38—46.

Приводятся сводные материалы, свидетельствующие о существовании в приморских районах ряда стран Азии специфической группы береговых термальных источников, формирование которых происходит при непосредственном участии современных несколько метаморфизованных морских вод, поступающих в береговую зону по разломам и трещинам за счет гидрוליфта и особенно парлифта, возникающего в сфере воздействия теплового очага.

Табл. 2, библиография 14 назв., рис. 3.

УДК 551.23

Вопросы генезиса гидротерм вулкана Менделеева на острове Кунашир (Курильские острова). Дуничев В. М. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 46—51.

Рассмотренный процесс формирования всех химических типов термальных вод вулкана Менделеева позволил объяснить их происхождение без влияния магматического очага вулкана Менделеева. В то же время не отрицается влияние эндогенного теплоносителя.

Библиография 6 назв., рис. 5.

Алехинские источники на о. Кунашир как пример образования «щелочных» гидротерм путем нейтрализации первичных кислых растворов. Зотов А. В., Ткаченко Р. И. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 52—57.

Алехинские термальные источники располагаются цепочкой, протяженностью около 2 км, вдоль Охотского побережья вулкана Головинина. Имея много общих существенных признаков, они различаются по кислотности — по мере удаления от вулкана высококислые источники сменяются почти нейтральными. Обосновывается возможность формирования этих почти нейтральных (так называемых «щелочных») гидротерм путем нейтрализации первичных кислых растворов при их взаимодействии с вмещающими породами.

Библ. 17 назв., рис. 6.

Конденсаты фумарольных газов и их состав на разного типа вулканах. Серафимова Е. К. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 57—62.

Выявлена зависимость количества воды в составе фумарольных газов от состава лавы, стадии ее остывания, места нахождения фумарольных площадок. Установлено, что количество воды, выделяющейся из кислых лав (в. в. Безымянный, Мутновский, Карымский) выше, чем из основных лав (в. Ключевской).

Табл. 1, библ. 7 назв., рис. 3.

Влияние усиления активности вулкана Эбеко на состав вод озера Горячего. Храмова Г. Г. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 62—67.

Подтверждается, что увеличение содержания серы и отношения серы к хлору в кратерном озере и фумаролах Эбеко возрастает за несколько месяцев до извержения вулкана. Максимальное увеличение содержания хлора и серы в термальных источниках различных полей может указывать на место предстоящего извержения.

Табл. 2.

Влияние состава и концентрации солевых и летучих компонентов на соотношения термодинамических параметров некоторых водных растворов. Хетчиков Л. Н., Самойлов Л. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 68—71.

Экспериментальные данные характеризуют количественные зависимости между давлением, температурой, плотностью и составом водных растворов хлористых солей калия, кальция, сульфатов натрия и калия, соляной кислоты. В отдельных экспериментах изучена степень влияния на давление летучих компонентов (CO_2).

Библ. 4 назв., рис. 5.

О возможных факторах разделения химических элементов в гидротермальных условиях. Овчинников Л. Н., Челищев Н. Ф., Сретенская Н. Г., Наджарян В. Н. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 71—76.

В работе обращается внимание на то, что из факторов, контролирующих особенности разделения петрогенных, рудных и редких элементов при фильтрации гидротермальных растворов различного генезиса через толщи пород особое значение имеют явления взаимодействия растворов с вмещающими породами, а также ассоциация и комплексобразование в самих растворах.

Библ. 10 назв., рис. 4.

Металлоносность гидротерм областей активного вулканизма. Голева Г. А. «Современные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 77—81.

На основе изучения закономерностей рассеяния и накопления металлов и металлоидов в областях современной вулканической деятельности делается вывод о тесной пространственной и генетической связи таких элементов, как мышьяк, ртуть, сурьма, фтор, бор с магматическими очагами. Миграционная способность молибдена, вольфрама и др. увеличивается в высокотемпературных щелочных гидротермах.

Табл. 1, библ. 10 назв.

К теории динамики рудообразования. Голубев В. С., Астрахан Е. Д., Россман Г. И., Шарапов В. Н. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 81—86.

Исходя из простой модели рудообразующей системы, основанной на использовании дифференциальных уравнений материального баланса растворенных веществ и кинетики (скорости) химических реакций и кристаллизации, предлагается методика расчета времени формирования метасоматических зон, выполнения трещин и времени формирования месторождений.

Табл. 1, библ. 13 назв.

УДК 551.23

Ультракислые термы вулканического происхождения как рудоносные растворы. Ткаченко Р. И., Зотов А. В. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 86—91.

Рассмотрены условия проявления и специфика фумарольных ультракислых терм, относящихся к типу сероводородно-углекислых термальных вод. В зоне разгрузки этих вод нередко формируются значительные осадки ярозита, споридита, гидроокислов железа и алюминия, которые в ряде случаев могут рассматриваться как месторождения.

Табл. 1, библи. 13 назв.

УДК 551.23

Металлоносность кальдеры Узон. Набоко С. И. «Гидротермальные минералообразующие растворы активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 91—97.

Для всех фрагментов гидротермального процесса в кальдере Узон — термальных вод, гидротермального пара, осадков из вод, гидротермально-измененных пород и минералов — свойственна единая рутно-сурьяно-мышьяковая с золотом и полиметаллами минерализация. Наличие близкого к вертикальному глубинного разлома с восходящими термами определило формирование первичного орода рассеяния металлов различного для вод, минеральных осадков и метасоматитов.

Табл. 1, библи. 6 назв.

УДК 550.42

О поведении ртути и сурьмы в современных парогидротермах Курило-Камчатской вулканической зоны. Озерова Н. А., Балицкий В. С., Комова В. В., Груздева М. А., Волкова А. В. «Современные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 97—102.

На основании детальных исследований содержания ртути и сурьмы в водной и парогазовой фазах современных гидротермальных систем Курило-Камчатской вулканической зоны, а также по экспериментальным данным делается вывод о наличии значительной миграции ртути и сурьмы в парогазовой фазе гидротерм и возможности непосредственно пневматолитовой кристаллизации киновари и антимонита.

Табл. 4, библи. 13 назв.

УДК 550.42

Цинк и свинец в газах и водах вулкана Эбеко и Паужетского месторождения. Меңейлов И. А., Никитина Л. П. «Современные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 103—110.

Приводятся данные по распределению Zn и Pb в газопаровой фазе фумарольных терм Эбеко и гидротерм Камбально-Паужетского месторождения. Основным носителем Zn и Pb в обоих случаях является газопаровая смесь. Pb более, чем Zn, подвижен в процессе конденсации — вскипании эндогенных растворов.

Табл. 5.

УДК 550.42

Распределение борной кислоты между водой и паром при сепарации пароводяной смеси Паужетского месторождения. Шувалов Р. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 111—114.

При сепарации пароводяной смеси pH борной кислоты достигает 0,25 при давлении 0,5—0,7 атм. Переход борной кислоты в паровую фазу находится в сложной зависимости с кинетикой процесса вскипания перегретой воды при продвижении ее с глубины к поверхности.

Табл. 3.

УДК 550.41

Аккумуляция кремнезема в гидротермальных растворах. Балицкий В. С., Зубкова Е. И. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 114—119.

Для выяснения особенностей аккумуляции кремнезема в кислых, нейтральных и щелочных гидротермальных растворах, находящихся в контакте с породами различного состава, проведены соответствующие эксперименты при 250—400°С и давлениях до 1000 атм.

Табл. 4, рис. 3.

УДК 553.21.24

Физико-химический анализ условий выноса, миграции и отложения железа в современных вулканических областях. Мельник Ю. П., Дроздовская А. А., Воробьева К. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 119—126.

На основе термодинамических расчетных методов с привлечением экспериментальных исследований рассмотрены особенности процесса разрушения породообразующих железистых минералов вулканическими водами, формы переноса и отложения железа из этих вод.

Табл. 1, библи. 3 назв., рис. 8.

УДК 550.42

Концентрация редких и рудных элементов в гидротермальных растворах (по данным анализа включений в минералах). Суцевская Т. М. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 126—133.

Приводятся собственные материалы по металлам в высокотемпературных гидротермальных растворах во включениях в минералах оловорудных месторождений. Концентрация В, Pb, Cu, Zn, Mn, Ag в растворах включений находится в интервале 10^{-1} — 10^{-3} г/л.

Табл. 5, библи. 21 назв.

Углеводороды и металлы в газовой фазе узонских парогидротерм. Мейнройлов И. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 133—135.

В газах узонских парогидротерм определены CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2S , N_2 . Кроме CH_4 , впервые были обнаружены тяжелые углеводороды (полный спектр) и в значительных количествах Na, K, Cd, Cu, Zn, Pb и др. металлы.

Табл. 3, библи. 2 назв.

Битумоиды нефтесодержащих гравелитов и глин в Узонской гидротермальной системе. Бескровный Н. С., Ермакова В. И., Талиев С. Д. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 135—143.

Рассматривается сложный характер взаимодействия нефти, поступающей с флюидами Узонской гидротермальной системы и битумоидами современных гравелитов и глин. Предполагается, что регенерация захороненных углеводородов играет важную роль при формировании промышленных залежей нефти и газа.

Библи. 4 назв., рис. 4.

К геохимии углеродистых веществ в гидротермальном минералообразовании. Флоровская В. И., Пиковский Ю. И., Теплицкая Т. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 143—146.

В термальных водах Паужетки и Паратунки (на Камчатке) определено наличие углеродистых веществ как углеводородного характера, так и органических кислот и кислых смол общим содержанием от 10^{-6} до $10^{-3}\%$ на вес воды. Описаны экспрессные методы обнаружения и идентификации индивидуальных органических соединений в многокомпонентных слоях.

Природные минеральные ассоциации областей современных гидротермальных проявлений. Борисов О. Г., Борисова В. Н. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 147—152.

На фактическом материале по газогидротермам районов современного вулканизма проведены расчеты свободных энергий реакций минералообразования для алуниита (натрового и калиевого), ярозита (калиево-натриевого, калиевого и натриевого), каолинита, монтмориллонита и парагенинта.

Табл. 2, библи. 8 назв.

Физико-химические условия минералообразования в гидротермальных системах. Пампура В. Д., Кочергин В. Н. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 152—155.

Предложена модель процессов тепло- и массообмена в системе «гидротермальный раствор — горные породы». Теплообмен в системе «гидротермальный раствор — породы» с внутренним источником тепла принимает со временем стационарный характер. Переход нестационарного процесса в стационарный обусловлен выравниванием потоков в химически активной зоне за счет экзотермических реакций. Рис. 1.

О механизме перераспределения вещества при гидротермальном метасоматозе пород Больше-Банного геотермального месторождения. Трухин Ю. П. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 155—161.

В самом общем виде рассматривается механизм переноса вещества при гидротермальном метасоматозе на примере действующего геотермального месторождения. Устанавливается тип метасоматоза. Библи. 5 назв.

Зональность минералотложения в областях разгрузки современных гидротерм. Карпов Г. А., Павлов А. Л. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 161—164.

На основе режимных наблюдений и непосредственных замеров T° , pH, Eh и активности сульфидной серы гидротерм, находящихся в равновесии с минеральным осадком, делается вывод о закономерной связи зональности отложения сульфидов железа, мышьяка, ртути и самородной серы с характером изменения кислотности — щелочности и окислительно-восстановительного потенциала среды. Библи. 4 назв., рис. 1.

Зональность осадков Налачевских термальных вод. Комкова Л. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 164—169.

Приведены результаты экспериментов на Налачевских гидротермах по последовательности выпадения осадков из свободно изливающихся вод по мере изменения физико-химических параметров. Намечен ряд подвижностей ионов мышьяка, железа, марганца, кремния и др. Табл. 2, библи. 5 назв., рис. 2.

УДК 551.23

Современные фации гидротермально-измененных пород Узона. Главатских С. Ф. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 169—173.

Охарактеризованы одновременно образующиеся в кальдере Узон фации гидротермальных глин, аргиллизированных и цеолитизированных пород, кварцево-адьюляровых метасоматитов и пропилитизированных пород. Разнообразие метасоматических фаций определяется составом и температурой одновременно возникающих растворов и зеркала термальных вод.

Табл. 1.

УДК 553.7.031

Особенности гидротермального процесса в зоне кислотного выщелачивания (на примере II группы Южно-Камбального термального поля). Огородова А. С. «Современные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 173—185.

В статье приводятся химический состав вод котлов на термальном поле, состав водных вытяжек и диаграммы привноса и выноса породообразующих элементов, которые иллюстрируют перераспределение и геохимическую дифференциацию главных породообразующих и рассеянных элементов в процессе взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими породами.

Табл. 6, библиография 5 назв., рис. 3.

УДК 553.241.1

Гидротермальные растворы верхней зоны пропилитовой фации на примере месторождений современных гидротерм на Камчатке. Карпов Г. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 185—189.

Приводятся данные по химизму термальных растворов свободной циркуляции и поровых растворов, отобранных с разных глубин из скважин, вскрывших зону пропилитизации на Паужетском и Больше-Банном месторождениях гидротерм.

Табл. 2, библиография 9 назв.

УДК 551.23

Первые данные по изотопному составу серы в гидротермах Узона. Набоко С. И., Филипенко Г. Ф., Виноградов В. И. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 189—191.

Изотопный состав серы сульфидной, серы воды, гидротермального пара и минералов довольно постояен и близок к метеоритному. Изотопный состав сульфатной серы колеблется от $-0,5$ до $+22,4$. Верхние значения S^{34} получены для глубинных менее всего измененных хлоридно-натриевых вод.

Табл. 1.

УДК 553.21/24

Геохимический эффект гидротермального метасоматоза и изменение состава термальных растворов во времени (на примере Больше-Банного геотермального месторождения на Камчатке). Трухин Ю. П., Петрова В. В. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 191—201.

Подсчитан баланс вещества при гидротермальном метаморфизме. Показано влияние вмещающих пород на формирование состава термальных растворов современного геотермального месторождения. Установлено уменьшение кислотности терм за время существования месторождения.

Библиография 9 назв.

УДК 549.0

Кислотность — щелочность процесса гидротермального минералообразования Авачинско-Кихтойской зоны поднятий. Алискеров А. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 200—203.

Приводятся результаты исследований по определению значений величины рН водных вытяжек из многостадийных жильных образований и гнездово-вкрапленных зональных проявлений золотополиметаллической минерализации.

Рис. 2, библиография 6 назв.

УДК 551.23

Процессы лимонитизации на месторождении Новое (о. Итуруп). Петраченко Е. Д., Авдеевнина А. А. «Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма». Новосибирск, «Наука», 1974, с. 203—206.

В работе приведены данные по исследованию химического состава вод источников, отлагающих лимонит, на месторождении «Новое». Исследованы условия образования, состав лимонитов и содержание в них микрокомпонентов, показано наличие заметного количества окисного железа, а также свободной серной кислоты, понижающей значения рН.

Табл. 3.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ РАСТВОРЫ
ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

Ответственный редактор докт. геол.-мин. наук
Софья Ивановна Набоко

Редактор Л. В. Шалина
Художественный редактор В. И. Шумаков
Художник В. В. Павлов
Технический редактор А. М. Вялых
Корректоры Л. А. Гуринович, Н. В. Клопотная

Сдано в набор 28 июля 1974 г. Подписано в печать 21 августа
1974 г. МН 00189. Формат 70×108/16. Бумага № 2. 13,5 печ. л.,
18,9 усл. печ. л.+1 вкл., 18,3 уч.-изд. л. Тираж 1150 экз. Заказ 143.
Цена 1 р. 44 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новоси-
бирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77,
Станиславского, 25.

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
28 (вклейка)	7 колонка 1 сверху	C194HC_3^3	C194HCO_3^3
37 (табл. 8)	2 строка заголовка	мал. Семячик	Мал. Семячик
82	24 сверху	фильтруется с постоянной скоростью u — раствор;	фильтруется раствор с постоянной скоростью u ;
152	3 снизу	$\frac{at_i}{\partial\tau}$	$\frac{\partial t_i}{\partial\tau}$
160 (табл. 5)	3 снизу	$1 \cdot 10 \text{ см Sp}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ см Sp}$

Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма.

Цена 1 р. 44 к.

1071