



Г. И. АРСАНОВА

**РЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ
В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ВУЛКАНОЛОГИИ

551.23:546.3

Г. И. АРСАНОВА

РЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Ответственный редактор С. И. НАБОКО

1068



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1974



Книга является первой сводкой по геохимии редких щелочных элементов гидротерм в районах активного вулканизма и освещает еще мало изученную, но интересную в научном и важную в практическом отношении область. В работе изложены основы геохимии лития, рубидия и цезия в современном гидротермальном процессе; определен физико-химический тип воды, выносящей из недр максимальные их количества. Особое внимание уделено анализу источника этих элементов: доказывається магматогенное происхождение лития, рубидия и цезия в наиболее богатых ими водах. Предложена оригинальная схема формирования и эволюции термальных вод, связывающая генезис последних со становлением магматических очагов, гидротермальным рудообразованием и гидрогеологическими особенностями района.

В основу исследований положены ранее не публиковавшиеся материалы по гидротермам Камчатки и Курильских островов с привлечением литературных и собственных данных по водам других вулканических областей мира.

Книга рассчитана на специалистов, работающих в области геохимии отдельных элементов, гидрохимии, вулканологии и рудообразования.

ВВЕДЕНИЕ

Последнее двадцатилетие обогатило геологическую науку знанием основ геохимии редких щелочей в природных водах различных генетических типов — морских, речных, а также в некоторых минеральных водах и рассолах. Однако закономерности размещения и поведения редких щелочей в термальных водах вулканически активных областей оставались еще невыясненными. Для гидротерм районов действующего вулканизма Советского Союза отсутствовали сведения по содержанию цезия, а единичные определения лития и рубидия были сомнительными из-за несовершенства ранее применявшихся методик. За рубежом геохимия редких щелочей в гидротермах освещалась несколько шире, особенно в водах Японии (Yasimitsu, 1965; Kimura, Yokoyama, Ikeda, 1954), Новой Зеландии (Turner, 1952; White, 1957; Ellis, Wilson, 1960) и Северной Америки (в основном работы D. White). Исследования чаще ограничивались констатацией содержаний и приведением отдельных отношений элементов. В некоторых статьях Эллеса и Уайта затронуты вопросы генезиса редких щелочей.

Первые единичные определения лития и рубидия в термальных водах Камчатки принадлежат К. Шмидту (1883 г.). В начале 30-х годов нашего столетия камчатские воды детально обследовал Б. И. Пийп. В его монографии (1937), которая до сей поры является единственной сводной работой о термальных ключах Камчатки, кроме данных К. Шмидта, приводятся качественные определения лития и рубидия спектральным методом, выполненные Н. С. Курнаковым. Спустя 20 лет было сделано еще 2—3 определения лития в курильских термах (Иванов, 1961) и в водах Горячего озера вулкана Головинина (Зеленов, 1961). Однако результаты ранних анализов из-за методической неточности, по видимому, значительно завышены. В конце 60-х годов редкие щелочи попутно с другими компонентами определялись в некоторых источниках Горячего Пляжа о. Кунашир (Курильские острова). (Зотов, 1970).

Настоящая работа является результатом пятилетних исследований (1965—1970 гг.) геохимии лития, рубидия и цезия в современном гидротермальном процессе, включая и изучение

генезиса редких щелочей. Происхождение редких щелочей в термальных водах обусловлено процессами формирования собственно термальных вод, поэтому последняя глава посвящена происхождению и эволюции современных гидротерм. Работа написана на материале Камчатки и частично Курильских островов, в необходимых же случаях привлечены литературные сведения по водам других областей активного вулканизма.

В поле проводили обследование источников, их описание, замер температуры, определение значения рН, отбор осадков из вод и водных проб. Объем пробы обычно составлял 0,5 л, максимальный — 40 л. Концентрирование проб для последующего определения проводили, как правило, упариванием и редко — с помощью ионообменной смолы КУ-2. Полученный упариванием сухой остаток растворяли в 20 мл 0,05 N HCl. Определение редких щелочей проводилось в лабораториях фотометрии пламени институтов АН СССР ГеоХИ и ИГЭМ. Натрий и калий определялись прямым методом; изредка прямым методом определялись и редкие щелочи — при высоких содержаниях или при недостаточном количестве воды. Во избежание влияния на точность анализа несовпадения состава эталонов и проб готовили комплексные эталоны на основе 0,05 N HCl, в которых выдерживались соотношения натрия и калия, как в пробах. В некоторых случаях проводили буферирование проб по калию и натрию при определении лития, рубидия и цезия до эталонного уровня. Если расход пробы распылителем невелик, то интенсивность излучения лития в пламени, содержащем высокие количества натрия и калия, падает, рубидия — незначительно повышается, цезия — повышается значительно. Неучет этого влияния ведет к большим ошибкам: до 20% по литию и до 40% по цезию при содержании 1 мг/л. Чувствительность определения редких элементов в отдельных пробах зависит от обогащения, и поэтому в каждом конкретном случае при содержании элемента ниже предела чувствительности этот предел в таблицах указывается. Чувствительность определения в пламени: лития 0,01 мг/л, рубидия и цезия 0,03 мг/л. Ошибка составляет 2—3% от определяемой величины. Серия из 9 проб, одновременно отобранных на одном участке и одновременно обрабатываемых, показала отклонение < 1%. Однако, учитывая возможные непредвиденные осложнения состава вод, следует считать точность 5—10%.

Автор рада случаю поблагодарить С. И. Набоко, помогавшую на всех этапах исследования, М. Г. Валяшко, О. Д. Ставрова и И. К. Жеребцову, просмотревших рукопись и сделавших ценные замечания, В. И. Лебедева и Г. Е. Каленчук, под руководством которых автором выполнялись аналитические определения редких щелочных элементов, а также сотрудников Института вулканологии, предоставлявших отдельные уникальные пробы и пробы из труднодоступных мест.

Первая часть

1. РЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАМЧАТКИ

В первой части работы излагается основной фактический материал по распределению редких щелочных элементов в водах отдельных гидротермальных систем и групп источников с разбором их геохимического поведения в зонах разгрузки гидротерм и описанием геохимических закономерностей распределения редких щелочных элементов в глубоких термальных водах.

1.1. ГЕОЛОГОСТРУКТУРНАЯ ОБСТАНОВКА ЗОН РАЗГРУЗКИ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГЛУБИННЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД КАМЧАТКИ

В настоящей главе предлагаются конкретные гидрогеологические и гидрохимические сведения по некоторым группам термальных источников Камчатки, содержания редких щелочных элементов в водах и породах без интерпретации результатов анализов. На содержание редких щелочных элементов обследовались в первую очередь наиболее мощные, горячие и легкодоступные группы термальных ключей, которые могут представлять непосредственный экономический интерес. В то же время делалась попытка охватить все разнообразие термальных вод вулканического региона.

Описываемые группы термальных вод в основном приходятся на юго-восточную часть п-ова Камчатка, известную широким проявлением современного активного вулканизма. Выходы вод на поверхность не приурочены к кратерам активных вулканов. Обычно источники локализуются на дне древних кальдер или в связи с разломами глубинного заложения.

Кислые термальные воды кратеров действующих вулканов в настоящей главе не описываются. Сведения о них см. 2.1.

1.1.1. Паужетские источники

Паужетские источники — одни из наиболее известных ключей Камчатки. Их изучение началось в 30-х годах прошлого столетия и продолжается поныне. Площадь разгрузки разбу-

**Содержание щелочных элементов и их отношения в породах
участков вне**

№ объединенной пробы *	Глубина, м	K		Na		Li		Rb	
		содерж., %	отклон. **	содерж., %	отклон.	содерж., %	отклон.	содерж., %	отклон.

Породы

1 (5)	24,4—56	1,1	-35	2,52	+14	0,00182	-47	0,0014	-51
2 (7)	56 —99,2	1,84	+10	1,96	-11	0,00266	-23	0,0031	+8
3 (4)	99,2—122,5	1,70	+1	1,30	-41	0,0081	+134	0,0034	+19
4 (4)	127,7—150,8	2,46	+46	2,14	-3	0,0050	+45	0,0064	+124
5 (4)	150,8—167,9	2,27	+35	2,50	+13	0,0059	+53	0,0054	+89
6 (1)	173 —177,3	1,94	+15	3,20	+45	0,0047	+36	0,0047	+64
7 (3)	177,9—254,8	1,99	+18	3,10	+40	0,0039	+13	0,0036	+26
8 (1)	254,8—261,4	4,80	+126	2,50	+13	0,0039	+13	0,0006	-79
9 (5)	261,4—352,3	1,37	-18	2,96	+34	0,0027	-22	0,0025	-13
10 (3)	352,3—381,2	1,50	-11	1,50	-32	0,0018	-48	0,0007	-75
11 (3)	381,2—406,9	0,75	-4	1,93	-13	0,0012	-65	0,0088	-69
12 (1)	406,9—415,4	1,39	-17	1,20	-46	0,0014	-60	0,0002	-93
13 (1)	415,4—422	1,23	-27	1,20	-46	0,0017	-51	0,0016	-44
14 (1)	415,4—420	0,30	-82	2,07	-6	0,0021	-40	0,0030	-89
15 (1)	422,8—436,9	0,93	-45	2,80	+27	0,0033	-5	0,0011	-62
Среднее . . .		1,68	33	2,21	26	0,00346	43	0,00286	60

Глины зоны кислотного выщелачивания из

Глина из котла I	0,46	—	0,22	—	0,001	—	0,001	—
То же, II	0,46	—	0,29	—	0,0012	—	0,0009	—

Породы вне гидротермального месторождения, отобранные

Дацил	2,20	—	3,42	—	0,0012	—	0,0032	—
Андезит	1,42	—	2,58	—	0,00085	—	0,0017	—
»	1,38	—	2,60	—	0,001	—	0,0019	—
Среднее	1,66	—	2,86	—	0,0012	—	0,0023	—

* В скобках дано количество точечных проб в объединенной пробе.
** Везде приведено в процентах от среднего значения.

рена, построена тепловая гидроэлектростанция. Геологические и гидрогеологические материалы собраны и обработаны коллективом авторов в монографии «Паужетские горячие воды на Камчатке», по которой кратко приводится характеристика пород и геологическое строение района.

Разгрузка Паужетских горячих ключей приходится на северо-западное крыло антиклинальной структуры Камбаль-

Паужетского гидротермального месторождения и в породах близлежащих месторождения

Cs		Li:Rb:Cs Li=100	Cs/Rb	K/Li	K/Rb	K Cs	Na/Li	Na/Rb	Na Cs	Na/K
содерж., %	отклон.									

скв. 20

0,00018	+3	100 : 77 : 10 ¹ / ₂	0,13	604	786	6111	1385	1800	14000	2,29
0,00023	+32	100 : 117 : 9	0,07	692	594	8000	735	632	8523	1,07
0,00026	+49	100 : 42 : 3	0,08	210	500	6538	160	382	5000	0,76
0,00017	-2	100 : 128 : 3	0,03	492	384	14471	428	334	12888	0,86
0,00013	-25	100 : 102 : 3	0,02	428	420	17462	472	463	19231	1,10
0,00013	-25	100 : 100 : 3	0,03	413	413	14923	681	681	24615	1,64
0,00015	-14	100 : 92 : 4	0,04	510	553	13267	795	861	20667	1,55
0,00007	-60	100 : 15 : 2	0,12	1231	8000	68571	641	4167	35714	0,52
0,00013	-25	100 : 93 : 5	0,05	507	548	10538	1096	1187	22769	2,16
0,00015	-14	100 : 38 : 8	0,21	833	2143	10000	833	2143	10000	1,0
0,0001	+3	100 : 73 : 2	0,20	625	852	4167	1608	2193	10722	2,57
0,00016	-8	100 : 14 : 11	0,76	993	6619	8688	857	5714	7500	0,86
0,00023	+32	100 : 94 : 14	0,14	724	769	5348	706	750	5217	0,97
0,00010	-43	100 : 14 : 5	0,33	142	1000	3000	986	6900	20700	6,90
0,00012	-31	100 : 33 : 4	0,11	282	845	46500	848	1172	23333	3,01
0,000174	24	100 : 83 : 6	0,11	559	1007	11874	823	1373	14391	1,58

грязевых котлов Верхнего термального поля

<0,00005	—	100 : 100 : : (<5)	<0,05	460	460	>9200	220	220	>4400	0,48
<0,00005	—	100 : 75 : : (<4)	<0,05	383	511	>9200	242	322	>580	0,63

в верховьях и среднем течении реч. Быстрого

0,00016	—	100 : 267 : 13	0,05	1833	687	13750	2850	1069	21375	1,55
0,0001	—	100 : 200 : 12	0,06	1670	835	14200	3035	1517	25800	1,82
0,00016	—	100 : 190 : 16	0,08	138	726	8225	2600	1368	16250	1,88
0,00014	—	100 : 219 : 14	0,06	1628	749	2156	2828	1318	21142	1,75

ного хребта, которое представлено моноклинально падающими под небольшим углом (10—20°) вулканогенно-осадочными породами. Моноклинальное строение осложнено вторжением экструзивных тел дацитового состава и разрывными нарушениями северо-восточного простирания взбросового типа. Тектоническая раздробленность подножия северо-западного крыла антиклинальной структуры Камбального хребта и глубокий эрозивный врез обусловили локализацию разгрузки гидротерм в ее современном виде. Характерная особенность кры-

ла — его двухъярусность. Верхний ярус сложен плотными алевролитами, алевропелитовыми и пелитовыми туфами дацита, предохраняющими термальные воды от разбавления их холодными поверхностными; нижний — псефитовыми туфами преимущественно андезито-дацитового до андезито-базальтового состава, являющимися собственно водовмещающим комплексом. Ниже залегают андезитовые туфобрекчии, спекшиеся туфы дацита и игнимбриты, подстилаемые вулканомиктовыми песчаниками. Наиболее крупные естественные гидротермопроявления в долине р. Паужетки представлены источниками: Парящий I, Парящий II, Пульсирующий, Южный и Грязевое озеро. Известны два небольших гейзера и грязевые котлы. За последние годы пробурено более 20 скважин, которые вывели на поверхность парогазовую смесь. Температура воды на глубине принимается до 200° С; максимально замеренная температура в скв. 21 составляет 200,5°. Установлено повышение температуры сверху вниз до основной водоносной толщи псефитовых туфов и ее уменьшение ниже толщи туфобрекчий; это подтверждает характер движения горячих вод в горизонтальном направлении с юго-востока на запад и северо-запад к зоне разгрузки. Общий дебит системы после проведения разведочных работ — 250 л/с; до бурения суммарный расход естественных выходов составлял 100 л/с.

Химический состав воды хлоридно-натровый. Формула Курлова состава воды одной из центральных скважин (13): $M_{3,45} \frac{Cl_{195}SO_4}{Na_{90}K_5}$, рН=8,1. В паре определяется H₂S, CO₂ и NH₃.

Изменения химического состава потока термальных вод наблюдаются ближе к его периферии как результат падения температуры и смещения с маломинерализованными метеорными водами. Чем ближе к центральной части потока отобрана проба воды, тем выше в ней относительное содержание хлоридов натрия и калия. С. И. Набоко выделяет семь зон новообразований в гидротермально измененных породах. Породы каждой зоны по-особенному влияют на пробегающие по трещинам воды, но так как объем реагирующего раствора несоизмеримо больше объема пород и вода движется быстро, влияния пород на химический состав хлоридно-натрового раствора в зоне разгрузки практически не чувствуется. В 1968 г. было опробовано 6 скважин и 4 естественных выхода хлоридно-натровых вод (табл. 1). Паровая фаза высокотемпературной хлоридно-натровой воды на некоторых участках месторождения частично отделяется до выхода вод на поверхность и растворяется в приповерхностных метеорных водах. В результате образуются гидротермопроявления типа источника Южный (Na—10 мг/л, K—5, Li—0,0038, Rb—0,0045 и Cs—0,0032 мг/л; отношение Li:Rb:Cs=

$=100:118:84$; Cs/Rb—0,71; формула Курлова $M_{0,52} \times$
 $\times \frac{SO_4,86HCO_3,7Cl17}{Na78Ca12Mg8NH_4,8}$, $T=97^\circ C$), а на верхнем термальном поле
 возникают грязевые котлы. Вода котлов имеет сложный мно-
 гокомпонентный состав, неустойчивый во времени, преимуще-
 ственно сульфатно-натриевый, с минерализацией 3—0,5 г/л.
 В составе конденсата пара первой эксплуатационной скважи-
 ны преобладают ионы NH_4^+ , HCO_3^- ; присутствуют следы
 хлора и натрия при минерализации до 50 мг/л. Для опреде-
 ления направления миграции щелочей в реакциях вода — по-
 рода проанализированы породы высокотемпературной скв. 20,
 глины двух котлов (I и II) Верхнего термального поля,
 а также породы вне гидротермального месторождения
 (табл. 2).

1.1.2. Озерновские источники

Озерновские горячие ключи (Первые ключи) располагают-
 ся в левом, обрывистом, берегу р. Озерной, в 16 км от впаде-
 ния ее в Охотское море. Породы вблизи выходов ключей на
 поверхность представлены переслаивающимися потоками ан-
 дезитов, базальтов и их туфов. Они изменены горячими вода-
 ми и переработаны в пестрые глины, а непосредственно участ-
 ки выходов иногда инкрустированы серой. Недалеко от источ-
 ников на платообразной возвышенности вскрывается экстру-
 зия амфиболового риолита. Верхний выход термальной воды
 расположен на высоте 35—40 м над руслом реки. Температура
 в разных грифонах до $80^\circ C$, дебит около 5 л/с, химический
 состав воды сложный, $M_{1,39} \frac{SO_4,65Cl33}{(Na+K)57Ca40}$. Источники были
 опробованы на содержание редких щелочных элементов в
 июле 1968 г. (см. табл. 1).

1.1.3. Курильские источники

Курильские теплые источники находятся на северо-восточ-
 ном берегу Курильского озера у подножия Ильинской сопки
 в небольшой тепловой бухточке. Место выходов сложено силь-
 но выветрившимися эффузивными породами среднего и основ-
 ного состава. Температура воды около $40^\circ C$. Воды низкоминер-
 ализированные, сложного состава, $M_{0,84} \frac{HCO_3,43SO_4,34Cl22}{(Na+K)74Ca13Mg11}$.
 Проба на редкие щелочи отобрана в 1968 г. Г. А. Карповым,
 анализ выполнен автором (см. табл. 1).

1.1.4. Киреунские источники

Киреунские (Крестовские) источники расположены на
 восточном склоне Срединного хребта, в 60—65 км на северо-

запад от с. Кресты, вдоль русла правого притока р. Средняя Киреуна. Платообразная возвышенность, сложенная перемежающимися потоками базальтовых лав и их туфов, расчленяется истоками многих рек, в том числе долиной р. Киреуна, которая, глубоко врезаясь, образует каньонообразную долину. Горячие ключи выходят по долине на протяжении до 1 км. Насчитывается около 200 отдельных грифонов, из них свыше 40 имеют значительный дебит. Отложения из вод близ их выхода на поверхность представлены гейзеритами. Киреунские источники последний раз обследовались в 1969 г. Т. П. Кирсановой, по данным которой их дебит оценивается в 40 л/с, а температура 99,5°С (высота выходов над уровнем моря около 500 м), формула солевого состава $M_{1,33} \frac{Cl_{182}SO_4_{13}HCO_3_{35}}{(Na + K)_{88}Ca_7}$.

Проба воды для определения редких щелочных элементов была предоставлена Т. П. Кирсановой (см. табл. 1).

1.1.5. Двухъярточнне источники

Двухъярточнне источники находятся в верховьях правого притока р. Двухъярточной, впадающей в р. Еловку, общим устьем с р. Киреуна. Неподалеку расположен Белый хребет (отрог Срединного хребта), по данным Богдановича сложенный биотитовыми андезитами, приближающимися по кислотности к дацитам (Пийп, 1937). Источники обследовались Т. П. Кирсановой в 1968 г. Одновременно отобрана проба на определение редких щелочных элементов. Источники имеют относительно невысокий дебит — 7,5 л/с, максимальная температура выхода 75°С, формула солевого состава $M_{2,3} \frac{Cl_{150}SO_4_{46}}{Na_{82}Ca_{16}K_2}$. (Результаты опробования на редкие щелочи см. в табл. 1.)

1.1.6. Баннне источники

Большие и Малые Баннне источники располагаются в долине р. Банной — притока р. Плотниковой: первые почти в верховьях реки, а вторые — в 5—6 км ниже первых по течению на правом берегу притока Маленький Ключик. Большие Баннне источники известны давно — со времени посещения их С. Крашенинниковым (1737—1740 гг.), однако только в последнее время в связи с проведением буровых работ (1961—1969) и детальннх геологических съемок стало вырисовываться геологическое строение района. Тем не менее его сложность и все еще недостаточная изученность явились причиной отсутствия общепринятой структурной геологической карты. Со-

гласно позднейшим работам (Эрлих, Трухин, 1969), Большое Банное гидротермальное месторождение приходится на западную часть грабена, обрамляющего кольцевую структуру непосредственно близ контакта с поднятым блоком фундамента. Кольцевая структура образована серией экстрезивных куполов, расположенных к северу от р. Банной. Купола располагаются дугообразно. Дуга диаметром около 12 км открыта на север. С юга и юго-востока структура ограничена узким (0,2—0,7 км в поперечнике) грабеном, к которому и приурочена долина р. Банной с ее гидротермальными проявлениями. Кольцевая структура классифицируется авторами как долгоживущая ослабленная зона, к элементам которой «приспосабливаются» последующие проявления магматизма. Отмечается отсутствие общей просадки площади, исключая дуговой грабен. По мнению В. Коваленко, отрицательную структуру р. Банной можно классифицировать как реликт кальдеры.

По данным гидрогеологов Камчатского территориального геологического управления Большие и Малые Банные источники представляют собой очаги разгрузки единой гидротермальной системы. Характерная гидрогеологическая особенность этой гидротермальной системы — трещинно-жильная циркуляция подземных вод и отсутствие четко выраженного водоупора. Блоковая структура месторождения обусловлена сочетанием субширотных сбросов, образовавших грабен р. Банной, с более поздними субмеридиональными и северо-восточными разрывными нарушениями. Падение разломов крутое, амплитуда смещения от 50—100 до 250—400 м. Распределение водопритоков определяется характером трещиноватости и степенью раскрытости трещин. Породы практически водонепроницаемы (0,0001—0,004 мД). В поднятых блоках центральной и западной частей месторождений наиболее мощные водопритоки вскрыты на глубинах 20—200 м; здесь же фиксируется поверхностная разгрузка гидротерм. В опущенных восточных блоках приток термальной воды приурочен к глубинам 250—450 м и до 600—700 м.

Характер распределения температур (максимальная 162—171°С) и пьезометрический напор по скважинам позволяют сделать вывод о наклонно восходящем движении «перегретых» вод к очагу разгрузки с юга и юго-востока.

Водовмещающие породы представлены эффузивно-пирокластическими образованиями андезито-дацитового состава. В юго-восточной части месторождения породы прорваны интрузией диоритов; по всей площади фиксируются дайки и субвулканические тела липаритов, андезитов, андезито-дацитов, а на востоке — современных андезито-базальтов. В среднем приблизительно две трети пород по составу отвечают базальтам, андезито-базальтам и андезитам и одна треть — образованиям дацитового и липаритового состава. Вблизи вы-

хода Малых Банных ключей фиксируются андезитовые туфы.

Эксплуатационные запасы Больше-Банного месторождения составляют 156 кг/с с энтальпией 158 ккал/кг. Суммарный дебит всех источников равен 35—38 л/с, минерализация воды — 0,8—1,2 г/л, pH=7,1—8,5.

Химический состав вод, циркулирующих в различных породах, довольно однообразен: сульфатно-натриевый и сульфатно-хлоридно-натриевый, а на периферии месторождения, где происходит активное смешение с холодными поверхностными водами, скважины выводят на поверхность воды с температурой ниже 100°С более низкой минерализации и более высоким относительным количеством гидрокарбонатов. Колебания содержаний компонентов термальной воды в скважинах (по данным Камчатского территориального геологического управления) таковы, мг/л: SO_4^{2-} — 0,29—0,86; Cl^- — 0,31—0,80; Na^+ — 0,22—0,44; HCO_3^- — 0,06—0,25; Ca^{2+} — 0,02—0,05; K^+ — 0,005—0,025; Mg^{2+} — 0,0—0,01; H_2SiO_3 — до 200—300; HBO_2 — 8—14; F^- до 2—3; Br^- до 0,05; NH_4^+ до 3. Формула солевого состава воды, выводимой одной из центральных скважин Больше-Банного месторождения (скв. 31)

$M_{1,4} \frac{\text{SO}_4 68 \text{Cl} 20 \text{CO}_3 10 \text{HCO}_3 2}{(\text{Na} + \text{K}) 92 \text{Ca} 10}$; Главного грифона Малых

Банных источников $M_{0,66} \frac{\text{SO}_4 64 \text{HCO}_3 19 \text{Cl} 17}{\text{Na} 82 \text{Ca} 16}$. На редкие щелочные элементы в 1967 г. были проанализированы воды источников и скважин Больше-Банного месторождения и две пробы, взятые в разные годы из Малых Банных источников (см. табл. 1).

1.1.7. Паратунские источники

По р. Паратунке и ее притоку Карымшина на редкие щелочные элементы обследованы четыре относительно крупные группы термальных источников, площадь которых ныне разбурена (рис. 1). Область термопроявлений вытянута в субмеридиональном направлении более чем на 30 км и контролируется депрессией р. Паратунки. Согласно работам гидрогеологов Камчатского территориального геологического управления (Манухин и др., 1971), в структурном отношении депрессия представляет собой сложно построенный грабен, образовавшийся в четвертичное время. Блоковыми разрывными нарушениями затронут неогеновый фундамент. Борты и ложе долины сложены в различной степени дислоцированными осадочно-вулканогенными эффузивными и интрузивными образованиями неогенового и четвертичного возраста от базальтов и андезито-базальтов до (реже) дацитов.

Здесь фиксируются две системы разрывных нарушений: более древние — северо-западного и северо-восточного простирания и более молодые — субмеридионального и субширотного. Водоупорный горизонт, представленный выдержанными по площади четвертичными алевролитами, аргиллитами и глинами, служит границей раздела двух водоносных комплексов — термальных глубинных вод и холодных инфильтрационных поверхностных. Положения участков (Средне-Паратунский, Нижне-Паратунский и т. д.) контролируются взаимным пересечением зон повышенной трещиноватости пород. В относительно приповерхностных условиях наличие перекрывающего водоупора приводит к возникновению субгоризонтальной зоны растекания термальных вод; в более глубоких частях гидротермальной системы горячие воды движутся в близком к горизонтальному направлению с юго-запада на северо-восток, что совпадает с направлением долины и доказывается падением пьезометрических уровней от Верхне-Паратунских до Нижне-Паратунских ключей.

Породы гидротермально метаморфизованы. Фиксируется формация пропилитов и вторичных кварцитов типа серицитовых. Кроме того, гидротермальный метаморфизм пород возник в результате циркуляции современных термальных вод с температурой преимущественно менее 100°C . Последний характеризуется низкотемпературной ассоциацией минералов: цеолит — опал — глинистые минералы — гипс — ангидрит. Особенности разрывной тектоники позволили специалистам КТГУ выделить два типа трещин. Для первого характерна ассоциация минералов, свойственная более высокотемпературной обстановке: кварц, эпидот, хлорит, кальцит, пирит. Открытые трещины второго типа выполнены рыхлыми цеолитами, карбонатом, ангидритом, гипсом и глинистыми минералами. На Средне-Паратунском участке преобладают трещины первого типа, на Нижне-Паратунском и Северном участках — второго.

Температура воды в пределах горизонтов, вскрытых скважинами, как правило, не превышает 100°C , однако в скв. 19 Нижне-Паратунского участка на глубине 560 м она равна 106°C . Общий дебит Паратунских и Карымшинского участков,

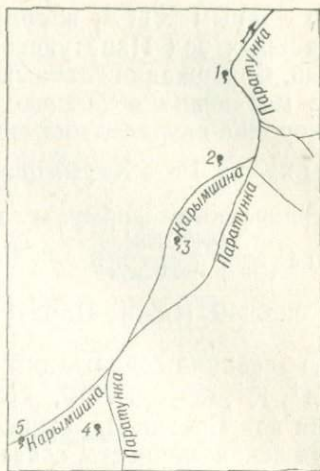


Рис. 1. Расположение выходов термальных вод по р. Паратунке и ее притокам. Источники: 1 — Северная группа; 2 — Нижне-Паратунские; 3 — Средне-Паратунские; 4 — Верхне-Паратунские; 5 — Карымшинские.

по данным КТГУ, порядка 200 л/с. Химический состав термальных вод Паратунской гидротермальной системы сложный. Содержания главных компонентов колеблются в пределах, не меняющих основного химического типа воды сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевого. Формула солевого состава воды из скв. ГК-5 Карымшинского участка $M_{1,0} \frac{SO_4 87 C 128 HCO_3 5}{Na 82 Ca 17 K 1}$;

усредненные формулы для Верхне-Паратунского участка $M_{1,0} \frac{SO_4 49 C 143}{(Na + K) 51 Ca 49}$ и для Средне-Паратунского $M_{1,1} \frac{SO_4 84 C 113}{(Na + K) 66 Ca 32}$;

в скв. 49 Нижне-Паратунского участка $M_{1,8} \frac{SO_4 61 C 136 HCO_3 3}{(Na + K) 74 Ca 29}$.

В колебании содержаний основных компонентов — Cl^- ; SO_4^{-2} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , кремнезема и общей минерализации для вод Средне-Паратунского участка существует определенная закономерность, связанная с растеканием термальных вод в относительно приповерхностной зоне. Термальные воды центральной части площади гидротермального проявления отличаются максимальными показателями; к периферии — на запад и к востоку — содержания этих компонентов падают. Для определения редких щелочей, натрия и калия были отобраны воды из 34 скважин (см. табл. 1), а для определения относительной подвижности щелочных элементов в приповерхностных условиях построена серия графиков и карт, которые разбираются ниже (см. 1.2.6.).

1.1.8. Малкинские источники

В долине р. Ключевки (Малки), недалеко от с. Малки, в 130 км от Петропавловска-Камчатского, расположены горячие Малкинские источники, на которых еще в 1802—1805 гг. была построена первая, ныне не существующая водолечебница.

Непосредственно около выхода гидротерм вмещающие породы представлены зелеными кремнистыми сланцами, по Б. И. Пийпу (1937), предположительно мелового возраста.

В геологоструктурном отношении места выходов ключей приходятся на грабенное опускание и связаны, вероятно, со сбросом, отвечающим направлению грабенного разлома.

Выходы Малкинских горячих ключей занимают левобережную пойменную часть р. Ключевки, образуя сравнительно широкую термальную площадку. Ясно выраженных грифонов мало — в основном горячая вода поступает со слабым напором между отдельными несцементированными гальками и валунами, образуя широкие открытые естественные «ванны». Максимально замеренная нами температура $82^\circ C$. Суммарный дебит по Б. И. Пийпу около 4 л/с, по В. В. Иванову — 10 л/с. Источники выделяются среди термальных вод низкой минера-

лизацией — 0,55 г/л. Химический тип воды сульфатно-хлоридно-натриевый; формула солевого состава $M_{0,55} \frac{SO_4 41C 136CO_3 23}{Na 98K 2}$.

На редкие щелочные элементы взято 3 пробы из трех грифонов (пр. 1 — грифон в 20 м от уреза реки, пр. 2 — Главный грифон и пр. 3 — грифон у реки) и одна проба из выхода в дне ванны в галечнике — пр. 4. (см. табл. 1).

Недалеко от горячих Малкинских ключей, в правом борту р. Быстрой, в 1,5 км от с. Малки в 30-х годах Б. И. Пийпом был обнаружен холодный газлирующий углекислый источник. Температура источника 5°С, расход двух выходов 0,2 л/с.

Формула солевого состава воды $M_{0,7} \frac{HCO_3 36C 143}{Na 59Ca 30Mg 10}$. (Результаты анализа на щелочи см. в табл. 1.)

1.1.9. Пущинские источники

В 16 км от с. Пущино в долине р. Кошкан издавна известны как целебные выходы незначительных по дебиту термальных вод. Они располагаются по обоим берегам реки, однако больше и значительнее термопроявления связаны с правым берегом. Источники выбиваются на поверхность в 5—6 м выше уреза реки несколькими малодобитными выходами. Возле одних выходов отлагается травертин, представленный почти чистым арагонитом, другие источники образуют маленькие теплые болотца.

Вмещающие породы представлены андезитами и их туфами.

Место выходов гидротерм приходится на пересечение разломов широтного и северо-западного простираний в породах верхнемелового возраста. По предположению Б. И. Пийпа, Пущинские источники — это отмирающие гидротермы, существующие, возможно, с плиоцена.

В 1968 г. были опробованы четыре наиболее значительных выхода, включая ныне действующие деревянные ванны. Все они располагаются в пределах 40—50 м на правом берегу реки и схожи между собой (пр. 1 — Главная ванна, пр. 2 — Малая ванна, пр. 3 — Котел с термофильными водорослями). Несколько отлична вода пр. 4, из термального ручейка, который суммировал воду нескольких мелких грифончиков и, по-видимому, разбавлен холодными поверхностными водами. Результаты пр. 4 не учитывались при расчете среднего для данной группы выходов (см. табл. 1). Максимальная замеренная температура 40°С. Общий расход 1,0 л/с. Состав воды сложный, многокомпонентный, $M_{7,7} \frac{C 147HCO_3 43SO_4 10}{(Na + K) 87Ca 9Mg 4}$ (по Диланяну, 1963 г.). По Б. И. Пийпу, сухой остаток воды, проанализированный в начале 30-х годов, составляет 5,168 г/л. Вода отличается высоким содержанием бора, есть мышьяк и кремниевые соединения.

1.1.10. Начикинские источники

На высоком правом берегу р. Плотниковой, в 104 км от Петропавловска-Камчатского, расположены выходы одних из давно известных и посещаемых теплых ключей Камчатки, так называемых Начикинских гидротерм. В последние годы район месторождения разбурен и проведена детальная разведка запасов термальных вод для строящегося здесь санаторно-лечебного комплекса.

В геологическом строении района принимают участие породы верхнего мела (кремнистые сланцы и алевролиты), палеоген-неогена (осадочно-вулканогенный комплекс пород, в который входят туфогенные песчаники, гравелиты, конгломераты и туфобрекчии андезитового и базальтового состава), а также различные генетические типы четвертичных образований — эффузивы дацитового состава, ледниковые и аллювиальные отложения. Интрузивный комплекс представлен диоритами и липаритами неогена. Петрографический анализ пород, вскрытых скважинами, показал, что это дациты, андезитовые порфириты, алевролиты, кварц-серицит-карбонатная порода типа вторичных кварцитов, кварцевые диориты и диоритовые порфириты. Из вторичных минералов определены глины, гипс, кальцит, соединения кремния с примесью соединений железа, алюминия и титана. В зоне разгрузки породы гидротермально переработаны.

В геологоструктурном отношении Начикинское месторождение термальных вод приходится на северо-западную часть крупной складчато-глыбовой Начикинской депрессии, северный борт которой осложнен системой региональных тектонических разломов. Горячие источники пространственно приурочены к контакту древних туфогенных пород с прорывающим их штоком гранодиоритов, однако на поверхность они выходят через аллювиально-галечные отложения. Собственно участок разгрузки ассоциирует с зоной повышенной трещиноватости на площади пересечения тектонических нарушений северо-восточного и северо-западного направления. В плане он невелик — (60—70) × (90—100) м.

Напорные воды поступают снизу, образуя в приповерхностной части зону растекания.

До бурения термопроявления были представлены серией небольших выходов (58 — по Е. А. Вакину) в верховьях небольшого овражка, спускающегося к р. Плотниковой, в пределах второй надпойменной террасы правого берега, у подножья горы Начикинское Зеркальце. Затем было пробурено более двадцати скважин, из которых ныне оставлено в качестве эксплуатационных пять. Максимально замеренная в ходе бурения температура составляет 84,5° (скв. 18). Суммарный

дебит оценивается в 12 л/с. Дебит естественных источников до бурения равнялся 6,3 л/с.

По химическому составу вода сульфатно-натриевая, с невысокой минерализацией, усредненная формула ее солевого состава $M_{1,2} \frac{SO_4 59 Cl 33 HCO_3 8}{Na 90 Ca 8 K 2}$.

Эксплуатационные скважины были опробованы на содержание редких щелочей в 1968 г. на сливе (см. табл. 1).

1.1.11. Налычевский геотермальный район

На северо-восток от г. Петропавловска-Камчатского, приблизительно в 50—40 км по прямой, в бассейне р. Правая Налычевая располагается один из интереснейших геотермальных районов Камчатки, включающий нескольких групп горячих, теплых и газизирующих (холодных) источников, протянувшийся неширокой полосой параллельно долинам рек Шайбной и Горячей.

Геологическое строение района чрезвычайно сложно. Несмотря на значительное количество геологических исследований, единого взгляда на структуру района нет. Источники приходятся на центральную часть так называемой Налычевской депрессии, окруженной с севера хребтами Ивлук и Дзензур, с юга — вулканами Авача и Корякский и далее к западу горами Ааг и Арик. С юга котловина закрыта Налычевским хребтом. В пределах депрессии с центром на месте горы Купол сотрудники Института вулканологии Ю. П. Масуренков, В. А. Ермаков и др. выделили положительную Купольную структуру. В центральной части ее по разломам, образующим замкнутую полигональную фигуру, размещены многочисленные интрузии габбро-диоритов и диоритовых порфиритов, по-видимому, миоценового возраста. Более поздние плиоценовые вулканы приурочены к местам интенсивной гидротермальной деятельности миоцена (?), выразившейся в образовании обширных полей гидротермально измененных пород типа вторичных кварцито-опалит-аргиллитов. В плейстоцене в пределах Купольной структуры образуются, кроме вулканов и шлаковых конусов, экструзии дацит-липаритов. Непосредственно места выхода ключей на поверхность сложены андезитовыми и базальтовыми туфобрекчиями и лавами. Реконструкция центров вулканизма в районе горы Купол дает основание связать в единый процесс явления, относящиеся к разным структурным ярусам и циклам — олигоцен-миоценовому и плиоцен-четвертичному. Область генерации магматических расплавов, возникшая в недрах Налычевской структуры в миоцене (?), продолжает существовать до настоящего времени. Происходила последовательная смена вулканизма интрузивным магматизмом, затем активной гидротермальной деятельностью и



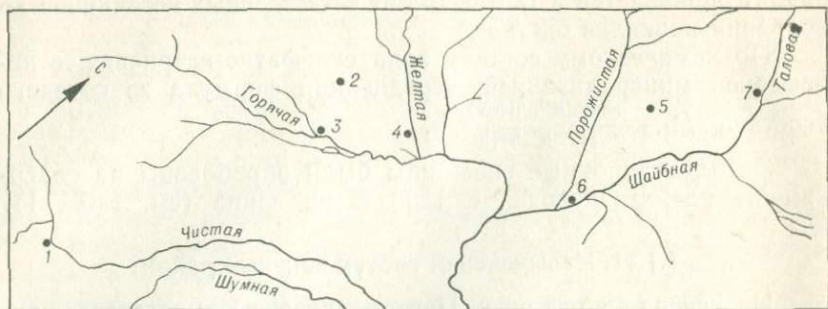


Рис. 2. Расположение источников Налычевского геотермального района. 1 — по р. Шумной; 2 — группы Котла; 3 — поймы р. Горячей; 4 — поймы р. Желтой; 5 — Таловые; 6 — Шайбные; 7 — Краеведческие.

снова в плейстоцен-четвертичное время — вулканизмом, возникновением экструзий и, наконец, современной гидротермальной деятельностью.

Участки разгрузки гидротерм в их современном виде (рис. 2) приурочены к сложной ступенчатой грабенообразной структуре северо-восточного простирания, приходящейся на восточное и юго-восточное окончание Купольной структуры. В северо-восточной ее части выходы Краеведческих и Таловых источников связаны с зафиксированным здесь в рельефе наклонно падающим на юго-восток разломом. Юго-западнее разлом и его опережающие или серия параллельных разломов проходят по р. Горячей и подчеркиваются выходами горячих и газирующих ключей и экструзивными куполами.

Источники группы Котла (собственно Налычевские). У юго-восточного окончания горы Круглой между реками Горячей и Желтой расположены Налычевские горячие ключи. Место выхода источников представляет собой площадку размером 150×200 м, слегка наклоненную к югу, покрытую глинами и бронированную травертинами. С севера, запада и востока площадка окружена термальными болотами. В северной ее части в котле на пятиметровом куполе находится самый значительный выход термальной воды — грифон Большой Котел (№ 1). На куполе, где расположен Большой Котел, и по западной части травертиновой площадки наблюдается несколько котлов с горячей водой. Максимальная температура была зарегистрирована в источнике Коренной (№ 7) 74°C . Значение рН воды 6,6 — 6,4.

В 1958—1959 гг. в районе горячих источников пробурено четыре скважины. Они взаимодействуют между собой и источниками. Скв. 1, где замерена на устье самая высокая температура (75°C) расположена в нескольких десятках метров на северо-восток от Большого Котла, скв. 2 — в 300 м к востоку от него. Напор и характер распределения температур в фонта-

нирующих скважинах показывают, что приток вод идет с северо-запада. По Е. А. Вакину, дебит источников вместе со скважинами составляет 50 л/с при средней температуре 70° С, а выносимое ими тепло — 3500 ккал/с. Предполагается, что бурением можно увеличить дебит до 100—150 л/с.

По составу воды отвечают хлоридно-натровым с минерализацией 4,2—4,6 г/л и чрезвычайно высоким содержанием бора и мышьяка; насыщены углекислотой. По данным Е. А. Вакина и др., полученным в 1963 г., максимальное содержание HBO_2 составляет 340 мг/л, H_3AsO_3 — 3,09, H_2SiO_3 — 163, F^- — 10,4, I^- — 0,84, Br^- — 4,1 мг/л. В сухом остатке спектральным анализом обнаружены скандий, фосфор, марганец и медь.

В 1968 г. источники месторождения опробованы на содержание редких щелочей. Анализ показал, что в пределах термальной площадки и скв. 2 редкие щелочные элементы в водах различных выходов распределены очень равномерно, что представляется естественным, учитывая незначительные размеры площадки и отсутствие в ее пределах явного подмешивания приповерхностных холодных вод. Формула солевого состава воды скв. 2 $\text{M}_{4.2} \frac{\text{Cl}^{169}\text{HCO}_3^{17}}{(\text{Na} + \text{K})79\text{Ca}19}$ (по Е. А. Вакину).

Налычевские источники выделяются высоким содержанием редких щелочей и особенно цезия (см. табл. 1).

Термальные источники поймы рек Горячей и Желтой. На участке между устьями ручьев Котельного и Снежного, т. е. на протяжении 2,5 км по р. Горячей и на правом берегу Желтой, в 600 м выше ее впадения в р. Горячую, также наблюдаются многочисленные выходы термальных источников, близких к водам группы Котла, но отличающиеся несколько меньшей минерализацией. Опробованы на редкие щелочи две естественные ванны: в пойме р. Горячей (близ скв. 4, см. табл. 1) и в пойме р. Желтой — в 600 м выше впадения ее в р. Горячую (пр. 2; см. табл. 1).

Таловые теплые ключи расположены в левом борту р. Порожистой, в 2,5 км севернее ее впадения в р. Шайбную, у подножия высоты 745,0 м. Они выходят вдоль склона четырьмя группами на участке, приблизительно равном 1 км. Высота 745,0 сложена андезитами, прорванными в 2—1,5 км от источников интрузией кварцевых диоритов. Суммарный видимый дебит (по Е. А. Вакину) около 6 л/с, а температура не превышает 38° С при общем выносе тепла 150 ккал/с. Замеренная нами температура в месте отбора пробы на редкие щелочные элементы составляла 34° С (Таловый котел, см. табл. 1). По Б. И. Пийпу (1937) — это представитель группы «А». Просвечивающие сквозь лес яркие купола на склоне высоты 745,0 сложены красно-желтой травертинистой глиной. Дебит источников, которым они обязаны своим образованием, ныне крайне незначителен. По химическому составу воды этой

группы мало отличаются от Нальчевских, однако содержание $\text{SO}_4^{2-}\text{HCO}_3^-$ и Ca^{2+} несколько выше. Формула солевого состава $M_{5,8} \frac{\text{Cl}60\text{SO}_4,30\text{HCO}_3,10}{(\text{Na} + \text{K})57\text{Ca}39\text{Mg}4}$ (по Е. А. Вакину). Б. И. Пийп, Е. А. Вакин и др. считают, и по нашему мнению справедливо, эти источники угасающими.

Шайбные источники. Вдоль правого борта р. Шайбной, на участке между ее притоками Порожистой и Таловой, выходят на поверхность минеральные ключи, названные открывшими их работниками Нальчевской партии КТГУ Шайбными. Они представлены двумя одинаковыми группами рядом расположенных источников с очень незначительным дебитом. Дебит северной группы (по Е. А. Вакину) составляет 0,27 л/с при температуре 17,6° С. Температура южной группы, где была отобрана проба на редкие щелочные элементы (пр. 3), равна 17° С (наши замеры). Общесолевой состав воды источников сходен с нальчевскими термами. Формула солевого состава (по Е. А. Вакину) $M_{4,4} \frac{\text{Cl}68\text{SO}_4,22\text{HCO}_3,10}{\text{Ca}48(\text{Na} + \text{K})46\text{Mg}6}$, однако содержание редких щелочных элементов ниже, особенно цезия (см. табл. 1).

Краеведческие источники выходят по обоим берегам р. Таловой, в 2 км от ее впадения в р. Шайбную. В 8 км от Нальчевских источников, на склоне горы, у западного подножия которой выходят Краеведческие источники, туфобрекчии прорваны интрузией кварцевых диоритов. Предполагают, что Краеведческие источники связаны с тем же тектоническим разломом, что и Таловые и Нальчевские. Краеведческие ключи прослеживаются на расстоянии нескольких десятков метров вдоль р. Таловой. На редкие щелочные элементы нами опробован наиболее мощный грифон (пробы «а» и «б») в правом борту р. Таловой у уреза. Его дебит (по Е. А. Вакину) составляет 6,9 л/с, а общий вынос тепла Краеведческими источниками оценивается в 360 ккал/с. Температура, согласно нашему замеру (1968 г.), составляет 64° С. В отличие от Нальчевских и Таловых источников, травертины и охристые осадки здесь не отлагаются, а общесолевой состав воды сходен с таковым последних, но отличается несколько повышенной минерализацией. Формула солевого состава воды $M_{7,5} \frac{\text{Cl}79\text{SO}_4,16}{\text{Na}70\text{Ca}27}$

(по Е. А. Вакину). Количество редких щелочей в водах грифона (выраженное в мг/л) самое высокое из зарегистрированных для всей Камчатки, однако в процентах на минеральное вещество оно оказывается ниже, чем в ряде других гидротерм — группа Котла, Паужетские, Узонские и др. (см. табл. 1).

Источники р. Шумной. Из ключей этой группы нами исследованы на содержание редких щелочей только нижние источники. Они расположены в 2 км выше по течению от слияния р. Шумной с самым крупным правым притоком и в 5 км по

прямой от Налычевских ключей. Породы близ выхода представлены андезитами. Локализация источников, по-видимому, связана с разломом северо-восточного простирания, проходящим вдоль р. Шумной. Самый крупный источник вытекает из открытой круто падающей трещины шириной около 10 см. Его дебит 0,25 л/с, температура 9°С (см. табл. 1, пр. 5). При выходе на поверхность природного минерального раствора в нем меняется форма соединений серы. Сероводород окисляется, и сера выпадает из раствора в виде светло-желтых налетов самородной серы, которые покрывают валуны, гальку и песок. Источники в борту пойменной террасы вытекают из рыхлых отложений откоса, сложенного вулканическим пеплом и крупными валунами, причем в нижней части в воронкообразных углублениях выбивают газлирующие струйки воды с характерным запахом сероводорода, а чуть выше холодная вода газирует уже только углекислым газом и очень приятная на вкус (пр. 6). Температура самой теплой лужицы 22°С, pH=5 (пр. 4). Формула общесолевого состава $M_{0,3} \frac{SO_4,54HCO_3,46}{Na48Mg30Ca22}$. Содержание редких щелочных элементов чрезвычайно низкое (см. табл. 1).

1.1.12. Узон-Семячинский геотермальный район

Узон-Семячинский геотермальный район выделен и описан группой исследователей Института вулканологии. В состав района (Аверьев и др., 1971) входят два крупных месторождения парогидротерм — Узонское (точнее, Узон-Гейзерное) и Семячинское (рис. 3).

Первое представлено источниками и гейзерами Долины Гейзеров и собственно кальдеры вулкана Узон, второе — горячими водами Нижнего Семячика и паровыми струями Большого Семячика. Основной геологической структурой района являются вулканические кольцевые депрессии (кальдеры) Б. Семячика и Узона, формирование которых связано с мощной вспышкой кислого вулканизма во второй половине плейстоцена. Среди вулканических образований района исследователи выде-

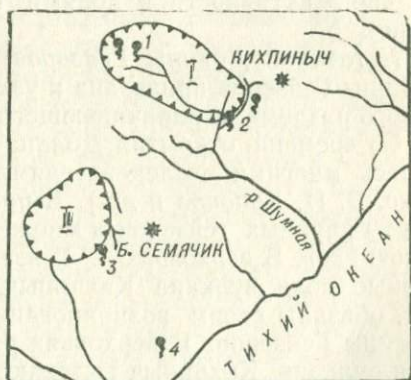


Рис. 3. Схема Узон-Семячинского геотермального района (по О. А. Брайцевой).

1 — Узон-Гейзерная, II — Семячинская депрессии; 1 — термоявления кальдеры вулкана Узон; 2 — гидротермы Долины Гейзеров; 3 — гидротермы Большого Семячика; 4 — Нижне-Семячинские ключи.

ляют три комплекса пород, соответствующих трем крупным этапам вулканической деятельности.

1. Пирокластические образования андезито-базальтового состава докальдерного этапа.

2. Покровы игнимбритов и выжатые купола, по времени отвечающие формированию вулкано-тектонических депрессий. Размер Узон-Гейзерной депрессии, позднее осложненной образованием наложенной более молодой кальдеры в западной части, 9×15 км, Семячинской — 9×10 км.

3. Последний, современный, этап выразился в основном в формировании вулканического массива Б. Семячик в его современном виде и выбросом незначительного количества пепла и игнимбритов вулканом Узон. Состав пород — от базальтов до липарито-дацитов.

Гидротермальная деятельность в районе приурочена к кольцевым структурам. В пределах Узон-Гейзерной депрессии известны две крупные термоаномалии. Одна из них расположена в восточной части кальдеры в долине р. Гейзерной — в знаменитой Долине Гейзеров, открытой для науки в 1941 г. Т. И. Устиновой; другая — собственно в кальдере вулкана Узон в «омоложенной» ее части на западном участке Узон-Гейзерной депрессии (Пилипенко, 1971). В северо-западном направлении по линии, близкой к осевой, Узон-Гейзерная депрессия сечется крупным нарушением. Предполагается, что эта зона фиксирует глубинный разрыв в породах складчатого фундамента, заложный еще до образования кольцевой структуры, и является выходящим каналом гидротерм. Нарушение контролируется участками гидротермальной активности и полями гидротермально измененных пород.

Источники Долины Гейзеров. Разгрузка термальных вод Долины Гейзеров привязана к узкому ущелью в области кольцевого разлома, ограничивающего депрессию с востока.

Со времени открытия Долина Гейзеров неоднократно изучалась многими исследователями (Т. И. Устинова, С. И. Набоко, В. И. Кононов и др.). В пределах Долины известно более 20 крупных гейзеров и множество более мелких кипящих источников. В верховьях р. Гейзерной располагаются сольфатарные поля вулкана Кихпиньч, которые, по всей вероятности, обязаны своим возникновением паровой фазе гидротерм Долины Гейзеров. В верховьях р. Гейзерной у самого подножия вулкана Кихпиньч вытекают термальные ключи с водой сульфатно-натриевого состава и низким значением рН. Повидимому, эти гидротермопроявления — дериваты горячих хлоридно-натровых вод (см. табл. 1). Ниже по течению р. Гейзерной горячие ключи встречаются все чаще; температура их на выходе повышается до 100°C . Кислотность падает до 7,6, а химический состав, как и обычно в водах источников

с гейзерным режимом, преимущественно хлоридно-натровый с высоким содержанием калия. Формула солевого состава воды гейзера Великан $M_{2,7} \frac{Cl_{19}SO_{4,6}}{Na_{86}K_8}$. Наиболее мощные и интересные выходы термальной воды в Долине Гейзеров встречаются на участке ее нижнего течения, где расположена основная масса источников и все гейзеры. Общий вынос горячей воды Гейзерной группы гидротерм (без Верхне-Гейзерных) составляет, по В. А. Аверьеву и Е. А. Вакину (1966), 275 кг/с, с энтальпией 250 ккал/кг. Кроме хлора, натрия, калия и небольшого количества кальция, магния, сульфат- и гидрокарбонат-ионов воды гейзеров содержат до 400 мг/л кремневой кислоты, 2,5 — брома, 2,0 — фтора и 1,2 — йода, а также определенные спектральным анализом марганец, титан, молибден, медь, серебро, сурьму, олово, германий, галлий, стронций, барий (Кононов, 1965).

Источники Долины Гейзеров были первыми, обследовавшимися в 1965 г. на содержание редких щелочных элементов (см. табл. 1).

Гидротермальные проявления кальдеры р. Узон. В 15 км северо-западнее Долины Гейзеров в кальдере вулкана Узон разгружаются гидротермы второй крупной группы. Площадь в этой части кальдеры заболочена, причем часть болот — теплые. Встречается множество озер как холодных, так и теплых. По берегам и в дне термальных озер изливаются горячие воды. Многие источники характеризуются пульсирующим режимом (рис. 4).

Г. Ф. Пилипенко (1971) установила, что Узонская термоаномалия является очагом разгрузки «перегретых» хлоридно-натровых вод. В близповерхностных условиях происходит смешение горячих хлоридно-натровых с холодными маломинерализованными водами, которое сопровождается химической дифференциацией компонентов горячей парогазовой смеси. В результате состав термальных вод закономерно изменяется от центральных участков, где разгружаются наиболее горячие хлоридно-натровые воды, к периферии, где не только падает температура источников, но и изменяется состав воды от хлоридных через хлоридно-сульфатные и сульфатные к гидрокарбонатным с высоким содержанием углекислого газа. Индивидуальность района выражается в широком развитии горячих минеральных озер. Всего известно около трех десятков источников, грязевых котлов и выходов парогазовых струй. Общее количество пароводяной смеси оценивается в 70 кг/с (Кононов, 1965). Пробы на определение редких щелочных элементов представлены Г. Ф. Пилипенко; по ее же материалам приводятся все прочие компоненты и показатели, кроме данных по щелочным элементам, последние получены нами (см. табл. 1). Анализ распределения редких щелочей

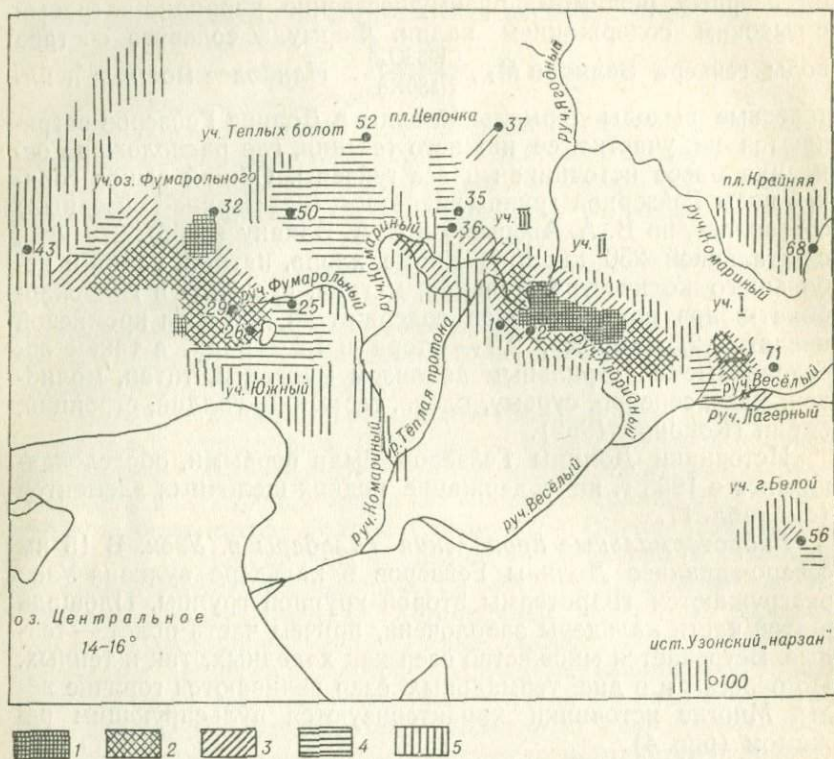


Рис. 4. Схема района разгрузки термальных вод гидротермального месторождения Узон (по Г. Ф. Пилипенко).

Зоны разгрузки вод: 1 — хлоридно-натровых; 2 — хлоридно-сульфатно-натровых; 3 — сульфатно-хлоридно-натровых; 4 — хлоридно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-хлоридно-натровых; 5 — сульфатных, гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатно-гидрокарбонатных сложного катионного состава; точки — номера источников.

в гидротермах Узона подтверждает существование гидрохимической зональности вод данного района как результат метаморфизма горячих хлоридно-натровых вод, разгружающихся в центральных участках термоаномалии. На основании составленных графиков прослеживается связь содержаний редких щелочей с количеством хлора в водах, значением pH и оценивается относительная подвижность щелочных элементов в приповерхностных условиях (см. 1.2.4; 1.2.5 и 1.2.6).

Нижне-Семячинские ключи выходят на поверхность в дне и бортах верховьев небольшой долины, открывающейся к берегу Тихого океана в 7 км от него. Располагаясь у подошвы южного склона вулкана Б. Семячик, они дают начало Горячему ручью. Источники известны около 250 лет, и местные жители используют их в лечебных целях. Ключи выходят среди реолитовых пемз и покрывающих их андезитовых и дацитовых туфовых лав, выбиваясь из коренных пород и почвы по

обем сторонам узкого русла долины. Суммарный расход Б. П. Пийп оценивает в 70—80 л/с. Температура источников 49,5°С. Общий размер участка разгрузки термальных вод составляет порядка 10 км², а описываемые источники являются наиболее мощным локальным ее проявлением (Аверьев, Вакин, 1966). Вода сульфатно-гидрокарбонатного состава, с небольшим содержанием хлоридов. Минерализация 1—1,6 г/л. Химический состав воды сходен с таковым терм Б. Семячика (Аверьев, Вакин, 1966). Источники обследованы на содержание редких щелочей в 1965 г. Отобраны две пробы из выходов правого (пр. 1) и левого (пр. 2) бортов, которые оказались идентичными (см. табл. 1).

1.1.13. Источники хребта Тумрок

Термальные источники хр. Тумрок исследовались с 1964 г. В. С. Петровым. Им же одновременно были отобраны пробы воды на редкие щелочные элементы. Геологоструктурное положение площади разгрузки источников хр. Тумрок дается ниже по В. С. Петрову (1970). Хр. Тумрок представляется тектонически напряженной областью, в которой обычны современные тектонические движения типа сбросов. Породы района представлены вулканическими образованиями, соответствующими среднему плиоцену до современных, а по составу — андезитам и базальтам, причём даже рвущие тела экструживно-дайкового комплекса также не кислее андезитов. Фиксируются целые поля гидротермально измененных пород.

Щапинские источники (рис. 5) выходят в долине р. Щапиной в 60 км выше по течению от пос. Щапино и приурочены к серии молодых ступенчатых сбросов Щапинского грабена, хорошо прослеживаемого в рельефе. Источники представляют собой группу ключей из 14 отдельных выходов с суммарным дебитом 70—80 л/с и максимальной температурой 50°С.

Отлагаются травертины, обогащенные магнием и марганцем. Термальные воды сложного хлоридно-гидрокарбонатно-натрового состава. Минерализация порядка 4 г/л. Содержат H_2SiO_3 около 60 мг/л и много бора. Формула воды, отобранной из Центральной ванны (пр. 4), $M_{4,2} \frac{C_{168}HCO_3 22SO_4 10}{Na78Ca12}$

(результаты анализа на щелочи см. в табл. 1).

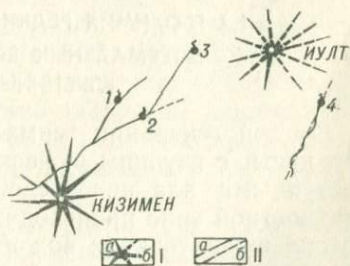


Рис. 5. Схема расположения выходов термальных вод хр. Тумрок (по В. С. Петрову).

I — вулканические постройки: а — современные, б — сохранившиеся; II — тектонические нарушения: а — установленные, б — предполагаемые. Источники: 1 — Щапинские; 2 — по р. Белой; 3 — Иултский; 4 — Сторожевские.

Источники среднего течения р. Белой чрезвычайно сходны с Верхне-Щапинскими. Их температура до 50°С, состав хлоридно-гидрокарбонатно-натровый, формула Курлова $M_{4,51} \frac{Cl_{167}HCO_3_{23}SO_4_{10}}{Na_{83}Ca_{10}}$, характеризуются высоким содержанием кремниевой кислоты (от 59 до 134 мг/л) и бора. На выходе отлагаются травертины, причем в левом борту обогащенные мышьяком (до 1,57%). Суммарный дебит двух выходов 0,7—0,8 л/с. И Щапинские источники, и источники р. Белой приурочены к системе разломов, секущих подножие вулкана Киземен.

Иултский источник находится к северо-западу от источников р. Белой, на продолжении той же тектонической зоны. Он уже более холодный (34°С), слабо газифицирует (CO₂); также отлагает травертин, но выносит значительное количество гидроокислов железа. По химическому составу — это практически чистый гидрокарбонатный ключ, $M_{0,75} \frac{HCO_3_{99}}{Mg_{49}Na_{33}Ca_{14}}$, с очень высоким содержанием магния. Дебит 0,5—0,6 л/с.

Источники р. Сторож связаны, по-видимому, с одним из разломов западного борта Гамченского грабена. Однако по составу ($M_{2,18} \frac{Cl_{151}HCO_3_{45}}{Na_{63}Mg_{17}Ca_{13}}$), высокому содержанию бора и кремниевой кислоты, а также температуре (51—52°С) они сходны со Щапинскими и источниками р. Белой (по мнению В. С. Петрова). Группа состоит из двух ключей с суммарным дебитом 1,7—2,5 л/с. В отличие от карбонатных осадков Щапинских источников и источников р. Белой минеральные новообразования представлены кремнистыми туфами (SiO₂ > 90%). Результаты определений на редкие щелочные элементы приведены в табл. 1. Другие анализы даются по В. С. Петрову (1970).

1.2. ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ ЗОН РАЗГРУЗКИ ГЛУБИННЫХ ГИДРОТЕРМ

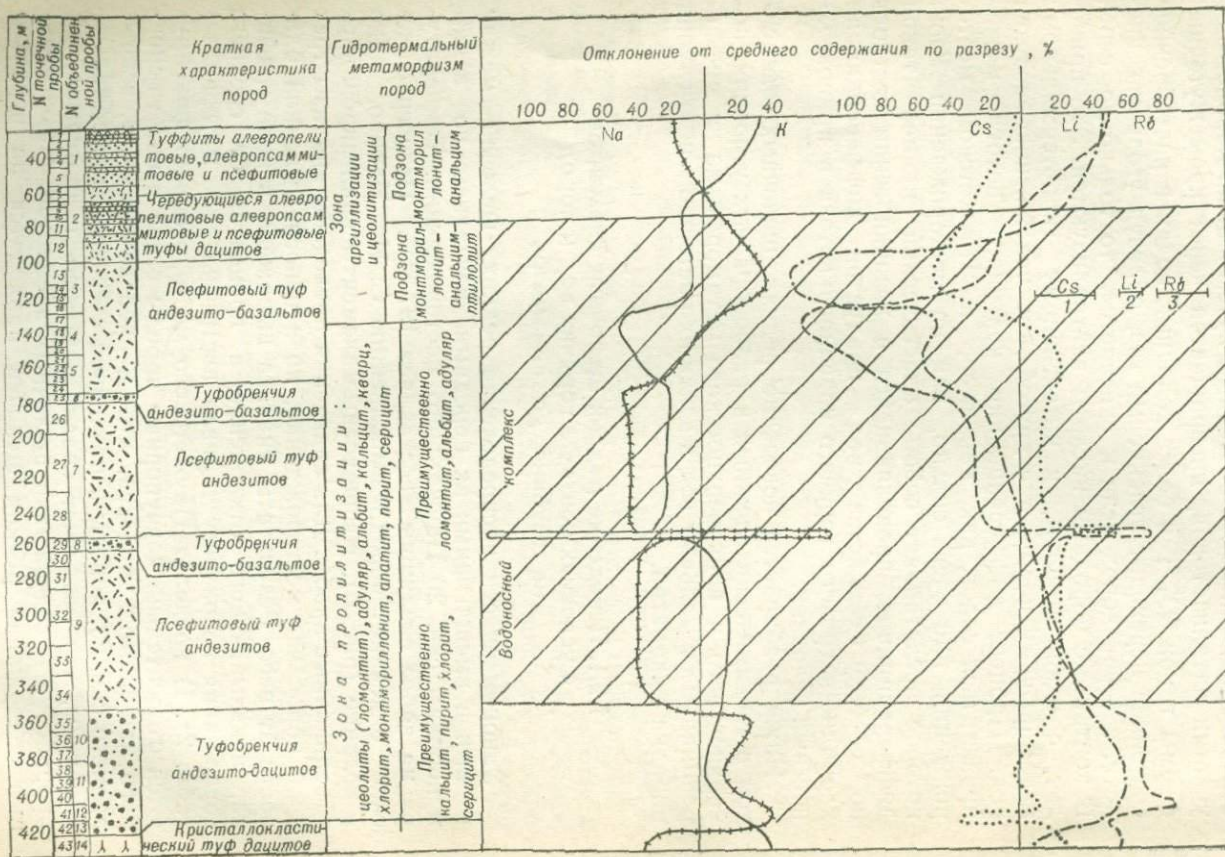
От зон генерации термальные воды поднимаются к поверхности с глубины в несколько километров и становятся доступными для непосредственного наблюдения. В приповерхностной зоне происходит частичное разделение коренного потока очень горячих вод на пар с газами и раствор. Дифференциаты (парогазовый и жидкий) пространственно разобщаются и далее существуют самостоятельно. Масштабы дифференциации зависят в основном от температуры гидротермальной системы, а появление дериватных вод на поверхности — от гидрогеологических особенностей зоны разгрузки. Состав дифференциатов усложняется при смешении

с холодными метеорными приповерхностными водами, причем смешение не ограничивается простым суммированием компонентов, особенно при растворении парогазового дифференциата в вадозных водах. При высокой температуре сероводород, окисляясь биогенным путем или кислородом при участии катализаторов, превращается через промежуточные формы в ион SO_4^{2-} ; в более холодных водах в растворенное состояние переходит углекислый газ, образуя угольную кислоту, а сероводород если и окисляется, то только до серы. В контакте с породами кислоты нейтрализуются. Это приводит, с одной стороны, к интенсивному гидротермальному метаморфизму пород, а с другой — к усложнению состава вод. Процесс дифференциации коренного потока может проявляться слабо, как, например, на Паужетском месторождении, или очень сильно, как на месторождении Узон, которое представляет собой классический пример такой дифференциации, проявляющейся в возникновении пестрого по составу семейства вод — продуктов дифференциации хлоридно-натрового горячего коренного потока в приповерхностных условиях.

Ниже разбирается поведение редких щелочных элементов в геохимически сложных и разнообразных условиях поверхностного и приповерхностного метаморфизма и дифференциации термальных вод в зонах их растекания и до глубин порядка километра.

1.2.1. Поведение редких щелочных элементов в условиях контакта горячих вод и пород на глубине до километра

Закономерности распределения редких щелочей между водами и вмещающими их породами изучались по водам и породам скв. 20 Паужетского месторождения. Температура на забое скважины составляет $197,5^\circ\text{C}$. Петрографическое описание пород, выполненное С. И. Набоко, дано в колонке (рис. 6). На щелочные элементы анализировались объединенные пробы. Для сравнения приведены анализы трех проб пород вне месторождения, но в непосредственной близости от него. Результаты анализа выражены в виде графика, показывающего отклонение в процентах от среднего содержания по разрезу (кривая построена по материалам табл. 2). В пределах Паужетского месторождения фиксируются относительно водоупорные породы выше и ниже основного напорного комплекса. Уже в пределах разреза, вскрываемого скв. 20, породы в различной степени гидротермально изменены, что позволяет сравнить степень гидротермальной проработки и содержания щелочных элементов. Максимальные содержания редких щелочей приходятся на верхнюю



часть пород напорного комплекса вблизи зоны парообразования. Содержания лития и рубидия в гидротермально измененных породах водоносного комплекса выше, чем в менее переработанных подстилающих породах. Накопление цезия ощущимо только непосредственно в зоне парообразования; его среднее содержание по водовмещающим породам (пр. 3—9) одинаково с породами ниже водоносного комплекса (пр. 10—15). Спектральный анализ (материалы С. И. Набоко) показал повышенное содержание лития в верхних частях разреза всех высокотемпературных скважин Паужетского месторождения. В зоне парообразования натрий преимущественно переходит из пород в раствор, а калий относительно накапливается в верхней части напорного гидротермального комплекса пород в количествах, превышающих 40—70% его содержание в породах вне напорного комплекса. Изменяется отношение $Li:Rb:Cs$ в гидротермально измененных породах по сравнению с неизмененными. Увеличивается относительное количество лития, так как его особенно много в водах. В верхней части разреза наблюдается некоторая разница в интенсивности перехода из раствора в породы литий, рубидий и цезий. По графику (см. рис. 6) видно, что в породы верхней зоны более интенсивно переходит литий и рубидий, чем цезий, что, вероятно, объясняется особенностями вторичного минералообразования в этой зоне. Повидимому, как литий и рубидий, так и цезий могут быть с одинаковым основанием вовлечены в структуру цеолитов. Однако в кристаллическую решетку адуляра входит преимущественно рубидий, изоморфно замещая калий, а между слюдяными пакетами кристаллической структуры монтмориллонита и гидрослюд и в самих пакетах находит свое место литий. Цезий же не может столь свободно входить в решетку других минералов при относительно невысокой температуре, поэтому он в большей степени остается в растворе. Эти особенности редких щелочных элементов должны сказаться на увеличении значения цезия в отношении $Li:Rb:Cs$ воды, однако практически этого не наблюдается, так как абсолютные содержания редкий щелочей, переходящих из единицы объема воды в породу, ничтожны. За многие тысячи лет действия гидротермальной системы количество прошедшей через породы горячей воды составляет более 10^{13} л. Измененные же породы по сравнению с породами вне зоны разгрузки накопили всего в 1,5—2 раза больше редких

Рис. 6. Колебания содержаний щелочных элементов (%) от среднего их содержания в породах скв. 20 Паужетского гидротермального месторождения, а также в андезитах и андезито-базальтах вне месторождения. Колебания содержаний Cs (1), Li (2), Rb (3) в трех пробах вне гидротермального месторождения дано в процентах отклонения от среднего содержания по разрезу. Состав — по данным табл. 2.

щелочей, причем особенно важно, что накопление затрагивает только верхнюю зону в области вскипания гидротерм на глубинах от 20—50 до 200—250 м. Разница в подвижности редких щелочей с глубиной неодинакова и достигает максимальных значений на глубинах со 100—150 м, уже перед выходом гидротерм на поверхность, поэтому не успевает сказаться на перераспределении редких щелочей в природном растворе.

Выводы

Хотя гидротермальный метаморфизм пород и не исключает выщелачивания элементов, преимущественная направленная миграция из пород в раствор установлена только для натрия в зоне парообразования. Редкие щелочи и калий незначительно накапливаются в гидротермально измененных породах по сравнению с породами неводоносного комплекса.

1.2.2. О распределении щелочных элементов между природным раствором и его паровой фазой

Вскипание природных растворов сопровождается переходом в пар щелочных элементов даже при атмосферном давлении, однако содержания их в паре низкого давления чрезвычайно малы. Анализировались конденсаты природного пара с Паужетской ГеоТЭС, со скв. 4 месторождения Горячий Пляж (о. Кунашир) и с участка подземной газификации углей г. Шатска (табл. 3). Своеобразно отношение Li:Rb:Cs для конденсатов пара: по сравнению с жидкой фазой умень-

Таблица 3

Распределение щелочных элементов между паром и природным раствором при кипении на поверхности земли

Показатели	Na	K	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb
------------	----	---	----	----	----	----------	-------

Паужетская ГеоТЭС

Конденсат пара, мг/л	2,8	0,72	0,005	0,0008	0,0039	100:16:78	4,9
Вода (среднее), мг/л	966	82	3,45	0,23	0,38	100: 7:11	1,7
Элемент в воде:							
элемент в паре	350	110	690	290	97		

Горячий Пляж (скв. 4. о. Кунашир)

Конденсат пара, мг/л	4,0	0,34	0,0031	0,0009	0,0024	100:29:77	2,67
Вода, мг/л	2350	121,0	1,0	0,25	0,105	100:25:10	0,42
Элемент в воде:							
элемент в паре	587	356	323	266	44		
Конденсат пара с участка подземной газификации г. Шатска	2,0	0,71	0,0022	0,00008	0,00028	100:3,6:12	3,5

шается значение лития, Cs/Rb выше, чем для термальных вод с самым высоким содержанием редких щелочей. Рассматривая отношение элемент в воде: элемент в паре для различных элементов, можно определить, какой элемент интенсивнее переходит в пар. Чем ниже отношение, тем выше при данных условиях стремление элемента перейти в паровую фазу. Устанавливаются следующие ряды интенсивности перехода щелочных элементов в пар: $Cs \geq K > Rb > Na > Li$ (Паужетское месторождение), $Cs > Rb > Li > K > Na$ (Горячий Пляж). Во всех случаях $Cs > Rb > Li$ и $K > Na$. Проведенные исследования не дают уверенности в том, что элементы мигрируют в пар в чисто газовой фазе. Не исключен хотя бы частичный перенос с коллоидными частичками — туман. Поэтому отношение концентраций элемента в жидкости и паре нельзя считать коэффициентом его распределения.

Выводы

1. Редкие щелочные элементы переходят в пар при кипении природных вод уже при атмосферном давлении, однако содержания их в паре низкого давления не выше первых тысячных долей миллиграмма на литр конденсата.

2. Согласно предварительным данным по интенсивности перехода в пар, редкие щелочи располагаются в ряд: $Cs > Rb > Li$ и $K > Na$.

3. Чисто конденсатные воды областей разгрузки хлоридно-натровых кипящих вод могут содержать не более первых тысячных долей миллиграмма на литр редких щелочных элементов, перенесенных с паром.

1.2.3. Редкие щелочные элементы в растворах грязевых котлов

Грязевые котлы возникают как следствие интенсивного поверхностного гидротермального метаморфизма пород. Они часто образуются на термальных площадках в зонах разгрузки кипящих хлоридно-натровых вод (Паужетка, Узон) и высокотемпературных паровых струй (южнокамбальные фумаролы), а также на кратерах некоторых обводненных активных вулканов (Эбеко). Для того чтобы возник грязевой котел, нужны условия, приводящие к растворению вулканических газов или газов, отделившихся от гидротерм (H_2S , CO_2), в небольшом количестве застойных метеорных вод или к конденсации пара с газами в виде луж и других небольших водоемов. Если водоем значительный, его можно называть озером. Разница по величине между озером и котлом условна. Продукты превращения сероводорода в горячем растворе понижают значение рН до 2 и ниже. Это приводит

к интенсивному перерождению вмещающих силикатных пород в глины и формированию по ним воронкообразных углублений, заполненных тонким глинистым раствором. Кашеобразная масса «кипит» от непрерывно выделяющихся газов. Поведение элементов в растворах грязевых котлов обусловлено специфической физико-химической обстановкой в них: высокой температурой, пониженным значением рН, тонкими вторичными глинами на месте первичных плотных пород, энергичным перемешиванием раствора и глинистых осадков, часто — непроточностью. Содержание редких щелочных элементов в растворах котлов низкое (табл. 4).

Таблица 4

Содержание редких щелочных элементов в растворах грязевых котлов

Проба	T, °C	pH	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs
<i>Вулкан Эбеко (о. Парамушир), котлы на берегу Горячего озера среднего кратера</i>						
Котел на Юго-Зап. берегу	94	1,23	<0,01	0,050	<0,03	
Котлы на Сев.-Вост. берегу						
Проточный . . .	80	0,6	<0,01	0,055	<0,03	
Бессточный . . .	80	0,25	<0,01	<0,030	<0,03	
Светлый . . .	89	0,97	<0,01	0,055	<0,03	
Грязевой . . .	89	0,74	<0,01	<0,030	<0,03	

Вулкан Головнина (о. Кунашир) котлы и ручьи на берегах Горячего озера Южное сольфатарное поле

Котел	97	1,5—2,5	0,022	0,01	<0,01	100:46:
Устье ручейка . . .	78	≈ 2	0,014	0,01	<0,01	100: 7:

Северное сольфатарное поле

Котел I	82	5	<0,005	<0,01	<0,01	
Котел II	89	4—5	<0,005	<0,01	<0,01	
Устье ручейка . . .	32	7	<0,005	0,01	<0,01	

II серия южнокамбальных fumarol (Камчатка)

Котел	96		0,012	0,014	<0,005	100:180:
Грязевой «вулкаччик»	52		<0,003	0,008	<0,005	
Грифон в котле . . .	77	[2,5	0,003	0,015	<0,005	100:500:

Паужетское гидротермальное месторождение (Камчатка)*

Верхнее термальное поле

Фильтрат из котла I			0,0015	0,929	0,0204	100:1933: : 1360
Фильтрат из котла II			0,0036	0,0043	0,0063	100:119: : 175

* Котел I: Na — 30,0 мг/л, K — 3,0; котел II: Na — 25 мг/л, K — 2,84.

Цезий и часто литий не могут быть обнаружены без обогащения. Рубидий определяется наиболее часто; иногда определяется литий, причем обычно рубидия больше, чем лития. Для выяснения влияния сорбции на распределение редких щелочей между глиной и раствором анализировались глины (см. табл. 2) и растворы (см. табл. 4) двух грязевых котлов с Верхнего термального поля Паужетского месторождения, а также неизменные породы вблизи месторождения (см. табл. 2). В рассматриваемые котлы пробулькивает или переносится в капельножидком состоянии вода глубинного коренного потока, богатая редкими щелочами. Судя по результатам анализов, явления сорбции очень незначительно сказываются тогда, когда глины контактируют с кислым раствором: относительно лучше сорбируется литий и практически совсем не сорбируется цезий. Поэтому почти все редкие щелочи, вне зависимости от того, какими путями они попали в раствор котлов, задерживаются в нем почти полностью. Нахождение редких щелочей в растворах грязевых котлов обязано трем процессам: 1) миграции редких щелочей с паром (газовый дифференциат глубинного коренного потока над гидротермальными месторождениями или вулканические газы на действующих вулканах)*; 2) перемещению с капельками раствора коренного потока (над гидротермальными месторождениями) и 3) выщелачиванию из пород (во всех случаях). С первым процессом в растворы котлов может быть привнесено всего не более первых тысячных долей миллиграмма на литр редких щелочей, но ввиду того, что в котлах происходит постоянное упаривание, растворы котлов, казалось бы, могут накопить и большее количество редких щелочных элементов. Тем не менее процесс переноса редких щелочей с паром не мог определить их накопления в растворах котлов, так как последние фактически содержат мало цезия, а в паровом дифференциате его почти столько же, сколько и лития. Перенос редких щелочей с капельками термальных вод может быть значительным, если грязевой котел образовался в зоне разгрузки глубинных гидротерм, как, например, на Паужетке и, вероятно, в кальдере вулкана Головинна. Выщелачивание — основной источник редких щелочных элементов в растворах котлов на действующих вулканах и в местах выхода на поверхность мощных парагазовых струй (южнокамбальные фумаролы). Оно вносит значительную долю редких щелочей и в растворы котлов над месторождениями гидротерм. Если в растворе котла рубидия больше лития, то основной источник редких щелоч-

* Геохимия редких щелочей в растворах грязевых котлов действующих вулканов разбирается вместе с их геохимией в котлах из зон разгрузки гидротермальных месторождений и парагазовых струй, так как поведение редких щелочей во всех грязевых котлах сходно.

ных элементов — разрушающиеся породы, в которых также рубидия больше лития. При обратном соотношении, по-видимому, котел «заражается» водами с высоким содержанием редких щелочных элементов.

Выводы

1. Растворы грязевых котлов содержат мало редких щелочных элементов, особенно цезия.

2. Сорбция глинами почти не сказывается на перераспределении редких щелочей в жидкой фазе — практически все они остаются в растворе.

3. Низкие содержания цезия свидетельствуют о незначительной доле редких щелочных элементов, привнесенных в раствор котлов с вулканическими газами (на действующих вулканах) и с газовым дифференциатом (в зонах разгрузки хлоридно-натровых гидротерм).

4. Судя по отношению рубидия к литию и низкому содержанию цезия, большая часть редких щелочных элементов котлов выщелочена из пород, однако в котлах зон разгрузки хлоридно-натровых гидротерм возможна значительная добавка редких щелочных элементов непосредственно с термальными водами.

1.2.4. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с температурой, значением рН и минерализацией

В пределах одного гидротермального месторождения источники с высокой температурой не всегда содержат высокие количества редких щелочных элементов. Если для конкретного гидротермального месторождения несвойственна резкая приповерхностная дифференциация коренного потока

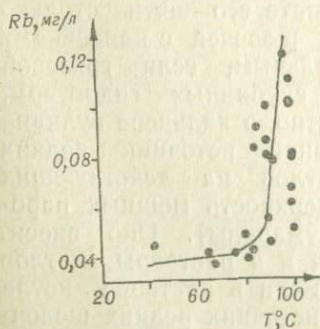


Рис. 7. Взаимосвязь содержаний рубидия с температурой для вод Больше-Банного гидротермального месторождения.

на газ с паром и раствор, как, например, на Паужетском или Больше-Банном месторождениях, то устанавливается зависимость содержаний редких щелочных элементов от температуры воды источника. На Больше-Банном месторождении максимальное содержание редких щелочей бывает только в самых горячих водах (90—80° С). В пределах этих значений температуры содержания редких щелочей быстро падают с ее уменьшением. С дальнейшим падением температуры содержания снижаются уже менее значительно (рис. 7). Характер взаимосвязи одинаков для всех щелочных

элементов, поэтому приводится график только для рубидия. По-видимому, характер падения температур и содержаний редких щелочей на Больше-Банном гидротермальном месторождении отражает эволюцию коренного потока в приповерхностной зоне — сначала в большей мере идет его разбавление холодными водами, а затем преимущественно остывание почти без разбавления. Если гидрогеологические условия в зоне разгрузки таковы, что коренной поток интенсивно разделяется на пар с газами и раствор, то некоторые дериватные воды, получающиеся при конденсации парогазового дифференциата или его растворении в метеорных водах, могут быть очень горячими, но при этом содержать мало редких щелочных элементов. Например, вода Водяного котла Верхне-Гейзерной группы источников (пр. 95, см. табл. 1) при температуре 95°С содержит всего 0,008 мг/л лития и менее 0,004 мг/л рубидия и цезия. Поэтому для вод месторождения Узон, где широко развиты дериватные воды, взаимосвязи между концентрацией щелочных элементов и температурой не наблюдается, если учитывать все воды.

Влияние концентрации водородных ионов на распределение редких щелочных элементов в термальных водах изучалось на примере вод месторождения Узон, где колебания значения рН велики. Изменение значения рН воды происходит одновременно с изменением ее солевого состава и газовой составляющей, что, в свою очередь, связано с температурой и условиями разгрузки гидротерм, т. е. является суммированным отражением множества факторов. Содержания редких щелочных элементов не определяются значением рН, однако максимальные их содержания ассоциируют с водами коренного потока, имеющими нейтральное или слабощелочное значение рН. Максимальные количества натрия и калия связаны не только с нейтральными водами коренного потока, но и с кислыми дериватными водами. Таким образом, если большая часть редких щелочных элементов выносится водами коренного потока, то для натрия и калия в приповерхностных условиях существует такой дополнительный источник, как выщелачивание из пород. Несомненно, какая-то доля редких щелочей поступает в воды зоны растекания из пород, но пока такую добавку можно определить только ориентировочно. Ранее было показано, что растворы кислых котлов, где условия накопления редких щелочных элементов особенно благоприятны, могут содержать не более сотых и тысячных долей миллиграмма на литр лития и рубидия, а цезия и того меньше. Большая часть редких щелочных элементов перешла в раствор котлов при разрушении пород, уровень содержания редких щелочных элементов в которых можно принять максимальным для условий, когда выщелачивание является основным источником поступления катионов

в раствор. Естественно, что в проточных условиях формирования и существования дериватных кислых вод и при не столь полном разложении пород, как в котлах, количества выщелоченных редких щелочных элементов в расчете на раствор будут еще ниже. Содержания редких щелочей в водах коренного потока таких месторождений, как Узонское, Гейзерное, Паужетское, составляют целые доли миллиграмма на литр лития и десятые — рубидия и цезия. Отсюда возможная за счет выщелачивания максимальная добавка редких щелочных элементов в раствор в зоне растекания месторождения составит по литию не более сотой части от его содержания в водах коренного потока, по цезию — значительно меньше сотой, а по рубидию — около десятой и уже может быть заметной особенно к периферии месторождения, где воды коренного потока максимально разбавляются метеорными.

Между величиной рН и отношением К/Rb установлена прямая зависимость К/Rb (коэффициент корреляции $+0,6$, значимый). Увеличение кислотности больше влияет на подвижность рубидия, нежели калия в условиях вод Узона.

Взаимосвязь минерализации и содержаний редких щелочных элементов также рассматривалась на примере вод месторождения Узон. Характер взаимосвязи одинаков для всех редких щелочных элементов, поэтому приводится график только для цезия (рис. 8). Большое количество редких щелочных элементов встречается только в водах максимальной для данного месторождения минерализации; низкие же содержания могут иметь место в водах различной минерализации. Таким образом, высокая минерализация не всегда определяет высокое значение редких щелочей. Для источников

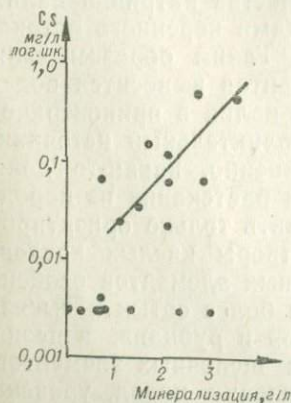


Рис. 8. Взаимосвязь содержаний цезия с минерализацией для вод Узона.

с максимальной долей жидкого дифференциата коренного потока устанавливается прямая связь минерализации и количества редких щелочей, что свидетельствует о едином источнике всех этих компонентов. Коэффициент корреляции концентрация цезия — минерализация $+0,64$, значимый. Для вод, производных газового дифференциата (см. рис. 8, нижняя часть), такой связи установить не удалось. При увеличении чувствительности на цезий прямая связь, возможно, и выявится, так как почти все катионы таких вод, включая и редкие щелочи, образуются за счет выщелачивания пород. Однако характер зависимости будет несомненно другим: если в первом случае ми-

нерализации в 2—3 г соответствует нескольким десяткам миллиграмм на литр цезия, то во втором — та же минерализация отвечает водам с содержанием цезия, меньшим в 100—1000 раз.

Выводы

1. Высокие значения температуры и минерализации для вод в пределах одного месторождения не всегда показательны для высокого содержания редких щелочных элементов: для вод, производных жидкого дифференциата, прямая зависимость обычно устанавливается; воды же, производные газового дифференциата, несмотря на высокие температуру и минерализацию, содержат очень мало редких щелочей, в основном выщелоченных из пород.

2. Понижение значения рН не сказывается на увеличении абсолютного содержания редких щелочных элементов — максимальное их количество связано с водами коренного потока, имеющими значение рН, близкое к нейтральному. Тем не менее к периферии месторождения добавка рубидия, выщелоченного из пород, может быть заметной. Подмечено увеличение подвижности рубидия по сравнению с калием с падением рН в кислых дериватных водах.

1.2.5. Зависимость содержаний редких щелочных элементов от хлора (мг·экв.%) и вынос щелочных элементов из пород

Исследования проводились на водах месторождения Узон, так как на Паужетском и Больше-Банном гидротермальных месторождениях, а также на Средне-Паратунском участке колебания основных компонентов солевого состава вод невелики. Полученные результаты отражают особенности месторождения с резко выраженной приповерхностной химической дифференциацией коренного потока. Содержания редких щелочных элементов прямо сопоставляются с величиной хлоридности вод и снижаются с ее падением к периферии месторождения (рис. 9), подчеркивая приуроченность редких щелочных элементов к коренному хлоридно-натровому потоку, вернее, его жидкому дифференциату. Темп падения содержаний лития и цезия выше, чем рубидия, что, по-видимому, объясняется увеличением доли рубидия, выщелоченного из пород, с разбавлением жидкого дифференциата коренного потока. Строго говоря, значимые высокие положительные коэффициенты корреляции установлены только для лития (+0,9) и рубидия (+0,75). В связи с более низким общим содержанием цезия значительное количество проб охарактеризовано по этому элементу лишь качественно и рассчитанный коэффициент корреляции незначим.

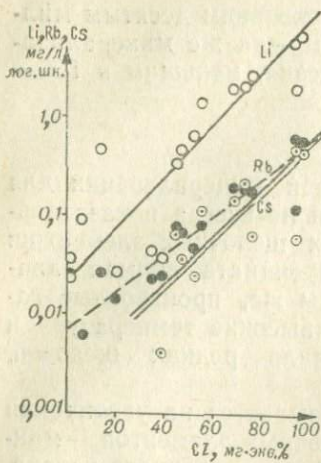


Рис. 9. Зависимость содержания редких щелочных элементов от хлора (мг-экв. %) для вод Узона.

Отношение элемента к хлору может быть использовано как некоторый генетический показатель из-за особых свойств хлора. Хлор — один из самых гидрофильных элементов. Он не извлекался из растворов при вторичном гидротермальном минералообразовании, не вовлекается в поглощенный комплекс пород, при разрушении силикатных пород переходит в раствор в микроколичествах, поэтому отношение данного элемента к хлору для хлоридных вод, циркулирующих в силикатных породах, можно использовать в качестве индикатора накопления или рассеяния данного элемента. Если разбавление хлоридно-натровых вод к периферии зоны растекания месторождения

происходит маломинерализованными метеорными водами, несущими ничтожные количества хлора, то постоянное отношение хлор : элемент свидетельствует о том, что и исследуемый элемент, как и хлор, только разбавляется. Если такое отношение падает, исследуемый элемент дополнительно поступает из пород, и наоборот, с увеличением отношения исследуемый элемент переходит в поглощенный комплекс пород. Коэффициенты Cl/Li , Cl/Rb , Cl/Cs с понижением хлоридности вод изменяются незакономерно и колеблются нешироко — для 75—85% проб всего в 3—4 раза, т. е. подобным способом вынос или привнос редких щелочных элементов не устанавливается. Отношение же Cl/Na и Cl/K падает с уменьшением хлоридности вод (коэффициенты корреляции $+0,59$ и $+1$, значимые), что указывает на дополнительный вынос натрия и калия из пород в воды к периферийным участкам месторождения, причем калий поступает интенсивней натрия, так как отношение Na/K падает с падением хлоридности вод (мг-экв. % Cl); коэффициент корреляции $+0,9$, значимый. Выше отмечалось, что понижение значения pH влияет на увеличение относительной по сравнению с калием подвижности рубидия в кислых водах Узона, что дает основание предполагать и незначительный вынос рубидия из пород в этих водах.

Выводы

1. Разбавление коренного потока к периферии зоны разгрузки месторождения, выражающееся в падении мг-экв. % Cl в составе вод, сопровождается рассеянием редких щелочных элементов.

2. Устанавливается вынос из пород натрия, калия и, по-видимому, незначительного количества рубидия. Доля выщелоченных в приповерхностных и поверхностных условиях элементов в общем балансе щелочей тем выше, чем больше разбавлен коренной поток.

3. В условиях месторождения Узон калий выщелачивается интенсивней натрия.

4. Вынос лития и цезия из пород не установлен, что, очевидно, объясняется незначительным содержанием выщелоченных лития и цезия по сравнению с тем их количеством, которое поступает с водами коренного потока.

1.2.6. Подвижность щелочных элементов в термальных водах

В работах Б. Б. Полюнова и А. И. Перельмана (1955) под подвижностью, или миграционной способностью, понимается свойство элемента переходить из пород в раствор при их разрушении. В нашем случае происхождение элементов глубинного коренного потока еще не определено (в дальнейшем будет показано, что они не выщелочены из пород), поэтому априорно пользоваться формулой А. И. Перельмана было бы неправомерно. По-видимому, следовало бы разграничить понятие «подвижность элементов при выветривании пород» и «подвижность как свойство элемента предпочтительней оставаться в растворе, нежели в твердой фазе», вне зависимости от способа попадания в раствор. В настоящей работе под подвижностью понимается последнее, однако определить абсолютную величину подвижности не представляется возможным, поэтому щелочные элементы только сравниваются по своей миграционной способности. В основу определения сравнительных рядов подвижности положено следующее рассуждение. Содержания таких элементов, как редкие щелочные, четко падает от центральных участков потока к его периферии. Если при этом отношение рассматриваемого элемента к другому элементу остается на одном уровне, их подвижности в конкретных условиях одинаковы. Если наблюдается закономерное увеличение или уменьшение отношения с падением абсолютного содержания, миграционная способность данной пары элементов различна, и можно определить, какой элемент подвижней. По четырем месторождениям (Паужетскому, Больше-Банному, Узонскому и Средне-Паратунскому участку) составлялись графики зависимости абсолютных и относительных содержаний щелочных элементов в координатах $A/B - A$, где A/B — отношение концентраций пары щелочных элементов, A — концентрация одного из них. Было составлено 40 графиков по четырем месторождениям (в качестве примера приводится один —

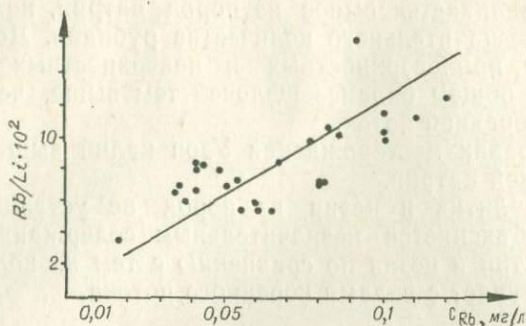


Рис. 10. Изменение отношения Rb/Li с падением абсолютного содержания рубидия при растекании вод Больше-Банного месторождения.

рис. 10), а для Средне-Паратунского участка дополнительно построена 21 карта изолиний концентраций элементов и их отношений (одна из них изображена на рис. 11). Графики дают возможность составить серию парных неравенств подвижностей, а затем вывести ряд сравнительной подвижности, где удовлетворяются все парные неравенства. Ниже показано, как это было сделано для месторождения Узон.

Характер изменения отношения пары элементов с рассеянием				Сравнение подвижности элементов
Коэффициент	Rb/Li	растет с расстоянием	Rb	Rb > Li
«	Cs/Rb	падает	» Cs	Rb > Cs
«	Cs/Li	»	» Cs	Li > Cs
«	Na/Li	растет	» Li	Na > Li
«	K/Li	»	» Li	K > Li
«	Na/Rb	слабо растет	» Rb	Na ≥ Rb
		(почти не меняется)		K > Rb
«	K/Rb	растет	» Rb	Na > Cs
«	Na/Cs	»	» Cs	K > Cs
«	K/Cs	»	» Cs	K > Na
«	Na/K	падает	» K	

Ряд сравнительной подвижности щелочных элементов: K > Na > Rb > Li > Cs.

Аналогично анализировалась подвижность элементов на других месторождениях, причем для Средне-Паратунского участка, где содержания наиболее низкие, результаты анализа графиков сопоставлялись для уточнения с картами изолиний.

Ряды сравнительной подвижности щелочных элементов

Узон	K > Na ≥ Rb > Li > Cs
Паужетское	Na > Li > K ≥ Rb ≈ Cs
Больше-Банное	Na ≈ Li > K ≥ Rb ≥ Cs, K > Cs
Средне-Паратунский участок	Na > K > Li > Rb ≈ Cs

Подвижность элементов зависит от многих факторов, как-то: состава пород и растворов, температуры и степени кис-

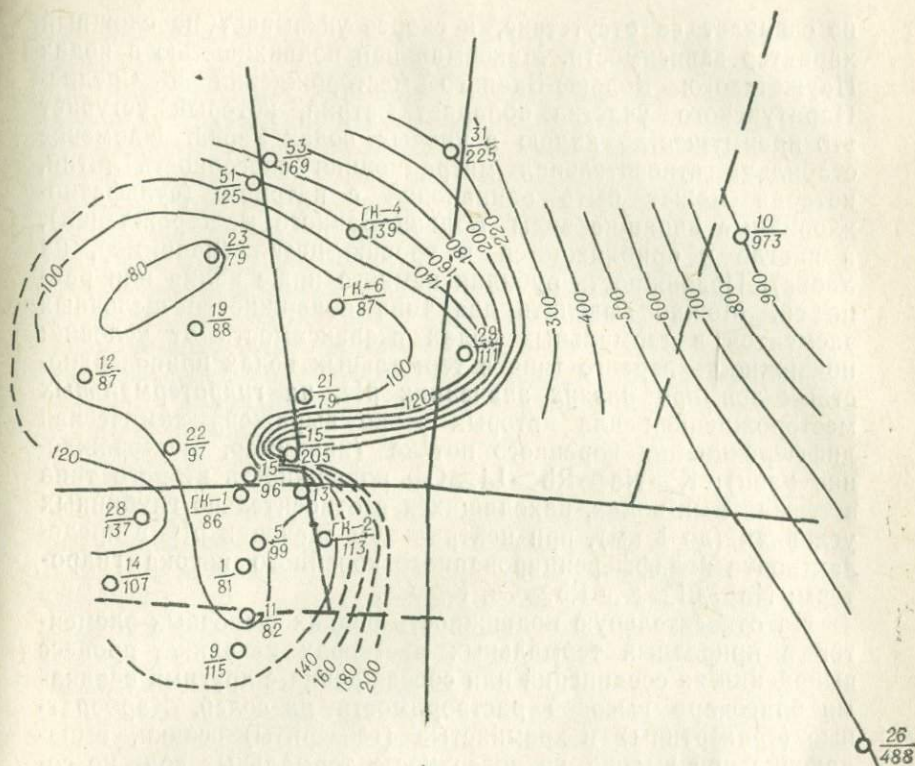


Рис. 11. Значение отношений Na/Li для вод Средне-Паратунского участка (числитель — номер скважины, знаменатель — значение отношения Na/Li).

лотности растворов. Определенные ряды сравнительной подвижности представляют собой некоторое суммарное отражение этого множества факторов, влияющих на подвижность. Они являются усредненными рядами сравнительной подвижности элементов в условиях разгрузки конкретных гидротермальных систем. Сопоставление рядов подвижности щелочных элементов для четырех месторождений показывает, что минимальную подвижность на исследованных глубинах (до 0,5—5,1 км) имеет цезий. В глубинных условиях химически сравнительно однородного потока подвижность рубидия почти равна подвижности цезия. В кислых водах поверхностных и приповерхностных зон все щелочи максимально подвижны в растворах и миграционная способность цезия близка к таковой лития, а в случае кислых непроточных котлов даже как будто чуть выше. Видимо, разница в поведении цезия и лития объясняется степенью кислотности растворов. Однако график Cs/Rb—pH, построенный для гидротерм Узона, не обнаружил такой связи, что, впрочем,

не означает ее отсутствие, а скорее указывает на сложный характер зависимости. Максимальной подвижностью в водах Паужетского, Больше-Банного месторождений и Средне-Паратунского участка обладает натрий, который уступает это преимущество калию в кислых водах Узона. Наименее стабильна относительная миграционная способность лития, которая может быть одинаковой с натрием (сульфатно-хлоридные кипящие воды Больше-Банного месторождения), а иногда и приближается к уровню цезия (например, на Узоне). Подвижность рубидия немного ниже калия или равна ей. Можно выделить два типа подвижности щелочных элементов в термальных водах в зависимости от условий: подвижность первого типа в термальных водах приповерхностных зон при низких значениях рН, на гидротермальных месторождениях для которых резко выражена химическая дифференциация коренного потока (например, месторождение Узон): $K > Na \geq Rb > Li \geq Cs$; подвижность второго типа в термальных водах, находящихся в относительно глубоких условиях (до 1 км), при нейтральном значении рН в пределах почти недифференцированного коренного потока гидротерм: $Na > Li > K \geq Rb \geq Cs$, $K > Cs$.

На относительную подвижность редких щелочных элементов в природных термальных растворах не влияет процесс выпадения их соединений или соосаждения с другими осадками благодаря высокой растворимости их солей. Карбонатные (травертины) и кремнистые (гейзериты) осадки, выпадающие при выходе на поверхность термальных вод, не содержат даже следов редких щелочных элементов, что и следовало ожидать из основных химических свойств их соединений. Анализ проб воды, отобранных через 10—30 м по термальному ручью, берущему начало от скв. 2 (Налычево) и отлагающему на всем протяжении травертины, показал постоянное (в пределах точности анализа) содержание редких щелочей в водах горячего ручья на участке 300—350 м.

Теоретически изменение окислительно-восстановительного потенциала не может сказываться непосредственно на подвижности щелочных элементов, так как их валентность постоянна. Значение рН, возможно, отражается на подвижности лития — ион лития сильно гидратируется в растворах (Крамбейн, Гаррелс, 1960), — однако в процессе настоящих исследований такого влияния не замечено. Косвенно изменение значения red/oxi может вывести из раствора щелочной элемент. Например, выпадение из раствора марганца есть следствие изменения окислительно-восстановительного потенциала, литий же лишь адсорбируется и увлекается его соединениями.

Относительная подвижность щелочных элементов при продавливании растворов через силикатные породы, как через

фильтры, выражается, по Ю. В. Алехину (1970), следующим рядом; $Li > Na > K > Cs > Rb$, который не совпадает в деталях с реально наблюдаемым рядом подвижности щелочей на гидротермальных месторождениях. Несовпадение рядов подвижности щелочных элементов, выведенных для вод конкретных гидротермальных месторождений и в экспериментальных фильтрующихся растворах, свидетельствует о различной генетической природе рядов сравнительной подвижности в том и другом случае. Интересно также отметить, что данные по выщелачиванию редких щелочей из силикатных пород в гидротермальных условиях проточного реактора хлоридно-натровым раствором (Хитаров, Колонин, 1962) свидетельствуют о наименее интенсивном поступлении цезия в раствор по сравнению с литием и рубидием, т. е. о меньшей его подвижности.

Выводы

1. Установлены два ряда (типа) относительной подвижности щелочных элементов в гидротермах: $K > Na \approx Rb > Li \approx Cs$ и $Na > Li > K \approx Rb \approx Cs, K > Cs$. Первый — в водах месторождений, характеризующихся резкой приповерхностной химической дифференциацией коренного потока, второй — в водах более глубоких горизонтов в пределах почти не дифференцированного коренного потока.

2. Судя по экспериментальным данным, нет оснований ожидать увеличения относительной подвижности цезия в горячих водах, интенсивно циркулирующих на глубине.

3. Подвижность щелочных элементов в термальных водах не определяется фильтрационным эффектом.

1.2.7. Геохимическая история редких щелочных элементов в зонах разгрузки глубинных гидротерм

Рассмотрев поведение редких щелочных элементов в отдельных процессах в зонах разгрузки глубинных гидротерм, можно представить общую геохимическую историю лития, рубидия и цезия в глубинных гидротермах недалеко от поверхности и в субповерхностных условиях.

Восходящие, напорные термальные воды обогащены редкими щелочными элементами уже на большой глубине. Назовем их условно первичными (генезис разбирается позднее) в отличие от тех вторичных, добавочных количеств редких щелочных элементов, которые могут поступить в воду в результате взаимодействия вод и пород в приповерхностных и поверхностных условиях. На глубинах до 1 км и, вероятно, глубже первичные редкие щелочи гидротермального потока, имеющего температуру более 100°C , оказываются довольно инертными по отношению к породам, и только в зоне паро-

образования наблюдается некоторое, очень незначительное (всего в 1,5—2 раза против фона), увеличение их содержания в водовмещающих породах. Выщелачивание редких щелочей в этих условиях не наблюдается.

При температуре вод на глубине выше 100° в приповерхностных условиях возникает зона, где происходит разделение коренного потока на две части — газовую, с большим количеством пара, и жидкую. Подавляющее количество первичных редких щелочей при температуре потока 100—200°С остается в жидком дифференциате, и в зависимости от интенсивности процесса происходит увеличение их в растворе по сравнению с водами коренного недифференцированного потока ниже зоны парообразования. Например, проба, отобранная на сливе скв. 31 Больше-Банного месторождения, показала 0,082 мг/л лития, а на глубине 130 м — 0,077 мг/л. Чем ниже температура глубинного коренного потока, тем менее интенсивно идет обогащение редкими щелочами жидкого дифференциата в зоне парообразования.

Обособившиеся раствор и пар с газом начинают раздельное существование.

Низкотемпературный парогазовый дифференциат содержит очень мало редких щелочных элементов (тысячные доли мг/л), причем более интенсивно переходит в пар цезий, затем рубидий и менее всех литий. Поднимаясь по трещинам, смесь пара и газов может достигнуть дневной поверхности и рассеяться в атмосфере; может раствориться в приповерхностных водах или конденсироваться с образованием луж, водяных котлов и прочих мелких водоемчиков, которые часто со временем вырождаются в грязевые котлы, так как одновременно идет интенсивное гидротермальное изменение пород. Возникшие подобным образом горячие и теплые воды содержат редкие щелочи двух генетических типов: перемещенные с паром и выщелоченные из пород. Количество редких щелочных элементов, отделившихся с горячим паром при близком к атмосферному давлению, очень мало, поэтому соотношения редких щелочных элементов в растворах котлов, конденсатных лужах и т. п. в основном определяются элементами, выщелоченными из пород: очень мало цезия, рубидия одинаково с литием или чуть больше; общий уровень их в растворе низок (до первых сотых долей мг/л рубидия и лития).

Жидкий дифференциат, который на многих не столь горячих гидротермальных месторождениях отражает собственно коренной поток, в приповерхностных условиях на периферии месторождений смешивается с холодными водами и остывает. Иногда он претерпевает метаморфизм в результате растворения и окисления неполностью отделившихся газов и изменяет свой химический состав. При этом содержания первичных щелочных элементов разубоживаются и очень не-

значительные количества их переходят в поглощенный комплекс. Возможно и добавочное поступление вторичных редких щелочных элементов в воды в результате выщелачивания из пород, однако ведущим процессом является разбавление холодными водами и уменьшение в связи с этим содержания редких щелочей в водах ближе к периферии зон разгрузки. Поступление вторичных редких щелочей при выщелачивании пород, сорбция и вторичное минералообразование на перераспределение редких щелочей в термальных водах влияют мало. Слабое вторичное поступление как результат выщелачивания наиболее возможно для рубидия в субповерхностных условиях в кислые воды типа вод месторождения Узон.

Отношение Cs/Li можно использовать в качестве особенно устойчивого генетического показателя воды, за значение которого ответственны глубинные, а не поверхностные процессы. Отношение Cs/Li наиболее постоянно в водах зон растекания месторождений и колеблется в водах Паужетского месторождения в среднем на 5% при среднем значении 456; для Больше-Банного — на 9% при среднем значении 99; для Средне-Паратунского — на 73% при среднем значении 417 и для месторождения Узон — в водах источников, где коренной поток разбавлен не более чем вдвое, — на 22% при среднем значении 403.

Влияние на содержание редких щелочей в гидротермах процессов их перераспределения между водами и породами очень незначительно, однако оно все-таки проявляется в том, что подвижности редких щелочных элементов, определенные относительно друг друга, оказываются различными. Подвижность всех редких щелочных элементов в гидротермах на исследуемой глубине порядка 1 км и близ поверхности очень высокая, но относительно минимальна она у цезия, к которому в одних случаях близка подвижность лития (в условиях резкой химической дифференциации коренного потока и широкого развития пестрых по составу дериватных вод), а в других — рубидия (на глубине, в пределах коренного химически почти однотипного потока).

Геохимическое поведение всех редких щелочных элементов в жидком дифференциате и жидком коренном потоке очень близко, а в парогазовом дифференциате значительно отличается. Особенно велика разница в летучести с паром у цезия и лития.

Геохимическая история редких щелочей и хлора в зоне разгрузки гидротерм сходна. Несмотря на то, что хлора в термальных водах много, он не задерживается в зоне разгрузки, а рассеивается в гидросфере, не обогащая пород. Почти такими же, существенно сквозными элементами оказываются и редкие щелочи.

1.3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ГЛУБИННЫМИ ПРОЦЕССАМИ, И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛУБИННЫХ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Основная трудность в изучении глубинных процессов формирования вод, и в частности накопления в них редких щелочных элементов, заключается в невозможности непосредственного их наблюдения, однако некоторые представления о глубинных процессах можно получить косвенным путем.

Геохимикам, изучающим горячие, особенно кипящие воды, хорошо известно, что химический состав воды, отобранной на изливе, полностью не отвечает глубинной воде, подходящей к зоне разгрузки. Резкое падение давления при температуре гидротерм много выше 100° ведет к вскипанию раствора и отделению части компонентов в газовую фазу. Как показало сравнение проб, отобранных на глубине и на изливе, редкие щелочи почти целиком остаются в растворе, но так как часть воды в виде пара покидает раствор, концентрация редких щелочей в депарированных пробах воды на изливе по сравнению с водами коренного глубинного потока, подходящего к зоне разгрузки, несколько возрастает (на 7—10% и меньше). Так как отбор проб воды глубинным пробоотборником повсеместно невозможен, сравнение проводилось по водам центральных, наиболее горячих источников с площадей разгрузки отдельных гидротермальных систем или по среднему значению для проб воды, отобранных на изливе скважин. Поправка на депарирование не введена, так как при данной точности анализа для редких щелочных элементов она не столь существенна.

Ниже по характеру распределения редких щелочей сравниваются глубинные воды различных гидротермальных систем в пределах одного вулканического региона — Камчатки; дается описание физико-химического типа термальной воды, с которой связаны максимальные содержания редких щелочных элементов; приводятся общие закономерности распределения редких щелочей в зависимости от минерализации воды, ее температуры и т. д. В заключение, используя выясненные закономерности как индикаторные признаки, описываются характерные черты отдельных сторон процессов формирования вод. Основная цель — определить тип вод, наиболее перспективный на редкие щелочи, и перейти от геохимической характеристики вод к характеристике процесса их генерации, чтобы в дальнейшем (см. 2.2), опираясь дополнительно на исследования в смежных геологических областях, попытаться объяснить процесс происхождения вод со столь высоким содержанием редких щелочных элементов.

1.3.1. Группы термальных вод

В процессе настоящих исследований воды аргои не систематизировались по физико-химическим типам, ранее кем-либо выделяемым. Это объясняется отсутствием общепринятой генетической классификации вулканических вод. Несмотря на то, что предложено уже несколько классификаций термальных вод вулканических областей (Иванов, 1960, 1961; Белова и др., 1961; Набоко, 1962; Воробьев, Голубовский, 1966; и др.), — причем почти во всех случаях делались попытки ввести в классификацию элемент генезиса и эволюции гидротерм — геохимических данных, по-видимому, недостаточно для построения обоснованной классификации, удовлетворяющей как вулканологов, так и гидрохимиков. Общие геохимические закономерности поведения редких щелочей в разнообразных водах вулканического региона анализировались графическим способом. Для этого было составлено несколько десятков графиков, позволяющих проследить характер связи между температурой воды, ее минерализацией, содержанием в ней хлора и долей хлора в солевом составе вод (мг-экв. %), с одной стороны, и содержаниями щелочей — с другой, а также характер связи отношений щелочных элементов с изменением их абсолютных содержаний и взаимной связи содержаний щелочных элементов. На графиках каждой серии источников или скважин, разгружающихся в одном месте, соответствует одна точка, которая отвечает среднему значению или центральному коренному источнику. Графики отражают закономерности для вод 80 источников и скважин в пределах 24 гидротермопроявлений единого вулканического региона — Камчатки. Единственный район рассматривается для того, чтобы исключить влияние регионального фона.

Расположение фигуративных точек на графиках (см. рис. 12—17) показывает, что все гидротермы вулканического региона делятся на две большие совокупности, объединяющие воды с более высоким и более низким содержанием редких щелочей. На графиках первая совокупность вод представлена полностью залитыми кружочками и кружочками, залитыми в центре, вторая — незалитыми кружочками. Воды с более высоким содержанием редких щелочей (первая совокупность) по температурному признаку делятся на гидротермы, кипящие у поверхности (I группа вод — полностью залитые кружочки) и термальные воды с более низкой температурой (II группа вод — кружочки, залитые в центре). Воды, отвечающие точкам второй совокупности, получили название III группы вод. Дальнейшее изучение особенностей вод, объединенных таким образом в группы, показало, что геохимические и гидрогеологические характеристики групп вполне определены.

Необходимо отметить, что выделенные подобным образом группы вод ближе всего соответствуют основным типам вод глубинного формирования, по В. В. Иванову (1961), хотя и имеются разногласия в отнесении к той или иной группе (или типу, по В. В. Иванову) некоторых отдельных источников. Очевидно, это следует расценивать как показатель того, что деление вод, предложенное В. В. Ивановым, наиболее рационально и может быть положено в основу разработки единой классификации вод вулканических областей, так как почти одинаковые классификационные единицы вод предложены при различном осмысливании фактического материала В. В. Ивановым и в настоящей работе. Однако, соглашаясь с В. В. Ивановым в вопросе об объединении вод в группы (типы), мы не находим подтверждения его толкованию их генезиса; газовый состав представляется не основным классификационным признаком, хотя и признаком чрезвычайно важным.

Первая группа гидротерм представлена высоконагретыми, кипящими у поверхности хлоридно-натрово-калиевыми растворами невысокой минерализации (1,5—4 г/л). Это самые горячие гидротермальные растворы, температура которых на глубине бывает до 300°С и выше. На Камчатке максимально замеренная температура в скважине на Паужетке составляет 200,5°С. На поверхность гидротермы вырываются в виде кипящих напорных источников и периодически извергающих то пар, то воду гейзеров. У выходов отлагаются кремнистые осадки — гейзериты. Дебит высокий — 100—200 л/с. По химическому составу воды практически чисто хлоридно-натрово-калиевые, с отношением натрия к калию ~10. Микрокомпонентный состав сложный: особенно много бора, кремния и других элементов. Газовый состав также сложный. Газы содержатся в количестве до 0,5—1% на пар и, за вычетом азота, представлены на 90—95% CO₂, до 0,5—8% H₂S, иногда до 1—2% H₂, реже CH₄; C₂H₆, NH₃ — десятые и сотые доли процента. Пределы колебаний содержаний газов даны с учетом новозеландских гидротерм (Эллис, 1965). Воды I группы частично соответствуют азотно-углекислому типу термальных вод глубинного формирования, по В. В. Иванову (1961). Для этой группы характерно однообразие не только в пределах Камчатки, но и планетарное (подробней см. 2.2.2.). С ними связаны самые высокие содержания редких щелочных элементов в процентах от минерализации и выдержанность отношения Li:Rb:Cs=100:9:10 (среднее для Камчатки). Так как дебит вод рассматриваемой группы очень высокий — они выносят из недр максимальные количества редких щелочных элементов. Воды I группы гидротерм встречаются только в областях современного

вулканизма, однако они никогда не локализуются в связи с аппаратами активных вулканов. Обычное место их проявления — дно старых кальдер давно не действующих вулканов. Наиболее типичны — источники Узона, Долины Гейзеров, Паужетские, Киреунские.

Вторая группа гидротерм представлена водами повышенной минерализации (более 4 г/л), сложного, но преимущественно хлоридно-натрового состава. Они менее газонасыщены, чем воды I группы, и состав газов отвечает в основном азоту и углекислому газу, иногда со следами сероводорода. По классификации В. В. Иванова (1961), эти воды отвечают углекислым термам глубинного формирования. Микрокомпонентный состав источников сложный: много бора, мышьяка, иногда ртути и других элементов. На выходе источники рассматриваемой группы часто отлагают травертины. Температура их ниже 100°С и дебит значительно меньше, чем у источников I группы (максимально до 50 л/с). Воды II группы разгружаются на площадях, где активный вулканизм имел место не позднее раннечетвертичного — неогенового времени. Для выяснения их генезиса очень важно установление относительно большшинства из них длительного времени существования. Пущинские источники, например, по Б. И. Пийпу (1937), возможно, действовали с плиоцена. Подмечено падение дебита и температур, зафиксированное в историческое время непосредственными наблюдениями (например, для Таловых ключей — Б. И. Пийпом, 1937) и наблюдениями в 1963 г. Е. А. Вакина. II группа источников представляется древними, медленно угасающими ключами. Содержания редких щелочей в них очень высокие и, будучи выраженные в миллиграммах на литр, оказываются максимальны именно для отдельных представителей гидротерм II группы (например, Краеведческие ключи). Однако содержания редких щелочей в процентах минерализации почти одинаковы или незначительно ниже, чем у представителей гидротерм I группы; ниже и общий вынос редких щелочей. Представители на Камчатке — Пущинские, Налычевские, Краеведческие, Таловые, Шапинские, источники р. Белой. Аналоги рассматриваемых вод обычны в областях недавнего вулканизма, в частности на Кавказе, в Карпатах, на Балканах, где они, как правило, содержат больше гидрокарбонатов (мг·экв. %), чем камчатские термы.

Третья группа гидротерм представлена водами сложного состава, но в отличие от вод II группы — растворами низкой минерализации. Температура источников колеблется в широком диапазоне — от холодных (10°) до теплых, горячих и даже кипящих на выходе (Больше-Баные источники). В солевом составе горячих вод преобладают сульфаты, присутствует небольшое количество хлоридов и гидрокарбонатов.

Солевой состав холодных источников представлен в основном гидрокарбонатами. Главный газовый компонент — азот, однако может присутствовать углекислый газ и сероводород в следах. Дебиты источников различны — от долей литра в секунду до 200 л/с и более. По-видимому, III группа вод — наиболее распространенные воды районов современной вулканической деятельности, но более холодные встречаются и на площадях развития активного вулканизма в раннечетвертичное — неогеновое время. Типичные представители: Паратунские, Начикинские, Малкинские холодные и горячие, источники по р. Шумной и др. (см. рис. 12). По классификации В. В. Иванова, большинство источников III группы соответствует азотным термам глубинного формирования. Редких щелочных элементов здесь меньше, чем в гидротермах двух первых групп, а диапазон колебаний их количеств очень велик в отличие от устойчиво высоких содержаний в гидротермах II и особенно I групп. Микрокомпонентный состав беднее, чем в водах I—II групп, однако в некоторых высокотемпературных источниках установлено высокое содержание германия.

1.3.2. Общие геохимические закономерности распределения редких щелочных элементов в термальных водах в пределах одного вулканического региона (на примере вод Камчатки)

Ниже описываются различные закономерности распределения редких щелочей, подмеченные в основном графическим путем. Нанесенные на графиках линии, вокруг которых располагаются точки, отвечающие конкретным группам вод, не следует во всех случаях рассматривать как прямые регрессии: линейная корреляция не всегда установлена достоверно, а нелинейная не рассчитывалась. Однако мы сочли нужным оставить объединяющие линии, так как они помогают увидеть деление вод на группы, что представляется важным.

1.3.2.1. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с минерализацией. Анализировались воды с минерализацией до 8 г/л. Взаимосвязь содержаний щелочных элементов с минерализацией для вод двух совокупностей различная. В пределах вод III группы (вторая совокупность) содержания лития (мг/л), как видно на графике, прямо связаны с минерализацией, однако коэффициент корреляции $+0,43$, недостоверен; в водах I и II групп (первая совокупность) содержания лития не меняются при увеличении минерализации и остаются на одном самом высоком уровне (рис. 12, а).

Содержания рубидия и цезия (мг/л) не зависят от минерализации, причем в пределах вод III группы они колеблются

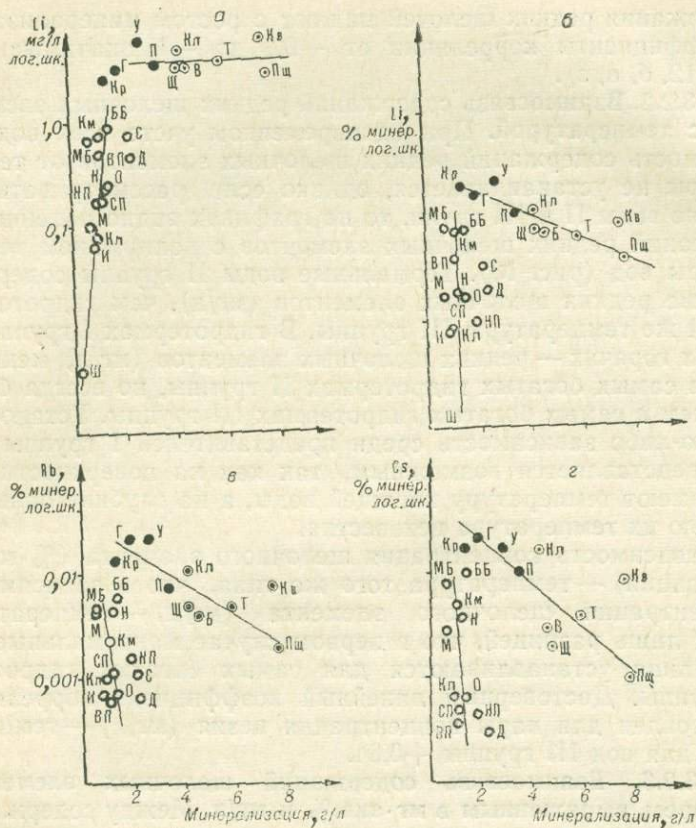


Рис. 12. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с минерализацией вод для гидротерм Камчатки. Условные обозначения к рис. 12—17.

Источники: ● 1—I группы (П — Паужетские, У — Узонские, Г — Гейзерные, Кр — Киреунские); ○ 2 — II группы (Нл — Налычевские, Кв — Краеведческие, Т — Таловые, Ш — Шапкинские, Б — по р. Белой, Пш — Пушинские); ○ 3 — III группы (ББ — Больше-Баньные, МБ — Малые Баньные, КМ — Карымшинские, ВП — Верхне-Паратунские, СП — Средне-Паратунские, НП — Нижне-Паратунские, М — Малкянские, Н — Начкинские, Д — Двухгорочные, О — Озерновские, Кл — Курдильские, С — Сторожевские, И — Иултайский, Ш — по р. Шумной).

в широком диапазоне, а в водах I и II групп остаются почти на одном самом высоком уровне.

Характер зависимости содержаний редких щелочных элементов, выраженных в процентах минерализации, от минерализации вод одинаков для лития, рубидия и цезия. В пределах вод III группы содержания растут вне зависимости от минерализации, а по цезию и рубидию графически даже намечается слабая обратная зависимость. Для вод I и II групп

всех типов устанавливается прямая зависимость (рис. 14). Линейные коэффициенты корреляции концентрация цезия — мг·экв. % хлора и концентрация лития — мг·экв. % хлора соответственно равны +0,45 и +0,5, значимые. Линейный коэффициент корреляции концентрация рубидия — мг·экв. % хлора положительный, но недостоверный.

При учете вод только I—II групп связи между концентрацией редких щелочных элементов и мг·экв. % хлора более тесные — линейные коэффициенты корреляции значимые, положительные, равные 0,6. Линейные коэффициенты корреляции вод только III группы низкие, незначимые, однако интересно отметить, что коэффициент корреляции литий — мг·экв. % хлора положительный, рубидий — мг·экв. % хлора около нуля, а цезий — мг·экв. % хлора отрицательный.

Содержания натрия и калия (мг/л) тоже падают с падением доли хлора (мг·экв. %) при одновременном учете источ-

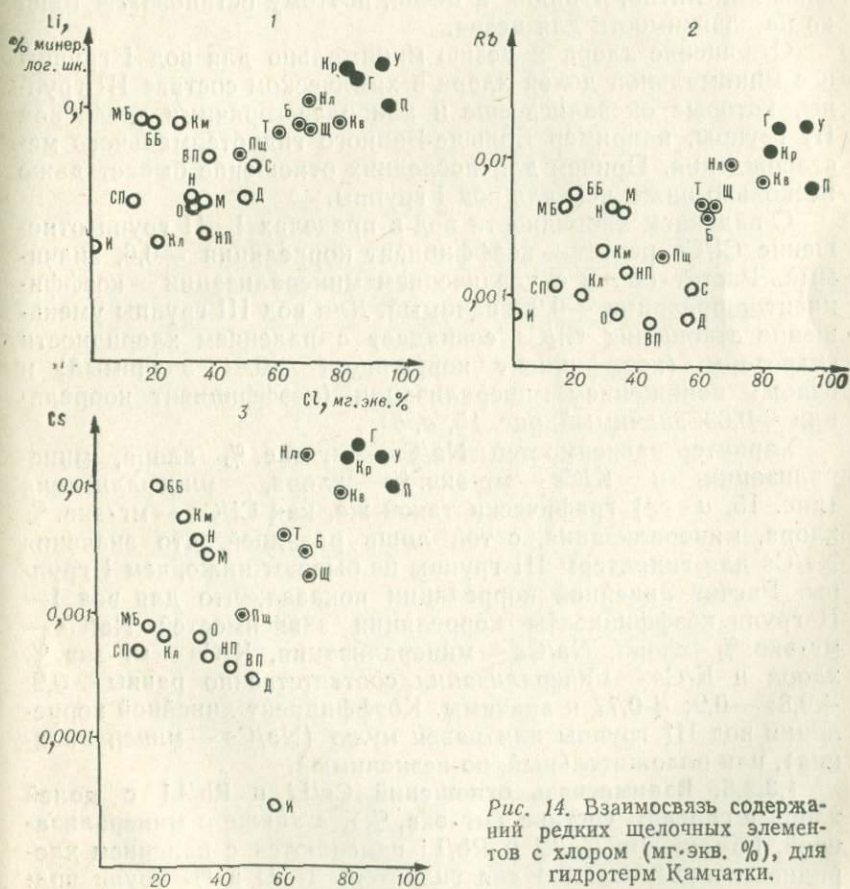


Рис. 14. Взаимосвязь содержания редких щелочных элементов с хлором (мг·экв. %), для гидротерм Камчатки.

ников всех групп. Коэффициенты линейной корреляции соответственно равны для натрия $+0,9$ и для калия $+0,8$, значимые.

Содержания лития, рубидия и цезия (мг/л) коррелируются с таковым хлора (мг/л) при одновременном учете точек, отвечающих всем водам. Коэффициенты линейной корреляции соответственно равны $+0,74$; $+0,71$ и $+0,80$, значимые. Для вод отдельных групп расчеты показали отсутствие корреляции: коэффициент линейной корреляции либо незначим, хотя и имеет значение $+0,54$ (концентрация лития — концентрация хлора для вод III группы), или близок к нулю (во всех остальных случаях).

1.3.2.4. Взаимосвязь отношений хлора, натрия, калия к редким щелочным элементам (Cl/Li, Rb, Cs; Na/Li, Rb, Cs; K/Li, Rb, Cs) с хлором, выраженным в мг·эquiv. %, а также с минерализацией. Разбираемые зависимости принципиально одинаковы для лития, рубидия и цезия, поэтому остановимся только на зависимости для цезия.

Отношение хлора к цезию минимально для вод I группы и с минимальной долей хлора в химическом составе III группы, которые оказались еще и наиболее горячими среди вод III группы, например Больше-Банного гидротермального месторождения. Причем для последних отношение бывает даже несколько ниже, чем для вод I группы.

С падением хлоридности вод в пределах I—II групп отношение Cl/Cs растет — коэффициент корреляции $-0,6$, значимый. Растет оно и с увеличением минерализации — коэффициент корреляции $+0,9$, значимый. Для вод III группы уменьшение отношения Cl/Cs совпадает с падением хлоридности гидротерм (коэффициент корреляции $+0,81$, значимый) и слабым понижением минерализации (коэффициент корреляции $+0,63$, значимый; рис. 15, а, б).

Характер зависимостей Na/Cs — мг·эquiv. % хлора, минерализация и K/Cs — мг·эquiv. % хлора, минерализация (рис. 15, в — е) графически такой же, как Cl/Cs — мг·эquiv. % хлора, минерализация, с той лишь разницей, что значения Na/Cs для гидротерм III группы не бывают ниже, чем I группы. Расчет линейной корреляции показал, что для вод I—II групп коэффициенты корреляции зависимостей Na/Cs — мг·эquiv. % хлора, Na/Cs — минерализация, K/Cs — мг·эquiv. % хлора и K/Cs — минерализация соответственно равны $-0,9$; $+0,8$; $-0,9$; $+0,77$ и значимы. Коэффициент линейной корреляции вод III группы или равен нулю (Na/Cs — минерализация), или положительный, но незначимый.

1.3.2.5. Взаимосвязь отношений Cs/Li и Rb/Li с долей хлора в солевом составе (мг·эquiv. %), а также с минерализацией. Отношения Cs/Li и Rb/Li изменяются с падением хлоридности вод различно для гидротерм I—II и III групп вод:

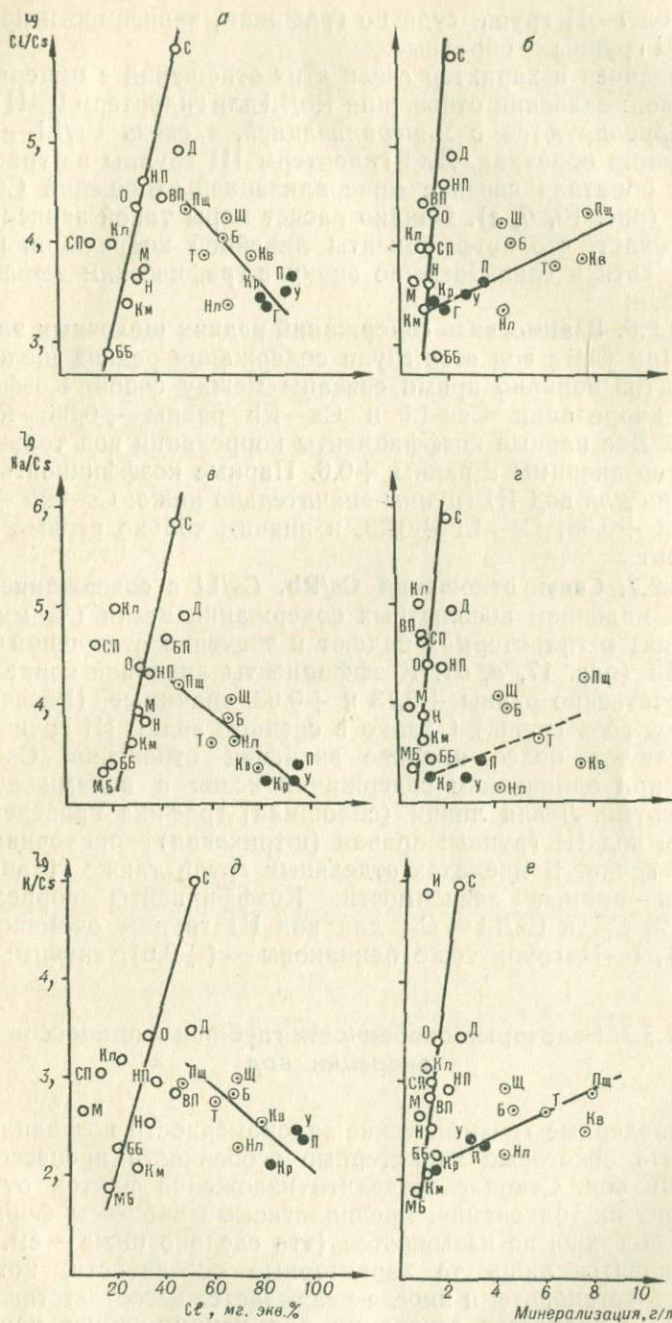


Рис. 15. Взаимосвязь отношений Cl/Cs , Na/Cs , K/Cs с хлором (мг-экв. %) а также с минерализацией вод для гидротерм Камчатки.

для вод I—II групп, судя по графикам, зависимости прямые, для III группы — обратные.

Различен и характер связи этих отношений с минерализацией вод: значения отношений Rb/Li для гидротерм I—II групп не коррелируются с минерализацией, а связь Cs/Li — минерализация обратная. Для гидротерм III группы на графиках видна обратная связь с минерализацией отношений Cs/Li и Rb/Li (рис. 16, б, з). Однако расчет меры такой зависимости показывает, что коэффициенты линейной корреляции незначимы, хотя и совпадают по знаку с графическим выражением связи.

1.3.2.6. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов. При учете вод всех групп содержания редких щелочных элементов попарно прямо связаны между собой. Коэффициенты корреляции Cs—Li и Cs—Rb равны +0,96; Rb—Li +0,82. Все парные коэффициенты корреляции вод только I—II групп значимы и равны +0,6. Парные коэффициенты корреляции для вод III группы значительно ниже: Cs—Rb +0,69; Rb—Li +0,38; Cs—Li +0,23, и значим только первый коэффициент.

1.3.2.7. Связь отношений Cs/Rb, Cs/Li с содержанием цезия. С падением абсолютных содержаний цезия (% минерализации) в гидротермах падают и значения отношений Cs/Rb и Cs/Li (рис. 17, а, б). Коэффициенты линейной корреляции соответственно равны +0,73 и +0,63, значимые. (Расчитано для вод всех групп.) Однако в среднем водам III группы соответствуют более высокие значения отношений Cs/Rb и Cs/Li при одинаковом содержании цезия с водами первых двух групп. Левая линия (сплошная) графика проведена по точкам вод III группы: правая (штриховая) — по точкам вод I и II групп. В пределах отдельных групп также устанавливаются прямые зависимости. Коэффициенты корреляции Cs/Rb — C_{Cs} и Cs/Li — C_{Cs} для вод III группы одинаковы — (+82), I—II групп тоже одинаковы — (+0,6), значимые.

1.3.3. Некоторые особенности глубинных процессов генерации вод

Выявленные геохимические закономерности позволили определить некоторые характерные особенности процессов генерации вод. Стараясь отделить изложение фактов от возможного их толкования, предполагаемые процессы формирования вод пока не называются (это сделано ниже — см. 2.2), а приводятся лишь те характерные особенности, которые удалось установить, и иногда указывается несоответствие особенностей процессов генерации вод какому-нибудь конкретному геологическому процессу.

Взаимозависимость содержаний щелочных элементов между собой, а также с количеством хлора (мг/л) и его долей в солевом составе вод (мг·экв. % хлора) показывает, что в основе формирования всех* термальных вод вулканического региона лежит единый процесс, ответственный как за содержание щелочных элементов, так и за содержание хлора. Об источнике редких щелочей и хлоров натрия и калия детально см. 2.2. Между тем прямой связи между минерализацией и содержанием редких щелочей не устанавливается, что, по-видимому, отрицает возможность процесса выщелачивания в роли главного процесса накопления редких щелочей, а так как щелочи прямо связаны с хлором, то и хлора. Если учитывать все воды вулканического региона одновременно, то отсутствует прямая связь между температурой и содержанием редких щелочей, что также не свидетельствует в пользу процесса выщелачивания как основного процесса.

Как отмечалось выше, все воды в пределах вулканического региона делятся на две большие совокупности (I—II группы и III группа вод) и ряд закономерностей устанавливается уже в пределах этих двух совокупностей. Оказалось, что, имея одинаковую температуру с водами I—II групп, воды III группы содержат меньше редких щелочных элементов (см. рис. 13); среди вод I—II групп величина минерализации и количество редких щелочей (% минерализации) связаны обратной связью, а для вод III группы содержания редких щелочей колеблются в пределах более двух порядков, но от минерализации не зависят (см. рис. 12). Поэтому, хотя процесс, в результате которого возникли воды с таким определенным соотношением хлора и щелочей, был общим для всех гидротерм (назовем его первым основным** процессом формирования термальных вод), существуют и еще каких-то два принципиально различных процесса, из которых один определяет физико-химические особенности гидротерм I и II групп, а второй — III группы вод (два вторых основных процесса формирования термальных вод).

Существование двух последних различных процессов подчеркивается и характером изменения отношений Cl/Li, Rb, Cs; Na/Li, Rb, Cs; K/Li, Rb, Cs с изменением минерализации и доли хлора в солевом составе вод.

Процессы генерации вод I и II групп не различаются резко; между ними существует постепенный переход. Точки, от-

* Анализируется формирование гидротерм, локализующихся вне аппаратов активных вулканов.

** Название «основной» процесс предполагает существование неосновных процессов, однако осложняющие, неведущие процессы нами не рассматриваются. Так называемый основной процесс может быть в действительности закономерно связанной цепью процессов, повторяющихся в одном порядке.

вечающие водам I и II групп, располагаются на всех графиках вокруг одной линии на разных ее концах, последовательно сменяя друг друга. Литий, рубидий и цезий в этом процессе ведут себя довольно однообразно.

Процесс генерации вод III группы отличается от процесса генерации вод I—II групп качественно. Литий, рубидий и цезий ведут себя в ходе этого процесса более различно, особенно велика разница поведения лития и цезия.

Выводы

1. Содержания редких щелочных элементов в гидротермах одного вулканического региона широко колеблются (на 2—3 порядка и более), но их количества хорошо коррелируются между собой: $r_{Cs/Li} + 0,96$; $r_{Rb/Cs} + 0,91$ и $r_{Rb/Li} + 0,82$.

2. Содержание редких щелочных элементов зависит от доли хлора в солевом составе воды (мг·экв. % хлора) и от количества хлора, но прямые связи с минерализацией и температурой при учете вод всех групп не устанавливаются.

3. По характеру ряда зависимостей (см. рис. 12—17) термальные воды одного вулканического региона объединяются в две совокупности (I—II группа и III группа вод). Воды одной из совокупностей по температурному признаку делятся на две группы, I группа вод — кипящие на выходе и II — более низкой температуры. Таким образом, воды вулканического региона оказались разделенными на три группы: к I группе относятся самые горячие, низкоминерализованные, хлоридно-натрово-калиевые воды районов активного вулканизма, отлагающие на выходе гейзериты; II группа включает горячие, повышенной минерализации, сложного состава, но преимущественно хлоридно-натровые воды районов активного вулканизма раннечетверичного — неогенового времени, отлагающие на выходе травертины; воды III группы характеризуются низкой минерализацией, сложным составом, но преимущественно сульфатным и гидрокарбонатным. Воды имеют различную температуру — от почти холодных до кипящих на выходе, встречаются преимущественно на площадях развития активного вулканизма, а холодные представители обычны на территориях более древнего вулканизма.

4. Максимальные содержания редких щелочных элементов, выраженные в мг/л, ассоциируют с водами II группы, а в процентах минерализации — с водами I группы. Максимальный вынос из недр также связан с водами I группы.

5. В основе формирования всех вод лежит единый процесс, ответственный за содержание хлора и щелочных элементов (первый основной процесс формирования гидротерм).

6. В то же время существование двух совокупностей вод свидетельствует о том, что в формировании вод I—II групп и III группы принимали участие два существенно различных процесса, которые названы вторыми основными процессами генерации вод.

7. Второй основной процесс формирования вод I и II групп резко не отличается: переход между водами I и II групп на графиках постепенный.

8. Литий, рубидий и цезий ведут себя сходно в процессе формирования вод I и II групп. Второй основной процесс образования вод III группы способствует более различному поведению редких щелочных элементов, особенно лития и цезия.

Вторая часть

2. ПРОИСХОЖДЕНИЕ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД И ГЕНЕЗИС ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Вторая часть работы посвящена генезису редких щелочных элементов термальных вод и происхождению собственно термальных вод. Рассматривается происхождение тех гидротерм, разгрузка которых не приходится на кратеры активных вулканов. Такие воды составляют основную массу вод вулканических районов. Исследование генетических вопросов предворяется описанием особенностей геохимии редких щелочей в различных природных процессах, в том числе в гидротермах активных вулканов. Описание дается с целью сравнить характер распределения редких щелочных элементов и их накопления (абсолютного и относительно друг друга) в растворах и паре различного генезиса с аналогичным распределением лития, рубидия и цезия в изучаемых гидротермах. В заключение предлагается гипотетическая схема происхождения и эволюции гидротерм вулканических регионов.

2.1. ПРОЦЕССЫ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАССЕЯНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ И ИХ СОДЕРЖАНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ВОДАХ

Ниже рассматривается, какие природные процессы ведут к концентрированию редких щелочных элементов в природе и какова при этом разница в накоплении лития, рубидия и цезия, в чем особенности их геохимии в гидротермах на действующих вулканах, каково распределение редких щелочных элементов в водах при химическом выветривании пород и каково фактическое их содержание в водах различных генетических типов.

2.1.1. Геохимические процессы концентрирования и рассеяния редких щелочных элементов

Среднее содержание редких щелочных элементов в земной коре и породах по данным различных авторов несколько колеблется (табл. 5), однако для всех основных типов пород

выдерживается соотношение $Rb > Li > Cs$ по весу. Исключение составляют пегматиты с высоким содержанием щелочей, гекториты с высоким содержанием лития, некоторые типы руд (железные) и фосфориты с очень низким содержанием редких щелочей, а также перидотиты океанического дна и некоторые кимберлиты тоже с низким содержанием редких щелочей. Среди кристаллических пород только пегматиты с лепидолитом и поллциты имеют отношение $Rb_2O : Cs_2O$, близкое к 1 (Гинзбург, 1957). Абсолютное количество редких щелочных элементов увеличивается к кислым породам, т. е. к концу магматической дифференциации, а также в процессе развития единой комагматической серии кислых пород: поздние кислые интрузивные фазы более обогащены редкими щелочами. Их повышенные содержания связаны с гранитными и отчасти щелочными пегматитами. От ультраосновных пород к средним темп накопления калия опережает таковой рубидия и цезия, а от средних к кислым темп накопления рубидия

Таблица 5

Содержание редких щелочных элементов в породах, %

Порода		Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb	Источник
Среднее содержание в земной коре		0,0032	0,015	0,00037	100 : 468 : 12	0,025	
Средние содержания в породах	ультраосновные	0,00005	0,0002	0,00001	100 : 400 : 20	0,05	Виноградов, 1962
	основные	0,0015	0,0045	0,0001	100 : 300 : 7	0,02	
	средние	0,002	0,01	0,0005*			
	кислые	0,004	0,02	0,0005	100 : 500 : 13	0,025	
Средние содержания в породах	глины и глинистые сланцы песчаники	0,006	0,02	0,0012	100 : 333 : 20	0,06	Бойко, 1964
		0,0015	0,006	$n \cdot 10^{-5}$	100 : 400		
Курильские острова	андезиты, андезитобазальты	0,001	0,0018	0,0001	100 : 180 : 10	0,056	Леонова, Удальцова, 1970
	дациты	0,001	0,004	0,00025	100 : 400 : 25	0,063	
Камчатка, вулкан Крымский	андезитобазальты, андезиты	0,0013	0,0017	0,00012	100 : 131 : 9,2	0,07	
	андезито-дациты и дациты	0,0013	0,0020	0,00010	100 : 153 : 5	0,05	

и цезия выше, чем калия. Работы О. Д. Ставрова (1963) показали, что отношение K/Rb продолжает падать в процессе становления кислых интрузий и далее по типам пегматитов. В том же направлении изменяется отношение Cs/Rb в микроклинах и увеличиваются абсолютные концентрации цезия и лития. Отмечается зависимость в распределении цезия и бора, которая прослеживается на протяжении магматического и пегматитового процессов.

Редкие щелочи не характерны для гидротермальных (сульфидных) образований (Геохимия редких элементов, 1964), т. е. гидротермальный процесс не способствует их накоплению в твердой фазе.

Литий, рубидий и цезий переходят из раствора в твердую фазу при сокристаллизации с минералами других похожих элементов, в кристаллической решетке которых находится для них место по законам изоморфного замещения, что осуществляется легче, если процесс идет при более высокой температуре. Поэтому в метасоматитах редкие щелочи задерживаются в некоторых минералах (полевых шпатах, слюдах); породы же, претерпевшие низкотемпературный гидротермальный процесс, содержат их мало. При более низких температурах в гипергенных условиях редкие щелочи могут быть переведены из раствора в твердую фазу, задержавшись на сорбентах, в качестве которых чаще всего выступают глины. Так, за счет источников с высоким содержанием лития образовались гекториты (литиевый монтмориллонит), в которых может концентрироваться до 0,6% лития. Кроме гекторитов, повышенные содержания лития в зоне гипергенеза связаны с марганцевыми минералами группы вада, а также с глауконитом. Рубидий в зоне гипергенеза ассоциирует с карналлитами — до 0,18% (Бойко, 1964) и глауконитом. О поведении цезия в зоне гипергенеза известно мало, по-видимому, он также связан с глинами. Отмечается (Геохимия редких элементов, 1964), что седиментационные процессы способствуют большому рассеянию редких щелочных элементов, чем магматические, причем это больше относится к цезию, чем к литию. Для лития все-таки известны такие концентраты, как гекториты и рапа некоторых озер (озеро Сёрлз, озера Цайдамской впадины КНР), где его высокие содержания объясняют питанием озер водами минеральных источников, обогащенных литием. Седиментационные рассолы в природе и экспериментах (Жеребцова, Волкова, 1966) отличаются абсолютным и относительным по сравнению с другими редкими щелочами высоким содержанием лития, который накапливается в растворе на всех стадиях его сгущения при условии незначительного количества глин в седиментационном бассейне. Рубидий и цезий довольно быстро покидают раствор, сорбируясь на глинистых частичках (Сливко, Петри-

ченко, 1966), а рубидий соосаждаясь с карналлитами. Эвтонические рассолы рубидия и цезия практически не содержат. По материалам Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967), маточные растворы соленосных отложений содержат в среднем 35 мг/л лития, но цезий и рубидий не были обнаружены ни в одной пробе.

Выводы

1. Основным процессом, приводящим к накоплению всех редких щелочных элементов, является магматический процесс на последних стадиях дифференциации магматического вещества. При этом в остаточных продуктах после кристаллизации относительно интенсивней накапливается литий и цезий, с которыми ассоциирует и бор.

2. Гидротермальный процесс не способствует накоплению редких щелочей в твердой фазе.

3. В гипергенных условиях возможно незначительное концентрирование лития в глинах, глауконите, а рубидия — в карналлитах.

4. Седиментационный процесс ведет к накоплению лития в растворе при отсутствии глин в бассейне; накопление рубидия и цезия в растворе не установлено.

2.1.2. Некоторые особенности геохимии редких щелочных элементов гидротерм действующих вулканов

На активных вулканах гидротермальная деятельность проявляется в виде парогазовых струй, так называемых фумарол. Кроме того, на кратерах некоторых действующих вулканов

Конденсаты кратерных фумарол вулканов

№ пробы	T, °C	F	Cl	Na	K	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs
<i>Вулкан</i>									
M-1	380	12,5	99	0,42	He обн.	0,02	0,30	0,12	100 : 1500 : 600
M-1	380	28	183	5,30	»	He опр.	0,23	0,11	—
M-2	500	550	1250	103,5	2,40	»	0,26	0,06	—
M-3	720	1017,5	6870	20,15	4,25	»	1,66	0,96	—
<i>Вулкан</i>									
A-3	300	143	740	19,50	45,8	He обн.	0,18	0,08	—
A-2	750	323,5	4000	8,57	8,11	0,02	0,29	0,16	100 : 1450 : 800
A-1	850	2425	4200	2,54	1,91	0,02	0,23	0,43	100 : 1150 : 2150
A-1	800	430	4350	4,75	3,63	He опр.	0,30	0,25	—
1	87	He обн.	He обн.	2,3	0,45	<0,002	0,002	<0,002	—

Примечание. Все пробы, кроме последней, — конденсаты донных кратерных кладной геохимии. Последняя проба отобрана на кромке кратера автором в 1965 г.

Курильских островов встречаются горячие озера, ультракислые источники и грязевые котлы. Вокруг озер и котлов и в них самих идет интенсивная гидротермальная фумарольная деятельность.

2.1.2.1. Редкие щелочные элементы в конденсатах газов кратерных фумарол. Для определения компонентов парогазовой струи принято ее охлаждать в специальных пробоотборниках, конденсировать и анализировать конденсат. Содержание редких щелочных элементов в конденсатах зависит от температуры фумарол, что неоднократно отмечалось для многих компонентов вулканических газов. Газовые конденсаты низкотемпературных фумарол почти не содержат определяемых без обогащения лития, рубидия и цезия. Единственным элементом, определенным в конденсате вулканического газа фумаролы Серного Гребня (кромка кратера вулкана Авача), которая имеет температуру 87°C , был рубидий (табл. 6). Конденсаты высокотемпературных донных кратерных фумарол воронок активных вулканов характеризуются высоким содержанием редких щелочных элементов, и в отличие от всех известных гидротермальных проявлений фумарольные струи кратеров активных вулканов выносят лития меньше, чем цезия и рубидия, а отношение Cs/Rb равно в среднем около 0,5, повышаясь в конденсатах самых горячих вулканических газов до 1. Высокие температуры положительно влияют на летучесть редких щелочей, но степень влияния температуры неодинакова для различных элементов, и поэтому отношения элементов в конденсате газов с температурой меняются. Степень влияния температуры на летучесть соединения была прослежена на примере кратерных фумарол вулкана Авача. С ростом температур вулканических газов в конденсатах уве-

Таблица 6

Авачинского и Мутновского (Камчатка) мг/л

Cs/Rb	Cl/Li	Cl/Na	Cl/K	Cl/Rd	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs
<i>Мутновский</i>												
0,4	4950	236	—	330	825	—	21	1,4	3,5	—	—	—
0,48	—	34,5	—	796	1664	—	—	23	48	—	—	—
0,23	—	12,0	521	4810	20833	43	—	394	1725	—	9	40
0,58	—	341	1616	4139	7157	4,7	—	12	20,9	—	2,6	4,4
<i>Авачинский</i>												
0,44	—	38,0	16	4118	9250	0,42	—	108	243	—	254	572
0,55	200000	467	494	13800	25000	1,0	428	29	53	441	28	51
1,09	210000	1654	2180	82700	9770	1,3	127	11	5,9	95	8,3	4,4
0,83	—	916	1198	14500	17400	1,3	—	16	19	—	12,1	15
—	—	—	—	—	—	3,0	—	—	—	—	225	—

фумарол, отобраны Н. А. Зененко в 1964 г. Анализ выполнен в Лаборатории при-
Анализ выполнен автором совместно с В. И. Қаустиной.

личиваются отношения Cs/Rb, Cl/Na, Cl/K, Cl/Rb, почти не меняется Na/K и падают Na/Rb, Na/Cs, K/Rb, K/Cs. Следовательно, увеличение температуры газов влияет на повышение в них содержания цезия в большей степени, чем рубидия, $Cl > Na$, $Cl > K$, $Cl > Rb$, $Na \geq K$, $Rb > Na$, $Cs > Na$, $Rb > K$ и $Cs > K$ или по степени влияния температуры на содержание элементов в фумарольных газах элементы располагаются в следующий ряд: $Cl > Cs > Rb > Na > K$, т. е. увеличение температуры вулканических газов в интервале 300—850°С сопровождается повышением относительных количеств элементов в вышеприведенном ряду справа налево. По экспериментальным данным среди хлоридов редких щелочных элементов максимальная летучесть характерна для лития и цезия (Спицин, Шостак, Мееров, 1952). На вулканах повышение температуры газов резко сказывается на возрастании в них соединений цезия, но почти не влияет на увеличение лития. Количества лития представляются очень низкими, если учитывать его хорошую летучесть с паром в экспериментах и среднее содержание в породах (расплавах) — значительно большее, чем цезия. Кроме того, среди возгонов известен редкий минерал — авогадрит бор-фторид калия, цезия и рубидия [(K, Cs, Rb)BF₄], содержащий до 19% молекулы бор-фторида цезия (Дэна и др., 1953). Минералов-возгонов лития неизвестно. По-видимому, относительно низкое содержание соединений лития по сравнению с другими редкими щелочами в вулканических газах объясняется особенностями форм его переноса, что требует особого изучения. Глубинное эндогенное происхождение редких щелочных элементов в высокотемпературных струях донных кратерных фумарол очевидно. На участках подземной газификации углей парогазовая смесь возникает при температурах, сходных с температурой вулканических очагов (Кононов, 1965). Она поднимается вверх по трещинам в породах с фоновым содержанием редких щелочей, таким же, как и в породах вулканов, но никогда не выносит столь высоких количеств цезия (см. табл. 3). Содержание цезия в конденсате пара с участка подземной газификации углей в г. Шатске меньше на три и более порядка, чем в конденсатах высокотемпературных донных кратерных фумарол.

2.1.2.2. Редкие щелочные элементы в водах кратерных озер и ультракислых источников действующих вулканов. Иногда условия на кратерах действующих вулканов благоприятствуют скоплению метеорных вод и образованию конденсатных водоемов, что приводит к перехвату поднимающихся вулканических газов и их растворению. Воды могут заполнить часть кратерной воронки и образовать горячее кратерное озеро с грязевыми котлами на берегах. Особенности геохимии редких щелочей в растворах грязевых котлов действующих вул-

канов приводились ранее (см. 1.2.3; табл. 4) вместе с описанием их распределения в растворах грязевых котлов в зонах разгрузки термальных вод и парогазовых струй. Грязевые котлы активных вулканов и в зоне разгрузки хлоридно-натровых гидротерм отличаются составом фумарольных газов, при активном участии которых они возникли. Фумарольные газы на активных вулканах могут содержать в паре значительное количество HCl, которая отсутствует в парогазовом дифференциате «перегретых» хлоридно-натровых вод. Первые могут быть значительно горячее, что сказывается на повышении содержания редких щелочей в газовой фазе. Тем не менее фактическое распределение редких щелочей в растворах грязевых котлов действующих вулканов свидетельствует о том, что их источником были разлагающиеся породы. В относительно низкотемпературных (менее 300—200°С) вулканических газах содержание редких щелочей очень низкое (см. табл. 6), а на вулканах, где температура фумарол составляет выше 300—400°С, грязевые котлы обычно не образуются.

Изучение геохимического поведения редких щелочных элементов в водах термальных озер кратеров активных вулканов было проведено на примере Горячего озера среднего кратера вулкана Эбеко после фреатического извержения 8 августа 1965 г. (Арсанова, 1969). Среднее содержание редких щелочей в воде Горячего озера таково: Li—0,05, Rb—0,07 и Cs < 0,03 мг/л; Li:Rb=100:140; значение pH=1,5, минерализация до 7 г/л. Основная масса редких щелочей в воды кратерного озера поступила из пород.

Существует и другой тип термальных озер, связанных с кратерами неактивных вулканов и располагающихся на дне древних кальдер. Такие озера «подпитываются» хлоридно-натровыми горячими водами и могут иметь повышенные количества редких щелочных элементов за счет их. Таковы озера кальдеры вулканов Узон и Головнина (о. Кунашир).

На содержание редких щелочных элементов нами был обследован единственный представитель ультракислых источников — источник Верхне-Юрьевский вулкана Эбеко. Его температура 85°, минерализация >14 г/л и значение pH=1. В воде источника мало цезия (<0,03 мг/л), рубидия—0,3 мг/л и лития—0,086 мг/л. Соотношение редких щелочей (Li:Rb=100:337) наиболее похоже на аналогичное в растворах кислых котлов при далеко зашедшем разложении пород, однако абсолютные содержания их несколько выше. Вероятно, того же типа кислый источник активного вулкана Kusatsu Shirane префектуры Gumma о. Хонсю (Япония), где щелочные элементы были определены спектроскопически: Li и Rb—0,0003 мг/л, Cs—0,0001 мг/л (White, Hem, Waring, 1963).

Выводы

1. Высокотемпературные вулканические газы донных кратерных fumarol в расчете на раствор конденсата имеют значительные количества редких щелочных элементов, особенно цезия. Его содержания близки к таковым рубидия и почти в сто раз выше лития.

2. Содержания редких щелочных элементов в вулканических газах находятся в прямой зависимости от их температуры.

3. Большие количества редких щелочных элементов в вулканических газах, особенно цезия, и прямая их связь с температурой свидетельствуют об эндогенном генезисе редких щелочей в высокотемпературных газах донных кратерных fumarol.

4. Воды кратерного озера действующего вулкана Эбеко, грязевых котлов на его берегах и Верхне-Юрьевского источника содержат сравнительно немного редких щелочей, особенно цезия.

5. Редкие щелочи кратерного озера, грязевых котлов и ультракислых источников преимущественно поступили из пород, хотя и не исключена незначительная добавка с вулканическими газами.

2.1.3 Поведение редких щелочных элементов при выветривании пород и их содержание в водах рек и морей

При выветривании пород редкие щелочи переходят в поверхностные воды, однако в очень незначительных количествах. По данным Н. П. Морозова (1969а, б), изучавшего форму переноса редких щелочей в реках, только меньшая доля их транспортируется в растворенном состоянии. Большая же часть связана со взвешенными глинистыми частичками. С ними переносится 89% лития, 96 рубидия и 97% цезия. Как видно, очень незначительная доля редких щелочей из того количества, которое переходит в раствор, находится в нем, причем эта часть пропорциональна общему их содержанию в выщелачиваемых породах. Очевидно, содержания микрокомпонентов в водах крупных рек отражают их способность переходить в раствор из пород с фоновым содержанием и переноситься в нем. Такие содержания, отнесенные к минерализации, можно рассматривать как некоторые эталонные фоновые, когда выщелачивание является единственным процессом обогащения вод редкими щелочными элементами. В табл. 7 приведены данные некоторых авторов по содержанию редких щелочей в водах рек. Максимальные содержания: Li — 0,002% минерализации, Rb — 0,0017 и Cs — 0,00001%. Среднее отно-

Содержание редких щелочных элементов в водах рек, морей и искусственных термальных водах, мг/л

Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb	Источник	Примечания
<i>Речные воды</i>						
0,001	0,0015	<0,00001	100 : 150 : (<1)		Бойко, 1964	
	0,0011	0,00002		0,02	Kharkar, Turcican, Bertine, 1968	Rb — 0,0005% минер. Cs — 0,00001% минер.
0,0025	0,002	<0,00005	100 : 80 : (<0,4)	0,025	Морозов, 1969а	Li — 0,002% минер. Rb — 0,0017% минер.
0,0009	0,0011	0,000025	100 : 130 : 3	0,02	Москва-река, наши данные	
<i>Искусственные термальные воды с Южно-Абинской станции подземной газификации углей</i>						
0,221	0,0145	≤0,0001	100 : 6,6 : (≤0,05)	≤0,007	Наши данные	T = 25° C
0,12	0,0054	≤0,00005	100 : 4,5 : (≤0,04)	≤0,009	» »	T = 10° C
<i>Морские воды</i>						
0,200	0,120	0,0005	100 : 60 : 0,25	0,0042	Алекин, 1966	
0,190	0,200	0,0003	100 : 105 : 0,16	0,0015	Виноградов, 1967	
0,170	0,120	0,0005	100 : 80 : 0,30	0,0042	Виноградов, 1948	
0,180	0,120	0,0003	100 : 66 : 0,17	0,0025	Морозов, 1969б	Дано в мг/кг

шение $Li:Rb:Cs$ для воды крупных рек $100:120:(\leq 1)$, $Cs/Rb=0,02$. В условиях повышенных температур выщелачивание протекает интенсивней, и есть основание ожидать большего количества различных компонентов в растворе. В. И. Кононов (1965), изучая состав термальных искусственных вод, возникающих на участках подземной газификации углей, где температура в горящем угольном пласте соизмерима с температурой магматических очагов, а какая-либо эндогенная составляющая вод заведомо отсутствует, обнаружил литий. Выполненный нами анализ воды с Южно-Абинской станции показал наличие редких щелочей (см. табл. 7). Судя по химическому типу возникающих растворов, их минерализация была не менее 1 г/л. Тогда содержание Li не выше 0,002% минерализации, Rb — 0,0001 и Cs — 0,000001%, что даже несколько ниже аналогичного их количества в холодных водах, выщелачивающих породы с фоновым содержанием.

Итак, имеющийся фактический материал позволяет говорить о том, что выщелачивание пород с фоновым содержанием редких щелочей как холодным, так и горячим раствором и даже в условиях водоносного пласта не приводит к их накоплению в растворе, если выражать содержания в процентах минерализации. Влияющим на накопление фактором оказываются породы с повышенным содержанием редких щелочей. Повышенные содержания лития и рубидия отмечаются в водах над пегматитовыми полями (Миллер, Данилов, 1957; Крайнов, Капранов, Петрова, 1967). Первые авторы приводят как аномально высокие содержания в водах в непосредственной близости редкометалльных пегматитов Кольского полуострова по трем участкам: для лития 5—7 γ/l , рубидия 10—30 γ/l , что при минерализации вод 50—70 мг/л приблизительно соответствует: Li — 0,01%, Rb — 0,03% на минеральную часть, отношение $Li:Rb=1:3$. По С. Р. Крайнову (1970), содержание цезия в процентах минерализации в водах, выщелачивающих пегматиты, достигает 0,01—0,02%, если минерализация не выше 100 мг/л. С увеличением общей минерализации до 1 г/л содержание цезия падает до 0,0002%.

В приведенных выше примерах по выщелачиванию пород термальными водами на участках подземной газификации углей можно заметить, что, несмотря на более высокое содержание в породах рубидия по сравнению с литием (такое соотношение выдерживается почти для всех типов пород, табл. 5), искусственные термальные воды содержат более чем в 10 раз больше лития по сравнению с рубидием. Вода, находящаяся непосредственно в скважинах, пробуренных в пегматитах, содержит: Li — 5—15 γ/l , Rb — 1—5 γ/l ; $Li:Rb=3:1$ (Миллер, Данилов, 1957). Для некоторых рек $Li:Rb$ чуть больше 1 (Морозов, 1969а). Согласно эксперименту, проведенному Н. И. Хитаровым и Г. Р. Колониным (1962) в про-

точном реакторе по определению относительной скорости перехода в раствор из силикатных пород редких щелочей в гидротермальных условиях раствором хлористого натрия, редкие щелочи по скорости перехода в раствор располагаются в порядке: $Li > Rb > Cs$. Соотношение редких щелочей в искусственных термальных водах, а также на первых метрах от выщелачиваемых пегматитов отражает экспериментально подмеченную закономерность. Явления сорбции сказываются не только на абсолютном содержании щелочей в природном растворе, но и на соотношении между ними, так как способность к адсорбции у них проявляется различно. Можно ожидать наиболее интенсивного перехода в поглощенный комплекс цезия, как обладающего максимальным ионным радиусом. Однако, учитывая способность лития переходить не только в поглощенный комплекс, но и вовлекаться благодаря незначительным размерам своего иона в решетку слоистых силикатов — монтмориллонита и гидрослюд (Лебедев, 1957), прочно там закрепляясь, возможно наложенное относительное обеднение раствора литием. Наблюдаемое относительное увеличение по сравнению с другими щелочными элементами лития и цезия в глинистых взвешях рек подтверждает их отличительные свойства. По подвижности в зоне гипергенеза щелочные элементы располагаются в порядке: $Na > K > Li > Rb > Cs$. Сравнивались коэффициенты водной миграции, определенные Н. П. Морозовым (1969а).

С поверхностным стоком редкие щелочные элементы сбрасываются в Мировой океан. Аккумулируется в морской воде только натрий. Калий, литий, рубидий и цезий уже по пути к океану транспортируются во взвешенном состоянии, и большая их часть оседает на дно с океаническими тонкими илами. Только 0,2% сносимого с континента лития содержится в морской воде, 0,01% рубидия и 0,03% цезия (Goldschmidt, 1954). По Н. П. Морозову, эти оценки соответственно равны: Li — 0,9%, Rb — 0,13 и Cs — 0,13%. В табл. 7 приводятся содержания редких щелочей в морской воде по данным различных авторов. Среднее отношение $Li : Rb : Cs$ можно принять как 100 : 78 : 0,22, Cs/Rb 0,0031.

Выводы

1. Химическое выветривание пород сопровождается переходом в растворенное состояние части редких щелочных элементов. Содержания их в выщелачивающих водах тем выше, чем выше оно в породах. В поверхностных водах среди пород с фоновым содержанием редких щелочей количества их составляют: литий и рубидий 0,002—0,001% минерализации воды, а цезий — 0,00001%. В выщелачивающих водах непосредственно над пегматитами содержания редких щелочей достигают 0,01—0,03% при минерализации не выше 100 мг/л.

При более высокой минерализации содержания резко падают.

2. По интенсивности выщелачивания как в гипергенных, так и в гидротермальных условиях редкие щелочи располагаются в ряд: $Li > Rb > Cs$, который совпадает с рядом сравнительной подвижности их в зоне гипергенеза.

3. Суммарное влияние относительных скоростей выщелачивания и сорбции на соотношении редких щелочей в реальных природных водах, выщелачивающих породы, сводится к тому, что на первых порах разложения в растворе преобладает литий над рубидием, а затем при более длительном контакте с породами и продуктами их разрушения рубидий начинает несколько превалировать над литием. Цезий в растворе на всех этапах выщелачивания находится в резко подчиненном и заниженном соотношении с другими щелочами по сравнению с аналогичным соотношением их в породах. В среднем отношение $Li : Rb : Cs$ для воды рек равно $100 : 120 : (\leq 1)$, Cs/Rb 0,02.

4. Содержания и отношения редких щелочных элементов в морской воде близки, по данным различных авторов, для различных районов. В среднем $Li : Rb : Cs = 100 : 78 : 0,22$, а Cs/Rb 0,0031.

2.1.4. Редкие щелочные элементы в минеральных водах и рассолах

Первые сведения о содержании редких щелочных элементов в минеральных водах были получены еще в прошлом веке К. Шмидтом (Пийп, 1937). Однако ранние определения, вероятно, в связи с методической неточностью оказываются, как правило, завышенными, поэтому при анализе содержаний редких щелочей в различных водах рассматривались материалы, полученные в последние 10—15 лет. Приводимый ниже краткий обзор распределения редких щелочей по различным минеральным водам дается в зависимости от геологоструктурного положения участков их локализации и времени проявления там последнего активного вулканизма, что, по-видимому, целесообразно сделать в свете многих исследований по связи вулканической деятельности с характером минеральных вод (Овчинников, 1960; Крайнов и др., 1966; Крайнов, 1970; Иванов, Невраев, 1964; Белова и др., 1961; и др.).

Ниже рассматриваются: 1) воды складчатых областей активного вулканизма; 2) воды складчатых областей, где активный вулканизм проявлялся в раннечетвертичное и третичное время; 3) воды краевых прогибов и рифтовых зон на континентах.

Воды складчатых областей активного вулканизма. Где бы ни проявлялся активный вулканизм — в складчатых областях или в связи с рифтом в океанах, — повсюду возникают специ-

фические горячие воды, характерным представителем которых являются так называемые хлоридно-натровые высокотемпературные (перегретые) воды низкой минерализации (воды I группы согласно нашему делению). Гидротермы рассматриваемого типа отличаются устойчивыми физико-химическими параметрами (подробней см. 2.2.2.) и не встречаются в иных геологоструктурных обстановках. Металлогеническую специализацию вод различных районов областей активного вулканизма наиболее правильно сравнивать по ним. В табл. 8 приводятся данные по некоторым источникам. Гидротермы Йеллоустонского Национального Парка, источники Новой Зеландии, Японии, Курильских островов и Камчатки ассоциируют с активным вулканизмом Тихоокеанского кольца; Исландии — с рифтовой зоной в океанах. Воды выделяются высоким содержанием всех редких щелочных элементов и особенно цезия, что важно с генетических позиций. Cs/Rb в среднем близко к 1. Такого не бывает среди вод, выщелачивающих породы, и в твердых минеральных образованиях, исключая пегматиты. Высоко и относительное содержание лития. Li : Rb : Cs в среднем приблизительно равно 100 : 13 : 14. Намечается некоторая региональная специализация гидротерм. Более высокие содержания встречены в водах Америки и Новой Зеландии — максимально до 0,8% минерализации лития и 0,06% — цезия. В водах Японии, Курильских островов, Камчатки содержания редких щелочей несколько ниже. Еще ниже они в водах Исландии. В пределах одного вулканического региона колебания редких щелочей в процентах минерализации незначительны. Например, на Камчатке содержания редких щелочей в хлоридно-натровых высокотемпературных водах колеблются всего в 2 раза: Li — 0,22—0,10%, Rb — 0,023—0,0072, Cs — 0,02—0,01%. С хлоридно-натровыми водами в области их разгрузки часто бывают связаны кислые и ультракислые термальные воды с сульфатами и бикарбонатами в составе, что было показано выше на примере гидротерм Узона. Содержания редких щелочных элементов в сопутствующих водах ниже, чем в локальных хлоридно-натровых. В Йеллоустонском Национальном Парке (Северная Америка) кипящие хлоридно-натровые воды содержат 11 мг/л лития, хлоридно-сульфатные — 3,2 мг/л, а кислые сульфатные — 0,1 мг/л (White, 1957). Разнообразные по физико-химическим особенностям термальные воды районов современного вулканизма разбирались выше на примере термальных вод Камчатки.

Воды складчатых областей недавнего вулканизма. Для тех участков земной коры, где активный вулканизм закончился в раннечетвертичное и третичное время, характерны воды обычно более высокой минерализации, чем рассмотренные кипящие хлоридно-натровые. Это — углекислые и азотные термы сложного состава, но преимущественно хлоридно-натро-

Содержание редких щелочных элементов в хлоридно-натровых гидротермах районов активного вулканизма, в водах складчатых областей недавнего вулканизма, в нефтяных водах и рассолах

Район	Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs Li = 100	Cs/Rb	Источник
	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.			
<i>Хлоридно-натровые воды районов активного вулканизма</i>									
Новая Зеландия (по площади):									Эллис, 1965
Вайракей	9,7	0,32*	2,1	0,07*	1,8	0,06*	100:20:19	0,86	
Вайотапу	4,7	0,16*	0,5	0,017*	0,7	0,023*	100:11:15	1,4	
Каверару	4,6	0,15*	0,45	0,015*	0,35	0,012*	100:10:8	0,77	
Япония									Ellis, Wilson, 1960 Проба отобрана С. И. Набоко в 1965 г., анализ Г. И. Арсановой
Шионоха (Нара)	4		0,4		0,3		100:10:7,5	0,75	
о. Кюсю, ист. 7 of Wall.	4,05	0,14	0,48	0,016	0,71	0,024	100:12:18	1,47	
США Йеллоустонский Национальный Парк ист. Верхний бассейн	11,0	0,80	0,2	0,015	0,3	0,023	100:18:27	1,5	Анализ N. Sheffey (White, Hem, Waring, 1963)
СССР:									
Кунашир, Горячий пляж, скв. 3	1,1	—	0,18	—	0,125	—	100:16:11	0,69	Проба отобрана С. И. Набоко, анализ Г. И. Арсановой Данные автора
Камчатка (среднее)	3,8	0,17	0,35	0,016	0,36	0,017	100:9,4:9,9	1,15	
Исландия: Хейкадалур**	0,2	0,02	0,06	0,006	—	—	100:30	—	White, 1965

Воды складчатых областей недавнего вулканизма

Эльбрусский вулканический очаг										
Баксанский источник	18,5	0,28	1,5	0,033	2,64	0,04	100:8,1:14,2	1,76	Крайнов, Волков, Королькова, 1966	
Ущелье Кыртык, ист. 2	12,0	0,26	1,1	0,009	2,31	0,019	100:9,2:19,2	2,1		
Казбекский вулканический очаг: ист. Верхний Кармадон	13,0	0,17	3,1	0,04	2,6	0,033	100:24:20	0,84		

Нефтяные воды

Азербайджанская ССР:									
хлор-кальциевые	5,5—	0,00049—	0,252—	0,00012—	0,355—	0,00019—	100:4,6:6,4	1,4	Нурiev и др., 1970
гидрокарбонатные	—7,6	—0,0082	—0,310	—0,0006	—0,614	—0,00095	100:4:8	2,0	
США: Wilbur, графство Culusa	1,49—	0,0076—	0,22—	0,00076—	0,320—	0,00118—	100:14,8:21,5	1,5	
	—5,5	—0,356	—0,265	—0,0157	—0,420	—0,0266	100:4,8:7,6	1,6	
	12	0,041	1,2	0,0041	0,7	0,0024	100:10:5,8	0,58	White, Hem, Waring, 1963

Рассолы

Япония: Тенманго-но-ю	55,8	0,07	3,5	0,005	2,3	0,003	100:6:4	0,66	Kimura, Yokayama, Ikeda, 1954
США: Солтон-Си	300	0,091	169	0,053	20	0,007	100:56:7	0,12	White, 1965
СССР: Челекен	6,4—	0,0025—	0,2—	0,000001—	<0,01	<0,00000004	100:3:(<0,15)	<0,05	Лебедев, Никитина, 1968
Ангаро-Ленский бассейн	—9,75	—0,0038	—1,0	—0,000064			100:1:(<0,015)	<0,01	
Красное море: глубина 2 км	24	0,0008***	5	0,0017***	0,06	0,00002***	100:21:0,25	0,012	Пиннекер, 1966 Brooks, Kaplan, Peterson, 1969

* Рассчитано при минерализации 3 г/л.

** Вода не является типичным представителем хлоридно-натровых вод; в ее составе 32 мг-экв. % HCO_3^- , по-видимому, она значительно разбавлена у поверхности.

*** Рассчитано при минерализации 300 г/л.

вые или бикарбонатно-хлоридно-кальциевые (II группа согласно нашему делению). Такие воды встречаются в пределах регионов современного активного вулканизма, но более обычны для складчатых областей преимущественно альпийской зоны, иногда и более древних — до коледонид. По-видимому, характер гидротермальной деятельности обусловлен временем проявления последнего активного вулканизма — не древнее палеогена. На поверхности рассматриваемые воды холоднее, чем хлоридно-натровые районов активного вулканизма — до 70—80° С и часто еще ниже. Одна из самых отличительных их черт — это постепенное падение дебита во времени, которое было установлено для некоторых источников Камчатки еще Б. И. Пийпом (1937), а затем подчеркивалось как типичное явление А. М. Овчинниковым (1960). Ослабление деятельности ряда Кавказских источников отмечалось Г. Н. Зайцевым и др. (1961). Для североамериканских минеральных вод непосредственными наблюдениями установлено уменьшение дебита и понижение температуры источника Рузвельт в графстве Beavear (Utah, США; White, Hem, Waring, 1963, табл. 18, анализ 3). Источник имеет хлоридно-бикарбонатно-натриево-кальциевый состав, минерализацию 7,9 г/л и содержат 27 мг/л, или 0,34% минерализации лития. Редкие щелочи в минеральных водах Кавказа, Памира, Саян, Карпат изучались уже в последнее время рядом исследователей, однако, к сожалению, многие из них определяли только литий. Три элемента одновременно наиболее детально изучались в водах Большого Кавказа С. Р. Крайновым и др. (1966). Последний активный вулканизм на Северном Кавказе имел место в Грозненском районе совсем недавно — в позднем плейстоцене (Милановский, 1968). С. Р. Крайнов показал, что воды с максимальным содержанием редких щелочей тяготеют к Эльбрусскому вулканическому очагу. Их содержания достигают: Li — 18,5 мг/л (0,29% минер.), Rb — 1,5 (0,028% минер.) и Cs — 2,64 мг/л (0,089% минер.). Приводим в качестве примера два источника из района Эльбруса и один из района Казбека с максимальными содержаниями редких щелочей (см. табл. 8). Содержания редких щелочных элементов в водах областей недавней вулканической деятельности часто бывают выше, чем в водах на территории современного активного вулканизма, особенно выраженные в миллиграммах на литр. Будучи представленными в процентах минерализации и сравниваемые в пределах одного региона, они оказываются почти на одном уровне или в местных хлоридно-натровых водах содержания их чуть выше, чем в водах II группы. Отношение редких щелочных элементов в углекислых водах районов недавнего вулканизма того же типа, что и в кипящих хлоридно-натровых: $Cs \approx Rb$, $Li > Rb$, Cs . График взаимосвязи абсолютного содержания цезия с его отношением к рубидию, построенный

по материалам С. Р. Крайнова и др. (1966), показывает, что с падением содержания цезия в водах падает и его отношение к рубидию (коэффициент линейной корреляции $+0,67$, значим), т. е. для вод района недавнего вулканизма устанавливается такая же зависимость, как и для областей активного вулканизма. Это подчеркивает, что источник редких щелочей в том и другом случае одинаков.

Воды глубоких горизонтов платформ, краевых прогибов и рифтовых зон на континентах. В межгорных впадинах к краевым прогибам и далее в глубоких горизонтах платформ минерализация вод, как правило, возрастает. В литературе часто упоминаются высокие содержания редких щелочей (обычно одного лития) в связи с так называемыми нефтяными водами. В качестве примера приводим наиболее поздние анализы нефтяных вод Азербайджана, по А. Н. Нуриеву и др. (1970), и одной пробы из нефтяного района Калифорнии, по Д. Уайту (см. табл. 8). Как показывают анализы, по количеству и характеру взаимоотношений щелочных элементов нефтяные воды очень похожи на воды складчатых областей недавнего вулканизма.

С глубинными зонами рифта и крупными региональными разломами ассоциируют воды, имеющие минерализацию несколько сот граммов в литре (см. табл. 6). По-видимому, чем более молодые области вовлечены в глыбовые дислокации, тем выше температура вод, однако пока не встречено рассолов на площади современного активного вулканизма, и даже воды очень высокой минерализации на о. Хонсю находятся вне площади действующих вулканов. Знаменитый Ниландский (Солтон-Си) горячий рассол, имеющий температуру на глубине более 300° , обнаружен при бурении в районе оперяющей трещины крупного разлома Сан-Андреас, являющегося продолжением на континент узкого грабена (рифта) Восточного Тихоокеанского поднятия дна Тихого океана. В зоне разломов локализуются и высококонцентрированные горячие воды Аримы (о. Хонсю, ист. Тенманго-но-ю). Термальные рассолы дна Красного моря находятся на продолжении Африканской рифтовой зоны. В глубоких горизонтах платформ залегают очень высокоминерализованные рассолы, происхождение которых изучающие их специалисты связывают с испарением первичноморской воды и последующим ее захоронением, что подчеркивается высоким содержанием лития и низким — цезия. Таковы рассолы Иркутского амфитеатра (Валяшко и др., 1965).

Выводы

1. Минеральные воды, включая нефтяные и некоторые термальные рассолы, содержат высокие количества редких щелочных элементов — в несколько десятков раз выше, чем воды

поверхностного стока и морские воды, причем особенно высоко относительное количество лития и цезия.

2. Содержания редких щелочных элементов, выраженные в миллиграммах на литр в термальных рассолах и минеральных водах, колеблются в тысячи раз, а их максимальные количества приходится на термальные рассолы. Содержания редких щелочей в пересчете на проценты минерализации оказываются близкими и колеблются для наиболее богатых редкими щелочами вод в пределах одного порядка, а самые высокие содержания встречены в хлоридно-натровых кипящих водах районов активного вулканизма и углекислых водах районов недавнего вулканизма.

2.1.5. Сравнение особенностей распределения редких щелочных элементов в гидротермах и других природных образованиях

Заканчивая обзор геохимических процессов, приводящих к накоплению редких щелочных элементов и сопоставляя особенности их поведения в различных процессах с фактическим распределением редких щелочей в генетически различных водах земной коры, включая термальные воды районов активного вулканизма, можно выделить следующие моменты.

1. Только в процессе магматической дифференциации есть тенденция к накоплению всех редких щелочных элементов в жидких остаточных продуктах при относительно высоком накоплении лития и цезия. В седиментационном процессе в природе в жидкой фазе накапливается литий, но не накапливается цезий. В конденсатах фумарольных газов на кратерах активных вулканов много цезия, но мало лития. Остальные природные процессы не способствуют концентрированию щелочных элементов в жидкой фазе.

2. По распределению редких щелочных элементов минеральные воды вулканических районов, включая нефтяные воды и некоторые термальные рассолы, сходны между собой и в то же время отличаются от вод, выщелачивающих породы, морских вод и вод седиментационных бассейнов высоким абсолютным содержанием всех редких щелочных элементов при особенно высоком относительном содержании цезия и лития.

3. Сходство в распределении редких щелочей говорит о генетическом родстве термальных вод вулканических областей, нефтяных вод и некоторых термальных рассолов, а характер распределения редких щелочей — о связи их источника с явлениями магматизма.

2.2. ГЕНЕЗИС РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Для понимания генезиса какого-либо минерального образования, и в частности термальной воды, исключительное значение имеет анализ отношений пар близких по своим свойствам элементов. Чем меньше число физико-химических процессов, способных в условиях земной коры нарушить некоторые нормальные отношения для данной пары химических элементов, тем надежней наши геохимические выводы, построенные на анализе нарушений этих отношений (Виноградов, 1948). Особенно важен анализ отношений пар элементов, присутствующих в микроколичествах. Микроэлементы, не оказывая воздействия на процессы, происходящие в системе, являются чуткими индикаторами этих процессов, так как вынуждены распределяться между фазами или внутри отдельных фаз в зависимости от физико-химических условий среды, являющейся их носителем (Рябчиков, 1965). Элементы в паре, хотя и близки по свойствам, всегда несколько отличаются друг от друга, поэтому в ходе развития какого-либо процесса один из элементов будет несколько запаздывать или опережать другой, в результате чего возникнет последовательное изменение их отношений в ходе процесса. Таким образом, анализируя отношения редких щелочных элементов, можно судить об их источниках и генезисе гидротерм.

2.2.1. Происхождение редких щелочных элементов термальных вод

О происхождении редких щелочных элементов в термальных водах единого мнения нет. Согласно представлениям В. В. Иванова (1965), литий в термальных водах появился в процессе взаимодействия горячих вод с породами как результат разложения последних. С. И. Набоко (1964) и Д. Уайт (White, 1957) привлекают высокие содержания лития в водах для доказательства влияния магматогенного вещества на формирование гидротерм, однако обоснования эндогенного происхождения собственно лития авторами не приводятся; некоторое накопление элемента в новообразованных монтмориллоните и гидрослюдах близ зоны разгрузки вод, очевидно, не исключает его выщелачивания из пород глубоких горизонтов. Расчеты, основанные на экспериментах, вначале не позволили А. Дж. Эллису (1965) определенно судить об источнике редких щелочей: «...исходя из химического состава горячих вод, трудно решить, был ли ряд растворенных элементов выщелочен из пород... или они были принесены богатым водой магматическим флюидом» (стр. 172). Согласно более поздним исследованиям (Ellis, Mahon, 1967), цезий и, воз-

можно, литий не контролируется равновесием вода — минерал, т. е. принесены с глубины.

Основные особенности распределения редких щелочных элементов в термальных водах вулканического региона заключаются: 1) во взаимной попарной тесной коррелируемости их количеств; 2) в высоком содержании редких щелочных элементов в водах I и II групп, 3) в выдержанности специфического отношения $Li:Rb:Cs$, равного для вод I группы различных регионов активного вулканизма в среднем $100:13:14$; 4) в отсутствии связи содержаний редких щелочей с минерализацией и температурой вод (последнее — при одновременном учете точек, отвечающих всем водам); 5) в прямой связи содержаний цезия и отношений цезия к литию и рубидию.

Первая особенность распределения редких щелочей — тесная коррелируемость их содержаний — показывает, что происхождение редких щелочных элементов в гидротермах было бы неверно анализировать изолированно друг от друга, а только в совокупности, так как они поступали из одного источника.

Можно предположить следующие источники поступления редких щелочных элементов в гидротермы: 1) вмещающие породы, 2) седиментационные воды, 3) горячие рассолы; 4) магматический флюид.

Соли щелочных элементов — высокорастворимые соединения, и, казалось бы, накопление их при выщелачивании пород может быть достаточно высоким. Однако сравнение содержания редких щелочей в гидротермах вулканических регионов и в природных водах, солевой состав которых формируется за счет выщелачивания пород, даже при оптимальных условиях разложения последних (см. 2.1.3) показывает, что уровень накопления редких щелочей при выщелачивании (% минерализации) в десятки раз ниже (особенно низко содержание цезия — в 10^5 раз), чем в гидротермах.

Маловероятно, чтобы воды с отношением $Li:Rb:Cs = 100:13:14$ могли возникнуть в результате выщелачивания пород, так как отношение подобного типа ($Cs \approx Rb < Li$) не может быть унаследованным из пород. Отличительной чертой отношения $Li:Rb:Cs$ почти для всех основных типов пород является высокое значение рубидия и низкое цезия (см. 2.1.1., табл. 5). Если элементы при разложении пород переходят в раствор полностью, то «породное» отношение наследуется водами. Похожие «породные» отношения $Li:Rb:Cs$ при низком содержании элементов действительно устанавливаются для растворов грязевых котлов (см. 1.2.3), где поступление редких щелочей из пород не оставляет сомнений. Наложенные процессы сорбции делают отношение $Li:Rb:Cs$ растворов, получившихся при выщелачивании, еще более непохожим на аналогичное отношение гидротерм, так как сорбируемость цезия максимальна (см. 2.1.3).

Отсутствие связи содержаний редких щелочей с минерализацией и температурой также не свидетельствует в пользу выщелачивания как основного процесса накопления редких щелочей в гидротермах.

Выщелачивание, как ведущий процесс, ответственный за высокие количества редких щелочных элементов, опровергается и характером изменения отношений Cs/Li , Cs/Rb с изменением концентрации цезия (см. 1.3.2.7). Действительно, накопление редких щелочей в жидкой фазе при выщелачивании

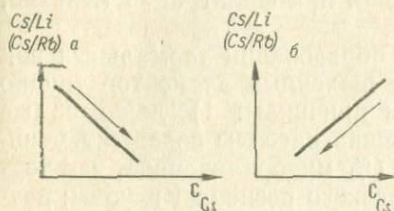


Рис. 18. Зависимость отношений Cs/Li и Cs/Rb от абсолютного содержания цезия в условиях накопления редких щелочей при выветривании пород (а) и рассеянии вод с высоким содержанием цезия (б).

пород под давлением горячим, непрерывно протекающим хлоридно-натровым раствором будет сопровождаться падением отношений Cs/Li и Cs/Rb в растворе, так как, согласно экспериментальным данным (Хитаров, Колонин, 1962), имитирующим гидротермальное выщелачивание, литий и рубидий переходят в раствор интенсивней цезия. График (рис. 18) примет вид «а».

Стрелка показывает направление процесса. При рассеянии вод с высоким содержанием редких щелочей в гидросфере, подвижность цезия также минимальна (см. 1.2.6), отсюда рассеяние вод, богатых редкими щелочами, сопровождается падением отношений Cs/Rb , Cs/Li . График (см. рис. 18) примет вид «б». Фактически наблюдаемая закономерность (см. рис. 17; 1.3.2.7) отвечает типу «б». Небезынтересно отметить, что аналогичная зависимость устанавливается и для углекислых вод Кавказа (коэффициент корреляции $+0,67$, значим). Поэтому можно говорить, что термальные воды одного вулканического региона представляют собой общность вод, отражающих различные этапы рассеяния каких-то первичных растворов (флюида, захороненных растворов и т. п.) с высоким содержанием редких щелочных элементов. Наиболее близко первичным растворам отвечают воды I и II групп, как содержащие максимальные количества редких щелочных элементов; воды III группы — результат активного рассеяния в гидросфере первичных растворов с высоким содержанием редких щелочей или вод I и II групп. С этих позиций проблема происхождения редких щелочных элементов в термальных водах вулканического региона сводится к выяснению их источника в самых богатых ими гидротермах I и II групп, вернее, к выяснению природы исходных растворов, несущих высокие количества редких щелочей.

Происхождение редких щелочных элементов в гидротер-

мах I и II групп не увязывается с возможностью отжатия седиментационных, бывших морских вод. Во-первых, содержания редких щелочей в морских водах (см. табл. 7) значительно ниже их содержаний в термальных водах вулканических областей. Во-вторых, отношение $Li:Rb:Cs$ морской воды $100:78:0,22$ далеко от аналогичного отношения для вод I и II групп, причем изменение этого отношения при контакте вод с породами во время отжатия растворов приведет к дальнейшему уменьшению числа по цезию из-за меньшей подвижности цезия по сравнению с литием при фильтрации (Алехин, 1970).

Участие горячих рассолов в образовании термальных вод с высоким содержанием редких щелочных элементов трудно себе представить по следующим причинам: 1) даже самые богатые редкими щелочами горячие рассолы содержат меньше редких щелочных элементов (% минерализации), чем термальные воды того же вулканического региона I группы; разбавление горячих рассолов водами коры привело бы к дальнейшему падению содержания редких щелочных элементов (% минерализации); 2) горячим рассолам не свойственна выдержанность содержаний и отношений редких щелочных элементов, которая является отличительной чертой гидротерм I группы.

Выше (2.1.1) отмечалось, что магматический процесс может привести к образованию газовой-жидких дифференциатов, богатых всеми редкими щелочными элементами, особенно литием и цезием. Литий и цезий наиболее отличаются по своим свойствам среди щелочных элементов, 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. Д. Ставрова (1963), оказываются обедненными цезием и литием, которые были вынесены вместе с другими летучими. Отмечается вынос в эндоконтакты цезия и лития и обогащение ими же апикальных участков гранитных массивов. Хлоридно-натровые воды обогащены всеми редкими щелочами, но относительно больше цезием и литием. В пегматитовом процессе наблюдается геохимическая связь бора с цезием. Хлоридно-натровые воды содержат очень высокие количества бора. Отношение Rb/Cs имеет тенденцию в ходе становления интрузий и развития пегматитового процесса падать до значения 10—5. Хлоридно-натровые воды имеют довольно устойчивое отношение Rb/Cs (около 1). Отношение K/Rb также снижается в ходе развития пегматитового процесса до 200—150. Хлоридно-натровые воды имеют значение K/Rb , равное 390—160.

Наблюдаемое сходство имеет далеко идущие последствия и требует дополнительного специального изучения.

Таким образом, анализ имеющегося материала позволяет думать, что высокое содержание редких щелочных элементов в водах I и II групп связано с непосредственным участием магматического флюида в формировании этих гидротерм.

Выводы

1. Литий, рубидий и цезий имеют общее происхождение в гидротермах, так как их содержания тесно коррелируются.

2. Происхождение редких щелочей не связывается с выщелачиванием их из пород по следующим причинам: а) содержание редких щелочных элементов слишком высоко по сравнению с природными водами, солевой состав которых формируется при выщелачивании; б) отношение $Li : Rb : Cs$ в последних водах принципиально отличается от такового в гидротермах I—II групп; в) не устанавливается прямая связь содержания редких щелочей с минерализацией и температурой гидротерм; г) отношения Cs/Li и Cs/Rb снижаются с падением содержания цезия.

3. Прямая связь отношения Cs/Rb и Cs/Li с содержанием цезия указывает на то, что все воды вулканического региона представляют собой генетическую общность вод, исходно связанных с рассеянием растворов, содержащих высокие количества редких щелочей. К исходным растворам с высоким содержанием редких щелочей наиболее близки воды I и II групп.

4. Высокие количества редких щелочных элементов, выдержанность отношений между ними в водах II и особенно I групп свидетельствуют о том, что седиментационные воды и горячие рассолы не могли быть исходными водами с высоким содержанием редких щелочных элементов.

5. Сходство геохимических ассоциаций пегматитов и термальных вод позволяет рассматривать термальные воды как производные магматического флюида.

2.2.2. Происхождение вод I группы

По современным представлениям, прогрев наиболее мощных и высокотемпературных гидротермальных систем происходит в региональном тепловом поле Земли при дополнительном приносе глубинного тепла (Поляк, 1966; и др.). Высказываются два мнения о природе эндогенного вещества термальных вод. Согласно первому, наиболее распространенному представлению, эндогенный флюид отделяется от остывающей интрузии, т. е. является производным магмы (White, 1957); по второму — эндогенный флюид когенетичен расплавам магмы. Он локализуется из глубинных горизонтов, а интрузии — лишь побочное следствие проплавления им участков земной коры (Аверьев, 1966). По обоим представ-

Химический состав высокотемпературных хлоридно-натровых вод молодых вулканических областей

Район	Формула солевого состава	1	2	Источник
<i>Камчатка</i>				
Паужетка, скв. 4	$M_{2,7} \frac{Cl_{195}SO_4^4HCO_3^2}{Na_{89}Ca_5K_3Mg_2}$	191	< 95	Паужетские горячие воды на Камчатке, 1965
Узон, ист. Центральный	$M_{3,5} \frac{Cl_{196}SO_4^4}{Na_{90}K_5Ca_4}$	160	< 80	Данные Г. Ф. Пилипенко
Долина Гейзеров, гейзер Тройной	$M_{1,4} \frac{Cl_{184}SO_4^9CO_3^7}{(Na + K) 100}$	264	< 132	Кононов, 1965
<i>Япония</i>				
о. Кюсю, Ootake N. 7. of Wall	$M_{3,0} \frac{Cl_{187}SO_4^9HCO_3^3}{Na_{87}K_7Ca_2Mg_3}$	410	< 205	Проба отобрана С. И. Набоко, аналитик Е. М. Филькова.
<i>Новая Зеландия</i>				
Вайракей, скв. 4	$M_{3,7} \frac{Cl_{197}SO_4^1HCO_3^1}{Na_{88}K_7Ca_2}$	106	< 53	White, Hem, Waring, 1963
Вайотапу, скв. 7	$M_{2,4} \frac{Cl_{190}HCO_3^6}{Na_{90}K_6Li_2Mg_1}$	213	< 106	Wiotapu Geothermal Field, 1963

Северная Америка

Йеллоустонский Национальный Парк, бассейн Норрис	$M_{1,9} \frac{Cl93SO_4HCO_3^2}{Na85K8Li4Ca1}$	100	< 50	White, Hem, Waring, 1963
Калифорния, графство Техама, ист. Морган	$M_{4,6} \frac{Cl96SO_4^2HCO_3^1}{Na85K7Ca6}$	264	< 132	То же
Аляска, о. Умняк, гейзер Bright	$M_{1,3} \frac{Cl79SO_4^16HCO_3^3}{Na84Ca11K3}$	246	< 123	»
<i>Исландия</i>				
Кризувик, Главная скважина	$M_{2,2} \frac{Cl87SO_4^6HCO_3^3}{Na89K5Ca3Mg^2}$	118	< 59	Иванов, 1961
Среднее		226	< 113	

Примечания: 1. Сумма минеральных веществ, которые могли быть выщелочены из пород. 2. Ориентировочная минерализация гипотетической инфильтрационной составляющей.

лениям, термальные воды произошли при растворении эндогенного флюида в холодных метеорных водах.

Высокие содержания редких щелочных элементов и специфическое отношение между ними подтверждают присутствие эндогенного вещества в составе гидротерм. Выдержанность отношений и содержаний редких щелочных элементов гидротерм I группы одного региона (для гидротерм Камчатки значения максимально разнятся всего вдвое), очевидно, свидетельствует о том, что эндогенная составляющая представляет термальную воду I группы почти полностью. Или, иными словами, разбавление горячего флюида холодными водами в пределах конкретных гидрогеологических структур было несущественно. Высказанное предположение принципиально важно, и ниже приводятся другие, подтверждающие его данные по химическому составу вод.

Горячие, кипящие на выходе хлоридно-натровые гидротермы районов современного вулканизма, как отмечается многими исследователями, чрезвычайно однообразны по сво-

им физико-химическим свойствам, причем не только в рамках вод одного региона, но и планетарно. В табл. 9 приведены химические анализы основного солевого состава (формулы Курлова) таких вод из различных вулканических районов мира. Подбирались наиболее чисто хлоридно-натрово-калиевые воды, характеризующие коренной глубинный поток и отвечающие естественным источникам и скважинам центральных участков площадей разгрузки гидротермальных систем. Воды периферийных источников и скважин могут быть сильно изменены в ходе приповерхностного метаморфизма и в данном сопоставлении не учитываются. Вне зависимости от состава водовмещающих пород от риолитов (Йеллоустон, Вайракей) до преимущественно андезитов и базальтов (Камчатка, Исландия) состав кипящих на выходе хлоридно-натровых вод почти одинаков, а их минерализация колеблется всего в 2,5—3 раза. Естественно допустить постоянство состава эндогенной составляющей, поскольку отделение флюида должно идти в определенных, близких по давлению и температуре глубинных условиях и, как предполагает Д. Уайт и др., связано с очагами силикатного, по-видимому кислого, расплава. Кроме того, всеми исследователями вообще отмечается общее выравнивание физико-химической обстановки и свойств горных пород земной коры с глубиной (Белоусов, 1966; Кушнарев, 1969). Предполагать же постоянство состава и минерализации инфильтрационной составляющей и тем более выдержанность соотношения эндогенная составляющая — инфильтрационная составляющая — трудно. О сложности постоянства состава и минерализации инфильтрационной составляющей говорят экспериментальные исследования Н. И. Хитарова (1957) по растворимости минералов и горных пород при повышенных давлениях и температурах. Упоминаемые исследования показали, что комбинация компонентов в растворе, продвигающемся по участку породы, зависит не только от состава силикатных минералов, интенсивность разрушения которых усиливается в порядке кварц < лабрадор < олигоклаз < мусковит, но также меняется от зоны к зоне, различающихся 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 растворы хлористого натрия интенсивней переводят в раствор калий, чем при действии на гранодиорит раствора бикарбоната натрия. Одновременно усиливается подвижность кальция. Поэтому комбинация условий в верхней части коры, приводящая к формированию одинаковых природных растворов, солевой состав которых выщелочен из пород, должна быть строго ограниченной по составу пород, их текстурным и структур-

ным особенностям, а также по температуре и глубине, что в комплексе трудно выполнимо. Наиболее разнообразны физико-химические свойства пород верхней части земной коры в пределах первых десяти километров, где и формируются рассматриваемые воды. Однообразие вод I группы, которые во всех случаях прошли в коре путь по разнообразным породам длиной в несколько километров, по-видимому, свидетельствует о том, что растворы скорее потеряли какие-то компоненты, чем приобретали новые за счет водовмещающих пород.

Фильтрационный эффект не мог сказаться сколько-нибудь заметно на формировании химического состава хлоридно-натровых горячих вод. Во-первых, минерализация вод (2—4 г/л) выше предельных концентраций, с которых заметна дифференциация раствора при фильтрации (0,01 N и даже менее концентрированные растворы, согласно графикам Жарикова (1968)). Во-вторых, если считать направление фильтрации снизу вверх, то хлоридно-натровые горячие воды отвечают раствору после фильтра (под фильтром — в экспериментах), и, согласно выведенному ряду подвижности компонентов при фильтрации (Алехин, 1970) — $Rb^+ < Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Fe^{3+} < Al^{3+}$, — вода должна быть преимущественно кальциево-магниевая, а не натрово-калиевая. Необъяснимо с этих позиций и высокое содержание малоподвижного при фильтрации цезия.

Выше (1.3.3) отмечалось, что тесная корреляция хлора и щелочных элементов позволяет говорить об их едином источнике и, следовательно, о том, что хлор гидротерм не выщелочен из пород.

Экспериментальные исследования и гидрохимические наблюдения свидетельствуют о том, что столь чисто хлоридные воды подобной 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-натровых с минерализацией от 4 г/л и менее, причем отсутствует даже тенденция к этому, что видно по анализам искусственных термальных вод, возникающих на участках подземной газификации углей (Кононов, 1965). Поэтому хлориды щелочных элементов в определяющих количествах причислены к компонентам эндогенного генезиса.

К аналогичным выводам, но с иных позиций пришли ранее А. Ellis, W. Mahon (1960). Позднее А. Эллис (1970) предположил, что химический состав гидротерм можно получить в результате взаимодействия горячей воды с твердыми породами. В доказательство приведены данные по выщелачиванию из пород хлора, который содержится в породах в количестве 990 —

12 частей на миллион и микрокомпонентов. Однако перевод одного хлора в раствор не может служить доказательством возможности формирования природных растворов, минеральная часть которых состоит более чем на 95% из хлоридов натрия и калия. Важен не столько факт перевода отдельных компонентов в раствор, что всегда оказывается возможным в тех или иных количествах, сколько формирование раствора со всеми его ингредиентами и с определенными соотношениями между ними.

Интересно отметить, что в типичных горячих хлоридно-натровых водах практически отсутствуют следы минерализации инфильтрационных вод. Действительно, предположим, что инфильтрационная составляющая входит в состав хлоридно-натровых вод, и рассчитаем ее минерализацию, а также учтем возможность частичной потери минеральных солей в момент резкой смены условий при соединении с горячим эндогенным флюидом.

В состав эндогенной составляющей, кроме хлоридов щелочей, 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), а также, не исключено, компоненты, не фиксируемые в хлоридно-натровых гидротермах, как выпавшие в твердую фазу в момент резкой смены условий при соединении эндогенного флюида с холодными инфильтрационными водами. Эндогенность большинства перечисленных компонентов на данном этапе исследований не доказана, однако трудно возразить против того, что соединения бора, кремния и др., повсеместно обнаруживаемых в хлоридно-натровых водах элементов могли быть выщелочены (если они действительно выщелочены?) в столь высоких количествах только горячим раствором, а газы могли быть результатом термометаморфизма, т. е. гипотетическая инфильтрационная составляющая указанных выше компонентов не содержала. На долю компонентов, выщелоченных из пород в хлоридно-натровых водах, можно отнести Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , незначительное количество хлор-иона (в расчете принималось 10% от суммы анионов в мг·эquiv.) и эквивалентное количество натрия — до равенства в мг·эquiv. анионов и катионов (колонка 3, табл. 9). В двух случаях добавлялось 30 и 38% хлор-иона от суммы анионов, для того чтобы уравновесить весь кальций и магний (натрий не добавлялся). Переводить большее количество хлора в экзогенные компоненты было бы неправомерным, так как инфильтрационные воды, образующиеся при выщелачивании пород, имеют бикарбонатно-натриевый и бикарбонатно-кальциевый состав при низкой минерализации (Данилова, 1966; и др. — экспериментальные материалы и многие полевые наблюдения). Подсчитанное таким образом общее количество минеральных веществ, выщелоченных из пород, составляет в

среднем 0,2 г/л. Гипотетическая инфильтрационная составляющая должна содержать более чем в 2 раза меньше растворенных солей, поскольку выщелачивающая способность горячего хлоридно-натрового раствора значительно выше, чем у холодной маломинерализованной воды (Хитаров и др., 1970; Летников, Кашеева, Минцис, 1970). Отсюда минерализация гипотетической инфильтрационной воды выражается в среднем $< 0,1$ г/л, опускаясь иногда до $< 0,05$ г/л и не поднимаясь $> 0,2$ г/л. Природных же подземных вод с минерализацией 0,2; 0,1 и тем более 0,05 г/л на глубинах 2—3 км и больше, 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, по материалам КТГУ, на глубинах уже 100—180 м имеют минеральную нагрузку 0,473—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 к водам замедленного водообмена более низких горизонтов наблюдается (Шубенин и др., 1969) и на Камчатке на глубине до 100 м, минерализация реальных природных инфильтрационных вод уже превышает вычисленную минерализацию гипотетической инфильтрационной составляющей.

Реальные природные воды больших глубин скорее всего будут представлены преимущественно хлоридными растворами с минерализацией от нескольких граммов до десятков и сотен граммов на литр. Такие воды по понятным причинам не могли быть разбавителем эндогенной составляющей, а они наиболее вероятны. Хлориды натрия и калия, например, не покинут раствор при концентрациях даже на два порядка выше, чем в хлоридно-натровых водах, так как их растворимость равны сотням граммов на литр и повышаются с температурой и давлением вдоль геотермобары (Смит, 1968). Находки в природе горячих растворов хлоридов рассольных концентраций являются доказательством их устойчивости в условиях земной коры (White, 1965).

Если инфильтрационная составляющая представлена водой сложного состава, то при смешении ее 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-натровая вода, характерная для районов молодой вулканической деятельности. Возможна ли подобная «очистка»?

Минимальное значение растворимости CaSO_4 , одного из низкорастворимых компонентов вод, на кривой, относящейся

к давлению, соответствующему геотермобаре с поверхностным градиентом $50^\circ/\text{км}$ и выполаживанием на глубину, составляет приблизительно $0,05 \text{ г/л}$ (Смит, 1968). Если бы инфильтрационная составляющая, соединяясь с эндогенным флюидом, вносила бы в смесь сульфат кальция, то он бы остался в хлоридно-натровых гидротермах в условиях земной коры до величины не менее $0,05 \text{ г/л}$. 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 ранее (Кононов, 1965). Температура, возникающая в горящем пласте, соизмерима с температурой вулканического очага (порядка 1100°C), известен состав природных вод до начала газификации и состав образующихся термальных вод (Кононов, 1965, стр. 110—111). Нас интересует устойчивость сульфатов и бикарбонатов. При преобладающей температуре в пласте $400\text{—}600^\circ \text{C}$ в водах (конденсатах) определяется от $0,08$ до $0,62 \text{ г/л}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$, при высоком содержании SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — до $5,5 \text{ г/л}$ и общей минерализации $12,5 \text{ г/л}$. В водах, нагретых до $114\text{—}120^\circ$, сумма $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$ колеблется от $0,7$ до $2,1 \text{ г/л}$. Нахождение природных растворов типа вод месторождения Больше-Банского, $M_{1,3} \frac{\text{SO}_4,69\text{Cl}21\text{HCO}_3,10}{(\text{Na} + \text{K})98\text{Ca}6\text{Mg}1}$ (скв. 31, глубина отбора 130 м),

также говорит об устойчивости в земных слоях при температуре выше 150°C растворов сульфатов и бикарбонатов до концентраций, больших, чем приведенные в колонке 4 табл. 9. Присутствие в растворе преобладающего количества хлор-иона увеличит растворимость карбонатов и сульфатов (Смит, 1968).

Более того, их способность удерживать в своем составе растворенное вещество выше, чем у обычных, так как природные остывающие растворы относятся к активированным (Летников, Кащеева, Минцис, 1970).

Следовательно, если бы инфильтрационная составляющая входила в состав хлоридно-натровых вод, она должна была бы проявиться в виде более высокого количества минеральных компонентов.

Таким образом, представление о генезисе хлоридно-натровых высокотемпературных вод молодых вулканических областей как об инфильтрационных водах, в которых растворились эндогенные эманации, не находит подтверждения в особенностях химического состава исследуемых гидротерм.

Сомнительность механизма возрождения инфильтрационных вод в пределах конкретных гидрогеологических структур путем растворения в них горячих эманаций заставляет искать иные пути кругооборота инфильтрационной воды. В качестве

возможного способа формирования хлоридно-натровых высокотемпературных вод предлагается ассимиляция свободных напорных, — но не поровых!, как предполагал Е. Садецки-Кардош (Szadeczky-Kardoss, 1960), — подземных вод магматическим очагом и последующее отторжение водного флюида. По отношению к поровым растворам магматический очаг выступает как зона просушки.

Механизм поглощения вод на одном уровне и отторжения флюида на более высоком кажется приемлемым и в свете экспериментальных данных по растворимости воды в силикатном расплаве.

Работами Р. Горансона еще в 1931 г. (Goranson, 1931) было установлено, что растворимость воды в гранитной магме увеличивается с повышением давления при постоянной температуре (900° С) и с падением температуры в интервале 600—1200° С при постоянном давлении (980 бар). Позднейшие работы Н. И. Хитарова и др. подтвердили и значительно расширили фактический материал по растворимости воды в силикатном расплаве различной кислотности в широком диапазоне температур и давления, определили основные закономерности отделения воды от расплава и условия поглощения воды силикатным расплавом (Хитаров и др., 1959; Хитаров, 1960; Хитаров, Кадик, Лебедев, 1967; и др.). Исходя из экспериментальных данных, Дж. Кеннеди (1957), а позднее А. А. Кадик (1970а) рассмотрели распределение воды по магматической вертикальной колонне расплава с глубиной. Равное парциальное давление воды по вертикальной колонне обеспечивается различным ее количеством по глубине, а конвекция в очаге (Кадик, 1970а; Кадик, Ступаков, 1970) приводит к перемещению массы расплава снизу вверх в апикальные части, где расплав может оказаться пересыщенным по воде и начнется отторжение водного флюида (Кадик, 1970а, б). Высокая колонна магмы создает условия поглощения напорной воды на нижних участках и отторжение флюида в апикальных частях. По выражению И. Л. Кушнарева (1969), анализирующего взаимосвязь рудообразования и подземных вод, «магма явится своеобразным лифтом для воды». Возможно, процесс поглощения и отторжения воды идет на различных уровнях одновременно.

Существование сквозьмагматических гранитизирующих растворов, которые В. В. Аверьев (1966) применительно к современным гидротермальным системам называл «глубинным флюидом», не отрицается, однако нет необходимости считать этот «флюид» непосредственным участником образования гидротермальных систем из-за недостатка воды. Конвекция в очаге снимает ограничение по воде (Кадик, 1970а, б), а особенности химического состава высокотемпературных хлоридно-натровых вод не дают оснований предполагать

непосредственное участие глубинного флюида (связь магматических растворов) в их образовании, так как в этом случае инфильтрационная составляющая должна разбавить флюид в пределах конкретных гидрогеологических структур. Сквозьмагматические гранитизирующие растворы, возможно, существуют как ювенильные флюиды мантии, вызывающие образование в коре очагов расплава, так как вся вода на земле выплавилась из мантии (Виноградов, 1959). Те будущие интрузии, которые по палеогидрогеологическим особенностям среды оказались «лифтом» для воды, превращаются в корни гидротермальных систем, и с ними связано гидротермальное рудообразование. Наиболее полная дифференциация вещества расплава осуществляется при значительном содержании воды, присутствие которой особенно влияет на эволюцию магмы в очаге. Еще В. Н. Лодочников придавал огромное значение воде, считая ее петрогенным компонентом. И. П. Кушнарв (1969) прямо указывает, что образование гранитоидных магм и связанного с ним рудообразования стало возможно на земле только после образования гидросферы.

Глубины образования гранитных магматических бассейнов (7—15 км, минимум 5 км, по Белоусову, 1966), по-видимому, являются и глубинами корней гидротермальных систем.

Хлоридно-натровые высокотемпературные воды областей молодого вулканизма представляются несколько остывшим минимально метаморфизованным в коре водным флюидом, непосредственно отделившимся от магмы. Смешение с холодными водами коры для него очень незначительно и осуществляется на периферийных участках потока близ его разгрузки на поверхность.

Для доказательства участия метеорных вод в составе термальных часто прибегают к данным изотопного анализа водорода и кислорода воды. Действительно, материалы Н. Craig, G. Boato, D. White (1956) показали, что изотопный состав водорода и кислорода термальной воды одинаков с местными метеорными водами, на основании чего делается вывод о их генетическом родстве. Исследования I. Friedman, Th. Sigurgeirsson Ö. Gardarsson (1963) источников, рек и дождевых вод Исландии на содержание в них дейтерия позволили утверждать, что вода буровых скважин не соответствует местным метеорным осадкам, поэтому можно судить о времени возрождения вод. Уже после Н. Craig, G. Boato, D. White (1956) некоторые ученые категорически утверждали, что представления об участии ювенильных вод теперь снимаются. Однако материалы И. Ингерсон (по Пиннекеру, 1966) показали, что максимальной плотностью обладает вода одного из гейзеров Йеллоустонского Национального Парка и что для термальных вод вообще характерна повышенная плотность, особенно высоко содержание O^{18} (Белевцев, 1970).

По-видимому, результатами изотопного анализа для генетических целей следует пользоваться с большой осторожностью — необходимо учитывать тип источников и возможные процессы разделения изотопов в природе. Для многих гидротерм возможно значительное приповерхностное и глубинное разбавление метеорными водами в пределах конкретных гидрогеологических структур. В результате «прохождения» воды через магму произойдет утяжеление в ней кислорода как следствие его обмена между водой и силикатами (Виар, 1964; Тейлор, 1970), соотношение же изотопов водорода измениться не должно, так как водороду воды почти не с чем обмениваться в очаге силикатного расплава. Небезынтересно отметить, что кислород кислых гранитных пород, особенно пегматитов, легче основных (Гаврусевич, 1969). Итак, данные по изотопному составу кислорода и водорода скорее подтверждают, чем опровергают предлагаемую модель образования хлоридно-натровых высокотемпературных вод.

Изучая органическое вещество в термальных водах Камчатки, В. М. Швец и Ю. Б. Селецкий (1968) пришли к выводу: метеорные воды участвуют в образовании таких гидротерм, как Паужетские, так как в их составе были обнаружены органические вещества. По мнению авторов, они не могли быть доставлены из пород, ибо породы их не содержат и, стало быть, генетически связаны с гумусом почв. На этом основании был сделан вывод о том, что в состав горячих вод входят метеорные воды, причем молчаливо предполагается, что смешение происходило среди кристаллических пород. Не вдаваясь в происхождение органического вещества, обратим лишь внимание на аналитические данные авторов, из которых явствуют, что качественная характеристика органических веществ холодных метеорных и горячих хлоридно-натровых вод различна, что отрицает их генетическое родство.

Выводы

1. Характер распределения редких щелочных элементов подтверждает участие эндогенного вещества в составе хлоридно-натровых высокотемпературных вод (I группа).

2. Планетарное однообразие вод I группы и отсутствие в их составе следов минерализации инфильтрационной составляющей приводит к выводу о том, что воды I группы представлены почти целиком эндогенным флюидом, существенно не разбавленным холодными инфильтрационными водами в пределах конкретных гидрогеологических структур.

3. Экспериментальные материалы по растворимости воды в силикатных расплавах и данные по изотопному составу вод позволяют предполагать в качестве возможного меха-

низма возрождения инфильтрационных вод поглощение их нижними участками магматических очагов и отторжение в апикальных в виде горячего флюида.

2.2.3. Происхождение вод II группы

Ранее отмечалось (1.3.3), что геохимические особенности вод I и II групп позволяют думать, что основной процесс их генерации был единым, т. е. воды II группы — тоже непосредственные производные магматического флюида. В то же время воды II группы имеют существенные отличия от вод I группы. Они более низкотемпературны, их расходы ниже, минерализация выше, в солевом составе больше сульфатов и бикарбонатов. Воды II группы приурочены к участкам, где активный вулканизм прекратился раньше, чем на площадях распространения хлоридно-натровых высокотемпературных вод; для некоторых вод II группы сокращение деятельности установлено прямыми наблюдениями. Хотя воды II группы и более холодные, их не приходится рассматривать как возникшие в результате разбавления флюида холодными инфильтрационными водами, так как содержание редких щелочных элементов в них (мг/л) выше, чем в водах I группы; выше и общая минерализация вод.

Учитывая геологическое положение гидротерм II группы и особенности их химического состава, сделано предположение, что гидротермы II группы, как и гидротермы I группы, представляют собой магматический флюид, существенно не разбавленный холодными водами, однако отделяющийся от магматических очагов, которые находятся на последних стадиях остывания, когда уже значительно снижена их энергетическая мощность, сокращается количество отторгаемой воды и, вероятно, в связи с этим увеличивается количество минеральных веществ в отторгаемом флюиде. Одновременно повышается содержание редких щелочных элементов в расчете на объем воды (мг/л), но остается постоянным или незначительно падает их количество на минеральную часть воды. Содержание других микрокомпонентов (мг/л) тоже повышается в водах II группы, особенно таких легколетучих, как ртуть, мышьяк. Не исключено, что более высокое содержание легколетучих связано еще и с меньшими их потерями при подъеме к поверхности более холодных вод II группы по сравнению с высокотемпературными водами I группы. Более низкие температуры гидротерм II группы способствуют частичному переходу газов в анионный состав раствора еще на значительных глубинах и соответственному поступлению из пород катионов (Na, Ca, Mg и др.). По-видимому, эта минеральная добавка в раствор уже в зоне гипергенеза является основной причиной падения содержаний редких щелочных

элементов в расчете на минеральное вещество воды для гидротерм II группы по сравнению с их содержанием в гидротермах I группы, а также значительно меньшей устойчивости их общесолевого состава.

Вывод

Физико-химические и геологические особенности гидротерм II группы как то: содержание и отношение редких щелочных элементов, отсутствие прямой связи их содержания с минерализацией вод, более низкие температуры и расходы, чем гидротермами I группы, сокращение деятельности источников во времени и время проявления последнего активного вулканизма на площади их разгрузки — позволяют предположить, что гидротермы II группы, так же как и гидротермы I группы, непосредственно происходят из магматического флюида и существенно не разбавлены инфильтрационными водами в пределах конкретных гидрогеологических структур, однако их генезис связан с магматическими очагами, находящимися на последних стадиях остывания.

2.2.4. Происхождение вод III группы

Формирование гидротерм III группы проходило под действием двух основных процессов (1.3.3). Первый основной процесс генерации термальных вод III группы является общим процессом формирования термальных вод вулканических регионов. Это — процесс отделения газовой-жидкой флюида от магматического очага. Судя по более низкому содержанию эндогенных компонентов (прежде всего редких щелочей и хлора) и более низкой минерализации, второй основной процесс генерации вод III группы связан с активным рассеянием флюида в подземной гидросфере. Учитывая сложность физико-химических свойств флюида и разнообразие структурных особенностей пород верхней части земной коры, едва ли можно ожидать, что рассеяние флюида сведется только к разбавлению его водами коры. При разбавлении растворов с высоким содержанием редких щелочей маломинерализованными водами геохимическое поведение лития, рубидия и цезия близко, что наблюдается при разбавлении коренного потока или его жидкого дифференциата в зоне разгрузки гидротермальных месторождений (см. 1.2). Разница в поведении лития, рубидия, цезия в гидротермах III группы существенная в отличие от однообразного поведения их в гидротермах I и II групп. Реально предположить, что рассеяние в подземной гидросфере горячего флюида осложняется его глубинной подземной дифференциацией на пар и раствор, так как разница в поведении редких щелочей при переходе в пар значительная.

Согласно рассуждениям П. М. Тумлина и С. П. Кларка младшего (1970), флюид, поднимающийся с глубины, оказывается в условиях все более снижающегося давления, однако спад давления на всем интервале не может происходить как линейная функция глубины, поскольку флюид в открытых трещинах теряет давление медленнее, чем ограничивающие трещину боковые породы. Как следствие, в некоторой точке подъема должен произойти резкий сброс давления с результирующим быстрым расширением флюида. Причем при температуре порядка 300°C и ниже резкий сброс давления и последующее расширение не вызовет значительной потери тепла. Расширение приведет к разделению флюида на пар — газ и раствор, и дифференциаты могут пространственно разобщиться. При этом часть компонентов может покинуть раствор — произойдет нечто вроде подземного вскипания, на возможность которого впервые обратил внимание В. И. Вернадский (1933—1936). Вероятно, в природе на глубине чаще бывает не полное, а частичное разделение флюида на парогазовую часть с капельками раствора и раствор с парогазовыми пузырьками, хотя вполне возможно полное отделение газов и их последующее растворение в холодных метеорных водах.

Отношения Cs/Rb и Cs/Li в отдельных типах термальных водах III группы могут быть иногда выше при более низком содержании цезия, чем в гидротермах I и II групп. Отношения Cl/Li , Rb , Cs для вод III группы принимают не только большие, но и меньшие значения, чем для вод I группы. Cl/Cs падает со снижением минерализации вод и доли хлора в них, причем одновременно увеличивается общее количество цезия. Все это трудно объяснить, если не учитывать возможность подземного кипения, так как цезий среди редких щелочных элементов наименее интенсивно выщелачивается и быстрее переходит в поглощенный комплекс пород, хлор не участвует во вторичном гидротермальном минералообразовании, а редкие щелочи, особенно цезий, не могут быть доставлены в ощутимых количествах путем выщелачивания пород с фоновым их содержанием, тем более, что одновременно падает минерализация вод. Между тем на летучесть соединений хлора в большей степени, чем на летучесть соединений щелочных элементов, влияет температура. Возможно, если разделение идет при не слишком больших температурах (по-видимому, порядка $300\text{—}400^{\circ}\text{C}$), происходит относительное по хлору увеличение в парогазовой части дифференциата редких щелочей.

Возникшие при подземном кипении дифференциаты могут оказаться в различной степени разбавленными холодными водами, причем неизбежно усложнение смешанных растворов за счет перевода в их ионно-солевой состав элементов из газов. Подземное окисление H_2S возможно, если этому благоприятствуют условия (наличие окислителей и соответствующую

щая температура), до элементарной серы или даже SO_4^{2-} . При понижении температуры растворяется CO_2 (но не в кислых растворах). Далее кислоты в контакте с породами нейтрализуются, а в раствор поступают добавочные катионы из пород.

Состав флюида, разнообразие структурногеологической обстановки, в которой основным фактором, по-видимому, является глубина, где начинается процесс дифференциации флюида, смешение дифференциатов с холодными водами коры и осложняющие реакции газов, неповторимость комбинаций многочисленных факторов, влияющих на формирование рассматриваемых вод, объясняют разнообразие и пестроту гидротерм III группы. Отдельные источники столь своеобразны по своим физико-химическим характеристикам, что их называют уникальными (например, Больше-Банные, Паратунские источники).

Вывод

Количества и характер распределения редких щелочных элементов, взаимосвязь отношений элементов с минерализацией вод и долей хлора в них, разница в поведении лития, рубидия и цезия позволяют рассматривать воды III группы как результат активного рассеяния в гидросфере первичного флюида, причем рассеяние осложнено дифференциацией флюида при подъеме на газовую и жидкую части, смешением с холодными водами, переводом части компонентов из газов в анионный состав вод и добавочным поступлением катионов из пород, а также выпадением части компонентов из растворов в твердую фазу.

2.2.5. Схема генезиса и глубинной эволюции термальных вод вулканических областей

Приводимая ниже схема представляется наиболее удовлетворяющей имеющемуся фактическому материалу по геохимии природных гидротерм вулканически активных районов и данным экспериментальных работ, однако она не претендует на законченность и предлагается скорее как рабочая модель, чем окончательный результат исследований. Опыт более чем столетнего изучения генезиса термальных вод свидетельствует о том, что представления, высказываемые различными специалистами, оперирующими ограниченным материалом, несмотря подчас на крайнюю категоричность суждений, еще не привели к достаточному пониманию природы гидротерм. Тем не менее было бы, по-видимому, неправильно заведомо ограничить исследования только констатацией прямых, непосредственно наблюдаемых фактов. Формирование термальных вод относится к тем глубинным

процессам, которые не удается фиксировать поэтапно, поэтому косвенные выводы о генезисе гидротерм делать, очевидно, необходимо для того, чтобы совместными усилиями разобраться в этом сложном природном процессе.

С позиций настоящих исследований генезис различных групп термальных вод представляется следующим образом.

Развивающийся в коре магматический очаг в зависимости от гидрогеологической обстановки может локализоваться в «сухом» месте, а может прийти в соприкосновение с напорными свободными водами. При наличии свободных напорных вод, контактирующих с магматической камерой, начинается их поглощение магмой до насыщения, которое определяется глубиной и температурой магмы. Поглощение воды сопровождается падением вязкости магмы и увеличением конвекционных токов в магматической камере. Порции магмы, насытившиеся водой в нижних этажах очага, поднявшись вверх, оказываются пересыщенными по воде, и в апикальных участках магматической камеры начинается отторжение газовой-жидкой водной фазы — флюида. С этого момента магматический очаг выступает в роли корней гидротермальной системы I или III группы. Составы отторгающихся от различных очагов флюидов, не лишённые некоторых индивидуальных особенностей, должны быть в большинстве случаев близкими по основным физико-химическим показателям для различных очагов, так как, за редким исключением, магмы представляют собой расплавы силикатов, а отделение флюида начинается в определенных по температуре и глубине условиях.

Эволюция флюида в коре может идти двумя путями. В простейшем случае, который реже реализуется в условиях земной коры, флюид поднимается по относительно закрытым трещинам, и их стенки, вероятно, дополнительно изолируются окислами кремния, выпадающими при снижении температуры и давления по мере подъема. Сколько-нибудь существенного разбавления холодными водами и поступления добавочных компонентов из пород не происходит почти до выхода вод на дневную поверхность. Метаморфизм гидротерм идет только у поверхности. В зоне разгрузки в зависимости от гидрогеологических условий возникает различная по интенсивности проявления пестрая гамма вторичных дифференциатных вод. Поэтому термальные воды, образующиеся подобным образом, не только самые мощные по тепловому выносу, но и самые однообразные по составу в различных районах современного вулканизма (имеются в виду коренные потоки). На поверхности они известны в виде кипящих напорных источников и гейзеров, выносящих огромные количества хлоридно-натровых растворов с высоким содержанием редких щелочных и других элементов, в частности бора. Воды названы нами источниками I группы (рис. 19, 1).

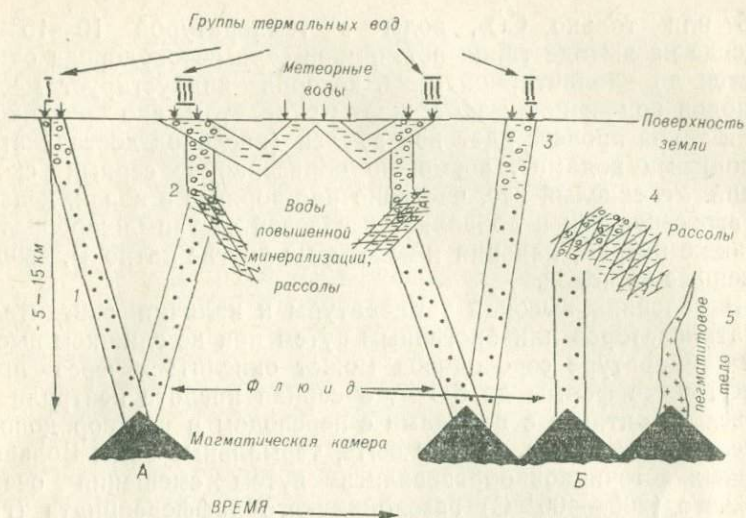


Рис. 19. Гипотетическая схема генезиса и эволюции гидротерм.

А — районы современного активного вулканизма. Б — районы, где активная вулканическая деятельность закончилась в раннечетвертичное, третичное время. (Остальные обозначения в тексте).

Во втором случае геологоструктурная обстановка на пути подъема флюида к поверхности оказывается осложненной трещинными ослабленными зонами, что бывает чаще. Оказавшись в такой зоне, флюид резко расширяется, вскипает и разделяется пространственно на газ и раствор или раствор с пузырьками газа и газ с капельками раствора. Далее дифференциаты начинают раздельное существование в коре. Первичный состав дифференциатов зависит от температуры и давления, при которых идет разделение. Хлор и щелочи переходят в заметных количествах в пар только при высоких температуре и давлении. Значительная их часть останется в жидком дифференциате, который может при постепенном упаривании скапливаться в гидрогеологически закрытых структурах, что приведет к образованию термальных вод повышенной и высокой — до рассолов — минерализации. Общее содержание редких щелочных элементов в термальной воде повышенной минерализации высокое при относительно пониженном содержании цезия. Самостоятельный их излив на поверхность менее вероятен, чем захоронение (рис. 19, 2). На Камчатке рассолы пока не встречены.

И газовые, и жидкие дифференциаты могут смешиваться с холодными водами коры. Смешение сопровождается химическими реакциями, усложняющими химический состав растворов. Если, растворяясь в холодных инфильтрационных водах, газовый дифференциат сам уже достаточно охлажден, образуются маломинерализованные газифирующие CO_2 и

H_2S или только CO_2 , воды с температурой $10-15^\circ C$. Иногда на выходе таких источников сера сероводорода окисляется до элементарной серы, которая инкрустирует места выходов вод и покрывает желтым налетом дно ручейков. Если такой процесс идет под землей (кислород доставляется холодными водами), возможно образование серных скоплений. Углекислый газ, частично растворяясь в водах, делает их агрессивными и добавляет в солевой состав бикарбонаты, а также натрий, кальций и некоторые другие катионы, выщелоченные из пород.

В условиях высокой температуры и наличия окислителя и катализаторов или биогенным путем при не слишком высокой температуре сероводород может окислиться через промежуточные формы до SO_4^{2-} , а серная кислота нейтрализоваться в контакте с породами с переводом в раствор дополнительных катионов. Может быть, термальные воды Большебанных источников образовались путем смешения очень горячего ($200-400^\circ C$) газовой-жидкого дифференциата (газ с капельками раствора) на глубинах порядка $1,5-2$ км с маломинерализованными холодными водами, несущими растворенный кислород. Так как в верхних зонах коры мала вероятность существования двух участков совершенно одинаковых по своим геологоструктурным особенностям, невозможно найти и двух одинаковых дифференциатов первично-однообразного флюида. Поэтому так разнообразны и неповторимы гидротермы, названные водами III группы. Область дифференциации растворов должна являться геохимическим барьером, «запрудой», где часть компонентов выпадает в твердую фазу и в отдельных случаях образуются рудные залежи. Горячие воды III группы, по-видимому, принимают участие в гидротермальном рудообразовании и отработаны на отдельные элементы, которые предварительно могли быть и выщелочены из пород.

Со временем магматические очаги остывают и не могут уже более поглощать воду, продолжая отторгать флюид. Их водообильность падает и соответственно падает на поверхности дебит и температура термальных источников, увеличивается их общая минерализация, количество щелочноземельных элементов, бикарбонатов и сульфатов. Последние в большей мере обязаны переходу серы и углерода из газовой фазы в раствор и сопутствующему выщелачиванию пород. Источники I группы вырождаются в источники II группы (см. рис. 19, 3), возможно, с перерывом.

Заключительные порции отторгающегося флюида имеют, по-видимому, рассольные концентрации (см. рис. 19, 4) и содержат высокие количества редких щелочных элементов (мг/л). Вероятно, таков генезис горячего ниландского рассола. Рассолы захораниваются в подходящих гидрогеологиче-

ских структурах. Так как их температура очень высока, концентрация компонентов в растворе значительная, а перемещение слабое, следует ожидать, что термальные рассолы на глубине выступают в роли метасоматических растворов. Поэтому те горячие рассолы, извлекаемые из скважин, оказываются в той или иной мере измененными процессами метасоматоза, и по этой причине растворы высокой минерализации из различных мест не отличаются постоянством.

Может быть, отторжение последних порций флюида рассольных концентраций совпадает с началом кристаллизации пегматитовых тел и магматический очаг превращается в интрузивное тело.

В заключение следует добавить, что провести резкую грань между отдельными группами вод, особенно между I—II и II—III, не всегда возможно, так как незначительное подмешивание холодных вод, хотя бы вблизи поверхности, происходит почти всегда. Необходимо еще раз подчеркнуть гипотетический характер предлагаемой схемы и ее вынужденную упрощенность.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Настоящие исследования выявили некоторые закономерности поведения редких щелочных элементов в термальных водах молодых вулканических областей; выделен химический тип вод, который выносит на поверхность редкие щелочные элементы в максимальных количествах, определен источник редких щелочей в гидротермах, предложена новая гипотетическая схема формирования термальных вод. Закономерности, подмеченные в основном по водам Камчатки и Курильских островов, по-видимому, являются общими для современного гидротермального процесса.

1. По количеству редких щелочных элементов и характеру их распределения в глубинных термальных водах в связи с температурой, минерализацией, количеством и долей хлора в солевом составе (мг·экв. %), а также другим показателям гидротермы Камчатки объединены в три группы. Гидротермы I и II групп первоначально отделились от гидротерм III группы графическим способом. Воды I и II групп разделены по температурному признаку.

I группа — наиболее горячие ($>100-300^{\circ}$ С на глубине первой сотни метров), почти чисто хлоридно-натрово-калиевые воды с минерализацией 1,5—4 г/л и высоким дебитом (до 200 л/с). Состав газов сложный: N_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 , H_2 и др. Содержания редких щелочных элементов устойчивые и высокие. Выраженные в процентах минерализации, они оказались самыми высокими для вод Камчатки. Воды I группы выносят из недр максимальные количества редких щелочных элементов в единицу времени.

II группа — горячие воды сложного состава, но преимущественно хлоридно-натровые, с минерализацией более 4 г/л, углекислые по газовому составу. Их дебит от 50 л/с до менее 1 л/с. Для некоторых источников непосредственными наблюдениями установлено сокращение расхода во времени. Содержание редких щелочей менее стабильное, чем в гидротермах I группы, и будучи выраженными в миллиграммах на литр, часто бывает выше. Содержания редких щелочей, пред-

ставленные в процентах минерализации, в них такие же или несколько ниже, чем в гидротермах I группы.

III группа — воды сложного состава, низкой минерализации (< 2 г/л). Горячие представители обычно преимущественно сульфатного состава, азотные. Холодные — углекислые и сероводородные по газовому составу, преимущественно бикарбонатные. Дебиты, температуры и содержания редких щелочей в них широко колеблются. Редких щелочей меньше, чем в водах двух первых групп.

2. Геохимическая история редких щелочей в зонах разгрузки гидротерм определяется физико-химическими превращениями горячих вод в приповерхностных условиях, где идет разделение коренного потока на парагазовую составляющую и раствор. Интенсивность дифференциации неодинакова на различных месторождениях и зависит от гидрогеологических особенностей зон разгрузки. Термальные воды — производные газового дифференциата — содержат не более первых сотых и тысячных долей (мг/л) лития и рубидия и менее 0,03 мг/л цезия, перешедших в раствор в основном при разрушении пород. Горячие воды — производные жидкого дифференциата — несут глубинные редкие щелочи в количествах, максимальных для вод данного месторождения. Содержания редких щелочей в водах периферийных источников падают в связи с разбавлением их метеорными водами. Подвижность всех редких щелочей высокая. Определенная относительно друг друга в глубинных (до 1 км) условиях, она выражается рядом $Li > Rb \geq Cs$, а в поверхностных при широком развитии кислых дериватных вод — рядом $Rb > Li \geq Cs$. В зоне парообразования наблюдается незначительный переход всех редких щелочей из вод в породы, а в приповерхностных окислительных условиях — небольшая добавка выщелоченного рубидия из пород в воды.

3. Высокие количества редких щелочных элементов в глубинных термальных водах при особенно высоком относительном содержании цезия и лития свидетельствуют о том, что редкие щелочи не выщелочены из пород и наиболее вероятно их магматическое происхождение. Только на последних стадиях дифференциации магматического вещества в его остаточных продуктах концентрируются все редкие щелочи при относительно высоком накоплении лития и цезия. В процессах природного выщелачивания все редкие щелочи концентрируются в растворе незначительно, особенно цезий. В седиментационном процессе накапливается в растворе только литий. В водных конденсатах высокотемпературных вулканических газов донных кратерных fumarol высоко содержание цезия, но мало лития. Прочие процессы

способствуют рассеянию редких щелочей в связи с водной средой.

4. Высокие температуры, тепловые потоки, дебиты и содержания редких щелочей в хлоридно-натровых кипящих водах (I группа), а также планетарное однообразие этих вод и отсутствие в их составе следов минерализации инфильтрационной составляющей заставляют рассматривать гидротермы I группы как воды, представленные почти полностью магматическим флюидом, который непосредственно отделился от магматического очага, поглотившего напорную воду.

5. Термальные воды вулканического региона представляют собой генетический ряд вод, изначально связанных с растворами высокого содержания редких щелочей, т. е., наиболее вероятно, с магматическим флюидом. Предложена гипотетическая схема генетической взаимосвязи гидротерм, по которой гидротермы II группы — продукт эволюции флюида во времени (отделяются от значительно остывшего очага), а гидротермы III группы — результат дифференциации и разбавления флюида в коре, т. е. эволюции в пространстве.

Содержание хлора, щелочных элементов и их отношения в термальных водах Камчатки

Проба	Температура на выходе, °C	Cl	Na	K	Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs (Li=100)	Cs/Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na/Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs
		мг/л	мг/л	мг/л	мг/к	% минер.	мг/к	% минер.	мг/к	% минер.														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
<i>Источники и скважины Паужетского гидротермального месторождения</i>																								
Скважина 11	100	1536	870	84	3,10	0,100	0,13	0,042	0,355	0,0115	100:4:11	2,8	1,76	18,3	495	11 815	4 275	10,4	281	6 692	2 451	27,1	646	251
14	100	1633	1020	100	3,70	0,107	0,30	0,0087	0,395	0,0114	100:8:11	1,4	1,60	16,3	441	5 443	4 326	10,2	276	3 400	2 582	27,0	333	253
15	100	1509	980	67	3,50	0,112	0,19	0,0061	0,236	0,0076	100:5:7	1,4	1,54	22,5	431	7 942	6 394	14,6	280	5 158	4 153	19,1	353	284
16	100	1675	1050	91	3,70	0,107	0,29	0,0084	0,405	0,0117	100:8:11	1,4	1,60	18,4	452	5 877	4 135	9,6	284	3 620	2 592	24,6	319	225
20	100	1594	1020	91	3,85	0,116	0,29	0,0087	0,43	0,0130	100:7:11	1,6	1,56	17,5	414	5 596	3 707	9,4	265	3 517	2 372	23,6	319	212
Первая экспл. скв.	100	—	870	85	2,95	—	0,15	—	0,30	—	100:5:10	2,0	—	—	—	—	—	10,3	295	5 800	2 900	28,6	563	282
Гейзер I	100	1612	1000	71	3,55	0,110	0,24	0,0075	0,43	0,0134	100:7:12	1,7	1,61	22,7	454	6 859	3 748	14,0	282	4 166	2 325	20,0	302	165
Гейзер II	100	—	980	78	3,45	—	0,27	—	0,37	—	100:7:10	1,4	—	—	—	—	—	12,6	284	4 261	2 649	22,6	346	211
Парящий I	100	1585	990	85	3,50	0,109	0,24	0,0075	0,395	0,0123	100:7:11	1,8	1,60	18,6	452	6 744	4 012	11,6	283	4 125	2 506	24,3	362	215
Парящий II	100	1592	880	68	3,15	0,098	0,20	0,0063	0,350	0,0109	100:6:11	1,8	1,80	23,4	505	7 960	4 549	12,9	297	4 400	2 514	21,6	340	194
Среднее		1592	966	82	3,45	0,107	0,23	0,0072	0,367	0,0114	100:7:11	1,7	1,63	19,7	456	7 279	4 393	11,6	271	4 514	2 704	23,9	388	229
<i>Озерновские источники</i>																								
Проба 1	80	212	230	22,9	0,236	0,017	0,01	0,0007	0,009	0,00065	100:4,2:3,8	0,9	0,92	9,2	898	21 200	23 555	10,0	974	23 000	25 555	97	2290	2 544
2	—	—	210	21,5	0,228	—	0,01	—	0,010	—	100:4,3:4,3	1,0	—	—	—	—	—	10,0	—	—	—	—	—	—
<i>Курильские источники</i>																								
1	40	53	100	8	0,074	0,009	0,0087	0,001	0,0055	0,00065	100:11,8:7,4	0,63	0,5	6,6	716	6 091	9 636	12,5	1351	11 494	100 100	108	920	1 454
2	—	—	100	10	0,096	—	0,010	—	0,0047	—	100:10,4:4,9	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Киреунские источники</i>																								
Грифон Печка	99,5	600	414	29,4	2,6	0,20	0,19	0,014	0,22	0,017	100:7,3:8,4	1,16	1,45	20,4	231	3 158	2 727	14,1	159	2 178	1 881	11	158	143
<i>Двухъярусные источники</i>																								
Главный грифон	75	570	612	19,8	0,45	0,02	0,015	0,00065	0,007	0,0003	100:3,3:1,5	0,47	0,93	28,8	1267	38 000	81 429	30,9	1360	40 800	87 428	44	1320	2 829
<i>Источники и скважины Больше-Банной гидротермальной системы</i>																								
Источники 4	90	—	165	10	0,51	—	0,035	—	0,039	—	100:6,8:7,6	1,1	—	—	—	—	—	16,5	324	4 714	4 230	20	286	256
16	—	—	146	4	0,45	—	0,017	—	0,021	—	100:3,7:4,6	1,2	—	—	—	—	—	36,6	324	8 588	6 952	9	235	190
3	64	—	124	9	0,51	—	0,041	—	0,051	—	100:8,0:10	1,2	—	—	—	—	—	13,7	243	3 024	2 431	18	220	176
2	44	—	136	9,5	0,51	—	0,043	—	0,049	—	100:8,4:9,6	1,1	—	—	—	—	—	14,3	267	3 163	2 776	19	221	194
8	85	—	200	16	0,76	—	0,083	—	0,089	—	100:10,9:11,7	1,1	—	—	—	—	—	12,5	263	2 410	2 247	21	193	180
13	83	35	143	9	0,59	0,079	0,041	0,0055	0,044	0,0059	100:6,9:8,6	1,1	0,24	3,8	59	854	795	15,9	242	3 488	3 250	15	219	205
12	76	51	159	10	0,50	0,068	0,041	0,0056	0,071	0,0097	100:8,2:13,9	1,7	0,32	2,0	102	1 244	718	15,9	318	3 878	2 239	20	244	141
7	90	—	265	17	0,83	—	0,086	—	0,10	—	100:10,3:12	1,2	—	—	—	—	—	15,6	319	3 081	2 650	20	198	170
9a	92	—	270	17	0,79	—	0,078	—	0,085	—	100:9,8:10,7	1,1	—	—	—	—	—	15,8	342	3 462	3 176	22	218	200
6	86	—	155	16	0,56	—	0,091	—	0,092	—	100:16,2:16,4	1,0	—	—	—	—	—	9,6	277	1 703	1 685	29	176	174
11	81	—	182	11	1,63	—	0,038	—	0,056	—	100:6,0:8,8	1,5	—	—	—	—	—	16,5	289	4 790	3 250	17	290	196
14	80	—	164	11	0,60	—	0,048	—	0,107	—	100:8,0:17,8	2,2	—	—	—	—	—	14,9	273	3 417	1 533	18	229	103
5	90	—	265	23	0,95	—	0,10	—	0,12	—	100:10,55:12,6	1,2	—	—	—	—	—	11,5	279	2 650	2 208	24	230	192
96	98	—	300	23	0,93	—	0,12	—	0,12	—	100:12,9:12,9	1,0	—	—	—	—	—	13,0	323	2 500	2 500	25	192	192
10	90	—	299	15	0,73	—	0,054	—	0,059	—	100:7,3:8,1	1,1	—	—	—	—	—	19,3	397	5 370	4 915	21	278	254
1	67	—	150	9	0,40	—	0,036	—	0,042	—	100:9,0:10,5	1,2	—	—	—	—	—	16,6	375	4 167	3 571	23	250	214
Скважина 14	100	104	255	21	0,98	0,075	0,11	0,0085	0,14	0,011	100:11,2:14,2	1,3	0,41	5,0	106	945	743	12,1	260	2 318	18 21	21	191	150
31b	100	—	244	19	0,86	—	0,10	—	0,12	—	100:11,6:13,9	1,2	—	—	—	—	—	12,8	284	2 440	2 033	22	190	158
4	100	102	265	21	1,0	0,083	0,10	0,0083	0,16	0,013	100:10,0:16,0	1,6	0,38	4,9	102	1 020	638	12,6	265	2 650	1 656	21	210	131
17	100	60	262	11	0,72	0,060	0,051	0,0043	0,15	0,0125	100:7,0:20,8	2,9	0,23	5,5	83	1 176	400	23,8	364	5 137	1 747	15	216	73
2	100	110	—	—	1,12	0,093	0,080	0,0067	0,09	0,0075	100:7,1:8,0	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	100	111	—	—	1,1	0,084	0,080	0,0062	0,08	0,0062	100:7,3:7,3	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Главный грифон	90	—	—	—	1,1	—	0,080	—	0,070	—	100:7,3:6,4	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Скважина 31a	100	122	335	25	1,15	0,082	0,065	0,0046	0,15	0,0107	100:5,6:13,0	2,3	0,36	5,0	106	1 878	813	13,7	291	5 154	2 233	21	377	163
34	100	110	330	21	1,1	0,079	0,06	0,0043	0,175	0,0125	100:5,5:15,9	2,9	0,33	5,4	100	1 833	629	16,1	300	5 500	1 886	19	342	117
Среднее	—	—	218	15	0,88	0,078	0,067	0,0060	0,091	0,0099	100:8,6:11,7	1,4	0,36	4,5	96	1 300	816	15,9	301	3 800	2 772	20	237	174
Скважина 13 (500 м)	—	100	260	15	0,98	0,089	0,06	0,0055	0,12	0,011	100:6,1:12,2	2,0	0,37	6,7	102	1 666	625	17,3	265	4 333	2 167	15	250	125
31 (130 м)	—	108	300	19	1,0	0,077	0,06	0,0046	0,125	0,0096	100:6,0:12,5	2,1	0,36	5,7	108	1 800	864	15,8	300	5 000	2 400	19	317	152
34 (46 м)	—	106	317	20	1,0	0,083	0,055	0,0046	0,16	0,013	100:5,5:16,0	2,9	0,33	5,3	106	1 927	663	15,9	317	5 764	1 981	20	364	125
Среднее	—	—	292	18	0,99	0,083	0,057	0,0049	0,135	0,011	100:5,9:13,6	2,3	0,36	5,9	105	1 797	717	16,3	294	5 032	2 183	18	310	

Проба	Температура на выходе, °C	Cl	Na	K	Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs (Li=100)	Cs/Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl:Cs	Na/K	Na:Li	Na:Rb	Na:Cs	K/Li	K/Rb	K:Cs
		мг/л	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.																
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
<i>Карымшинский участок Паратунского гидротермального месторождения</i>																								
Скважина ГК-5	74	133,1	237	6,8	0,709	0,073	0,023	0,00237	0,054	0,00557	100:3,2:7,6	2,3	0,56	19,55	188	5790	2465	35	334	10304	4389	9,6	296	126
<i>Скважина между Верхне-Паратунским и Средне-Паратунским участками</i>																								
Скважина 33	24	105,4	141	5,5	<0,004	—	<0,004	—	<0,004	—	—	—	0,75	19,16	—	—	—	26	—	—	—	—	—	—
<i>Малкинские источники</i>																								
Проба 1	75	—	157	7	0,113	—	0,0287	—	0,0158	—	100:24,6:14,0	0,57	—	—	—	—	—	22,4	1389	5647	9936	61,9	252	448
2	82	91	160	7,5	0,105	0,018	0,0260	0,0044	0,0173	0,0029	100:24,8:16,5	0,67	0,57	12,1	866	3500	5260	21,3	1523	6154	9248	71,4	288	434
3	80	—	157	7	0,116	—	0,0320	—	0,020	—	100:27,6:17,2	0,63	—	—	—	—	—	22,4	1353	4906	7850	60,3	219	350
4	72	—	143	7,2	0,103	—	0,0230	—	0,017	—	100:22,3:16,5	0,74	—	—	—	—	—	19,9	1388	6217	8411	69,9	313	424
Среднее . . .	—	—	154	7,2	0,109	—	0,0270	—	0,018	—	100:24,8:16,0	0,65	—	—	—	—	—	21,5	1413	5731	8861	65,8	268	413
<i>Холодный Малкинский источник</i>																								
Скважина 1	5	196	68	3	<0,00004	—	0,00024	—	<0,00004	—	100:600	—	—	—	—	—	—	22,7	—	283333	—	—	12500	—
<i>Пуцинские источники</i>																								
1	40	—	1440	65,5	2,816	—	0,14	—	0,070	—	100:5,0:2,5	0,50	—	—	—	—	—	22,0	511	10286	20571	23,2	468	936
2	34	1767	1450	66,5	3,146	0,041	0,16	0,002	0,084	0,001	100:5,1:2,7	0,53	1,21	26,6	562	11043	21036	21,8	461	9062	17261	21,1	416	792
3	31	—	1300	56	2,867	—	0,16	—	0,078	—	100:5,6:2,7	0,49	—	—	—	—	—	23,2	454	8125	16666	19,5	350	718
4	34	—	320	14	0,238	—	0,058	—	0,045	—	100:24,3:18,9	0,78	—	—	—	—	—	22,9	1345	5517	7111	58,8	2414	311
Среднее . . .	—	—	1397	62,6	2,943	—	0,15	—	0,077	—	100:5,2:2,6	0,51	—	—	—	—	—	22,5	475	9152	18166	21,3	411	815
<i>Начинские источники</i>																								
Скважина 6	71	—	320	14,5	0,221	0,020	0,054	0,0048	0,047	0,0042	100:24,4:21,3	0,87	—	—	—	—	—	22,1	1448	5926	6809	65,6	269	309
24	72	175,0	300	12,7	0,223	0,019	0,054	0,0046	0,041	0,0035	100:24,2:18,4	0,76	0,58	13,8	784	3241	4268	23,6	1345	5555	7317	57,0	235	310
19	75	182,5	320	14,0	0,238	0,019	0,058	0,0047	0,045	0,0037	100:24,4:19,9	0,78	0,57	13,0	767	3147	4055	22,9	1345	5517	7111	58,8	241	311
25+14	80	182,0	297	14,0	0,22	0,018	0,056	0,0047	0,039	0,0032	100:25,5:17,7	0,70	0,61	13,0	827	3250	4666	21,2	1350	5304	7615	63,6	250	359
Среднее . . .	—	—	309	13,8	0,225	0,019	0,056	0,0047	0,043	0,0037	100:24,6:19,1	0,78	0,59	13,3	793	3213	4330	22,5	1372	5576	7213	61,3	249	322
<i>Нальчевские источники и скважины</i>																								
Источники 7	74	1629	980	133	4,85	0,12	0,43	0,011	0,68	0,017	100:8,9:14,0	1,58	1,66	12,2	336	3788	2396	7,37	202	2279	1441	27,4	309	196
Скважина 2	69	1570	1160	133	4,70	0,11	0,44	0,010	0,68	0,016	100:9,3:14,5	1,55	1,35	11,8	334	3568	2309	8,72	247	2636	1706	28,3	302	196
Источники 2	52,5	1685	1060	137	5,15	0,13	0,46	0,011	0,70	0,017	100:8,9:13,6	1,52	1,59	12,3	327	3663	2407	7,74	206	2304	1514	26,6	298	196
» 25	58,5	1629	990	130	4,90	0,13	0,46	0,013	0,695	0,019	100:9,4:14,2	1,51	1,64	12,5	332	3541	2344	7,62	202	2152	1424	26,5	282	187
Большой Кол	70	—	1010	133	4,95	—	0,45	—	0,690	—	100:9,1:14,0	1,53	—	—	—	—	—	7,59	204	2244	1464	26,9	296	193
Ист. в котле 1	59	1557	1020	136	5,0	0,12	0,42	0,010	0,695	0,016	100:8,4:14,0	1,65	1,53	11,4	311	3707	2240	7,50	204	2428	1468	27,2	324	196
«а»	56,5	—	1000	138	5,0	—	0,42	—	0,685	—	100:8,4:14,0	1,63	—	—	—	—	—	7,25	200	2381	1460	27,6	329	201
«б»	72	—	970	133	4,95	—	0,445	—	0,66	—	100:9,1:13,3	1,48	—	—	—	—	—	7,29	196	2180	1470	26,9	299	202
«в»	70	—	970	136	4,9	—	0,435	—	0,66	—	100:8,9:13,5	1,52	—	—	—	—	—	7,13	198	2230	1470	27,8	313	206
14	42	1621	980	133	4,9	0,13	0,42	0,011	0,71	0,018	100:8,6:14,5	1,69	1,65	12,2	331	3660	2283	7,37	200	2333	1380	27,1	317	187
15	65	1660	1000	145	4,85	0,12	0,45	0,011	0,69	0,017	100:9,3:14,2	1,53	1,66	11,4	342	3689	2406	6,90	206	2222	1449	29,2	322	210
Среднее . . .	—	—	1013	135	4,92	0,12	0,44	0,011	0,69	0,017	100:8,9:14,0	1,56	1,58	12,0	330	3659	2341	7,50	206	2308	1480	27,5	308	197
<i>Источники пойм рек Горячей и Желтой</i>																								
Проба 1	50	1866	640	80	3,1	0,089	0,029	0,008	0,44	0,013	100:9,4:14,2	1,52	2,91	23,3	602	6434	4241	8,0	206	2207	1455	25,8	276	182
2	42	1294	800	115	4,25	0,121	0,365	0,010	0,575	0,016	100:8,6:13,5	1,58	1,62	11,3	304	3545	2250	7,0	188	2192	1391	27,1	315	200
<i>Таловые ключи</i>																								
Таловый котел	34	1901	1140	136	3,7	0,063	0,3	0,005	0,26	0,004	100:8,1:7,0	0,87	1,67	14,0	514	6337	7312	6,4	308	3800	4385	36,8	453	523
<i>Шайбные источники</i>																								
Проба 3	17	2015	930	80	3,3	0,074	0,13	0,003	0,115	0,003	100:3,9:3,5	0,88	2,17	21,7	611	15461	17521	11,6	282	7154	8087	24,2	615	696
<i>Красеведские ключи</i>																								
«а»	64	5200	1880	241	5,92	0,079	0,570	0,008	0,71	0,009	100:9,6:12,0	1,24	2,77	21,6	878	9122	7324	7,8	318	3298	2648	40,7	423	339
«б»	64	—	1820	246	6,0	—	0,565	—	0,70	—	100:9,4:11,6	1,24	—	—	—	—	—	7,4	303	3221	2600	41,0	435	351
<i>Источники по р. Шумной</i>																								
4	22	—	2,9	0,58	0,0041	—	<0,00025	—	<0,00025	—	100:30,4:(≤6)	<0,2	—	—	—	—	—	5,0	707	2320	>11600	141	464	>2320
5	9	He опр.	9,7	1,8	0,005	—	<0,00025	—	<0,00025	—	100:40:(≤5)	<0,1	—	—	—	—	—	5,4	1940	4850	>38800	360	900	>7200
6	7	—	2,5	0,58	0,0025	—	<0,00025	—	<0,00025	—	100:20:(≤10)	<0,5	—	—	—	—	—	4,3	1000	5000	>10000	232	1160	>2320
<i>Гейзеры и источники Долины Гейзеров</i>																								
Гейзер	100	868	—	—	3,10	0,17	0,28	0,016	0,26	0,014	100:9,0:8,4	0,93	—	—	277	3064	3338	—	—	—	—	—	—	—
Большой	100	859	—	—	3,10	0,17	0,40	0,022	0,37	0,021	100:12,9:11,9	0,93	—	—	277	2148	2322	—	—	—	—	—	—	—
Великан	100	—	—	—	3,15	—	0,32	—	0,29	—	100:9,8:9,3	0,91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Конус	100	—	—	—	3,15	—	0,30	—	0,27	—	100:9,5:8,5	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
близ ворот в гейзерную	100	—	—	—	2,38	—	0,17	—	0,15	—	100:7,1:6,3	0,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Малый	100	—	—	—	2,70	—	0,30	—	0,20	—	100:11,1:7,4	0,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сахарный	100	—	—	—	2,70	—	0,30	—	0,20	—	100:11,1:7,4	0,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ист. Пульсирующий	100	750	—	—	2,83	0,18	0,28																	

ЛИТЕРАТУРА

- Аверьев В. В.** Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью.— В кн.: Современный вулканизм. М., «Наука», 1966.
- Аверьев В. В., Вакин Е. А.** Термальные поля вулканического массива Большой Семьячик.— «Бюлл. вулканол. станции», 1966, № 42.
- Аверьев В. В., Богоявленская Г. Е., Брайцева О. А., Вакин Е. А., Пилипенко Г. Ф.** Вулканизм и гидротермы Узон-Семьячинского геотермального района на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. Труды III Всес. вулканол. совещ. М., «Наука», 1971.
- Алекин О. А.** Химия океана. Л., Гидрометеоздат, 1966.
- Алехин Ю. В.** Экспериментальные и теоретические исследования фильтрационного эффекта. Автореф. канд. дисс. М., 1970.
- Арсанова Г. И.** Редкие щелочи в воде кратерного озера вулкана Эбеко после извержения 8 августа 1965 г.— «Матер. I городской конф. молодых ученых и специалистов». Петропавловск-Камчатский, «Камчатская правда», 1969.
- Белевцев Я. Н.** О глубинных источниках эндогенного рудообразования.— В кн.: Современные минералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Белова М. Б., Васильев В. Г., Власов Г. М., Грязнов Л. П., Драпки И. Е., Жегалов Ю. В., Карбивничий И. Н., Кленов Е. П., Крылов В. В., Титов В. А.** Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Камчатки. Гостоптехиздат. М., 1961.
- Белоусов В. В.** Земная кора и верхняя мантия материков. М., «Наука», 1966.
- Бойко Т. Ф.** Озеро Сёрлз и его литиеносные и вольфрамовоносные рассолы.— «Труды ИМГРЭ», 1963, вып. 17.
- Бойко Т. Ф.** Редкие щелочи в зоне гипергенеза.— В кн.: Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах. М., «Наука», 1964.
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова Н. К., Меттих Б. И., Власова Н. К.** Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965.
- Вернадский В. И.** История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. М., Госхимтехиздат, 1933—1936.
- Виар Ж.** Механизм действия воды в условиях повышенных температур и давлений при образовании и превращении силикатов.— В кн.: Земная кора. М., «Наука», 1964.
- Виноградов А. П.** Рассеянные элементы в подземных водах разного происхождения.— «Труды Лаб. ГГП», 1948, т. 1.
- Виноградов А. П.** Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— «Геохимия», 1956, № 1.
- Виноградов А. П.** Химическая эволюция Земли. М. Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П.** Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— «Геохимия», 1962, № 7.

- Виноградов А. П.** Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
- Воробьев О. Г., Голубовский М. Б.** К вопросу о классификации и формировании минеральных источников Курильских островов.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., Изд-во ЛГУ, 1966.
- Гаврусевич В. А.** Основы общей геохимии. М., «Недра», 1969.
- Геохимия редких элементов.** Т. 1. М., «Наука», 1964.
- Гинзбург А. И.** О изоморфных замещениях в литиевых слюдах.— «Труды Минералог. музея», 1957, вып. 8.
- 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. XLII. Л., Гидрометеоздат, 1966.
- Дэна Л. Дж., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.** Система минералогии. Т. 2, полутом 1. М., ИЛ, 1953.
- Жариков В. А.** Экспериментальные и теоретические исследования фильтрационного эффекта. Т. III. Электрокинетический механизм и возможная геохимическая роль.— В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., «Наука», 1968.
- Жеребцова И. К., Волкова Н. Н.** Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера.— «Геохимия», 1966, № 7.
- Зайцев Г. Н., Погорельский Н. С., Смирнов А. А., Фомин В. М., Шагоянц С. А.** Новые представления об углекислых подземных водах района Кавказских минеральных вод.— «Сов. геол.», 1961, № 1.
- Зеленов К. К.** Подводные и наземные гидротермальные процессы и их роль в осадочном рудообразовании.— «Труды Лаб. вулканол.», 1961, вып. 19.
- Зотов А. В.** Ярозит в осадках термальных вод о. Кунашир.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1970.
- Иванов В. В.** О происхождении и классификации современных гидротерм.— «Геохимия», 1960, № 5.
- Иванов В. В.** Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма.— «Труды Лаб. вулканол.», 1961, вып. 19.
- Иванов В. В.** Гидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны. Автореф. докт. дисс. М., Изд-во МГУ, 1965.
- Иванов В. В., Невраев Г. С.** Классификация подземных минеральных вод. М., «Недра», 1964.
- Икэда.** Химическое изучение горячих источников Арима. VII — химический состав источников Тенманго-но-ю.— «Реферат. журн. хим.», № 2, реф. 4203, 1957.
- Кадик А. А.** Физические условия плавления на контакте с интрузивными порциями магм при естественной конвекции расплава.— «Геохимия», 1970а, № 4.
- Кадик А. А.** Физические условия отделения воды от магматических расплавов.— В кн.: Современные минералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970б.
- Кадик А. А., Ступаков Е. П.** Моделирование температурных полей околомагматических тел значительной региональной 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, т. 163, № 1.
- Комкова Л. А.** Гидрохимическая зональность фильтрующего потока на примере Налычевского месторождения термальных вод.— В кн.: Молодые гидротермальноизмененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.

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

Крайнов С. Р. Особенности геохимии цезия в подземных водах различных глубинных зон земной коры.— «Геохимия», 1970, № 8.

Крайнов С. Р., Волков Г. А., Королькова М. Х. Особенности распределения и формы миграции микроэлементов Zn, Cu, Hg, Li, Rb, Cs, As, Ge в углекислых водах Эльбрусского вулканического очага.— «Геохимия», 1966, № 2.

Крайнов С. Р., Капранов С. Д., Петрова Н. Г. К геохимии рубидия в подземных водах.— «Геохимия», 1967, № 2.

Крамбейн В. С., Гаррелс Р. М. Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от рН и окислительно-восстановительных потенциалов.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ, 1960.

Кушнарв И. П. Глубины образования эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1969.

Лебедев В. И. О некоторых факторах, определяющих миграцию щелочных и щелочноземельных элементов в зоне гипергенеза.— «Геохимия», 1957, № 6.

Лебедев Л. М., Никитина И. Б. Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 183, № 2.

Леонова Л. Л., Удальцова Н. И. U, Th, Li, Rb, Cs в вулканических породах Курильских островов и Камчатки.— «Геохимия», 1970, № 11.

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.

Манухин Ю. Ф., Воробьев В. И., Ворожейкина Л. А., Мальцева К. И., Федоренко С. И. Паратунская гидротермальная система на Камчатке.— В кн.: Вулканизм, гидротермы и рудообразование. Труды III Всес. вулканол. совещ., 1971.

Милановский Е. Е., Смирнова М. Н., Яковлева Т. В. К вопросу о вулканизме краевых прогибов.— «Вестник МГУ», 1968, № 4.

Миллер А. Д., Данилов В. Я. Солевые ореолы рассеяния редкометалльных пегматитов Кольского полуострова.— «Геохимия», 1957, № 6.

Морозов Н. П. К геохимии щелочных элементов в речном стоке.— «Геохимия», 1969а, № 6.

Морозов Н. П. Геохимия лития и рубидия в море. Автореф. канд. дисс. М., 1969б.

Набоко С. И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород.— «Труды Лаб. вулканол.», 1961, вып. 19.

Набоко С. И. Формирование современных гидротерм и метаморфизм растворов и пород.— В кн.: Вопросы вулканизма. М., Изд-во АН СССР, 1962.

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

Набоко С. И. Закономерности минералообразования в современных гидротермальных системах мира.— В кн.: Проблемы вулканизма. Петропавловск-Камчатский, Дальневосточное книжное издательство, 1964.

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.

Набоко С. И., Сильниченко В. Г. К вопросу о метаморфизме гидротермальных пород при их взаимодействии.— «Труды Лаб. вулканол.», 1960, вып. 18.

Нуриев А. Н., Шик Э. И., Абдилаев Р. С., Джабарова З. А. О распределении щелочных металлов в пластовых водах и осадочных породах нефтяных месторождений.— «Геохимия», 1970, № 7.

Овчинников А. М. Условия формирования месторождений углекислых вод.— В кн.: Вопросы формирования и распределения минеральных вод СССР. М., 1960.

Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.

Перельман А. И. Ряды миграции химических элементов в коре выветривания.— «Докл. АН СССР», 1955а, т. 103, № 4.

Перельман А. И. Очерки геохимии ландшафта. М., Географгиз, 1955б.

Петров В. С. Термальные источники хребта Тумрок (Восточная Камчатка) и минеральные отложения из них.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1970.

Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.

Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. Труды III Всес. вулканол. совещ., М., «Наука», 1971.

Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966.

Поляк Б. Г. Геотермические особенности области современного вулканизма (на примере Камчатки). М., «Наука», 1966.

Рябчиков И. Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М., «Наука», 1965.

Сливко Е. П., Петриченко О. И. Опыт моделирования поведения некоторых рассеянных элементов при галогенезе.— В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966.

Сливко Е. П., Петриченко О. И. Акцессорные литий, рубидий, цезий в соленосных отложениях Украины. Киев, «Наукова Думка», 1967.

Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.

Спицын В. И., Шостак В. И., Мееров М. А. Исследования летучести хлоридов щелочных элементов.— «Журн. общ. хим.», 1952, т. 22, вып. 3.

Ставров О. Д. Геология месторождений редких элементов, вып. 21. М., Гос. науч.-техн. изд-во по геологии и охране недр, 1963.

Тейлор Г. П. (младший). Изотопы кислорода в минералах гидротермальных месторождений.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.

Тумлин П. Ш., Кларк С. П. (младший). Температурные условия рудообразования.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных образований. М., «Мир», 1970.

Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горячими породами при повышенных температурах и давлениях.— «Геохимия», 1957, № 6.

Хитаров Н. И. О соотношениях между водой и магматическим расплавом.— «Геохимия», 1960, № 7.

Хитаров Н. И., Колонин Г. Р. О переводе редких щелочных элементов из альбитизированного микроклина в раствор в гидротермальных условиях.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б. Основные закономерности отделения воды от магматических расплавов гранитного состава.— «Геохимия», 1967, № 11.

Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Ренгартен Е. В., Арсеньева Р. В. Сравнительная характеристика воды в базальтовом и гранитном растворах.— «Геохимия», 1959, № 5.

Хитаров Н. И., Хундадзе А. Г., Сендеров Э. Э., Шibaева Н. П. Влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов.— «Геохимия», 1970, № 6.

Швец В. М., Селецкий Ю. Б. Органические вещества в термальных водах Камчатки.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 2.

Шубенин Н. Г., Карлова В. П., Кузьмин Е. Е., Протопопов В. Н., Смирнов А. К., Ситников Э. А., Иванов Е. И., Белякова Е. Е., Гирфанова О. М. Особенности формирования и гидрохимическая зональность подземных вод Красноярского края и Тувинской автономной республики.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Иркутск, 1969.

Эллис А. Дж. Геохимия гидротерм вулканических районов.— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965.

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

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.

Bolter E., Turekian K. K., Schutz D. F. The distribution of rubidium, cesium and barium in the oceans.— "Geochim. et cosmochim. acta", 1964, v. 28, № 9.

Craig H., Boato G., White D. E. The isotopic geochemistry of thermal waters.— "U. S. Nat. Res. Council. Nucl. Sci. Series, Rept.", v. 19, Nuclear processes in geological settings, 1956, p. 29—44.

Ellis A. J., Mahon W. A. J. Natural hydrothermal systems and experimental hot water rock interactions.— "Geochim. et cosmochim. acta", 1964, v. 28, № 8, p. 1, 1967, v. 31, p. 11.

Ellis A. J., Wilson S. H. The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system.— New Zeal., J. Geol. a. Geophys, 1960, v. 3, № 4.

Goldberg E. D. Marine geochemistry Chemical scavengers of the sea.— "J. Geol.", 1956, v. 62, 249—265.

Goranson R. W. The solubility of water in granitic magma.— "Amer. J. Sci.", 1931, v. 22, 481.

Friedman I., Sigurgeirsson Th., Gardarsson Ö. Geochim. et cosmochim. acta, 1963, v. 27, N 6.

Horne R. A. Marine chemistry. Wiley — Interscience, New-York — London — Sidney — Toronto, 1969.

Ikeda N. Chemical studies of the hot springs of Arima III—IV.— "J. Chem. Soc. Japan. Purl. Chem. Sec.", 1955, v. 76, p. 716—719—721. C. A., 1956, v. 50, N 19, p. 14, 152b.

Kharkar D. P., Turekian N. K., Bertine K. K. Stream supply of dissolved Ag, Mo, Sb, Se, Cr, Co, Rb, Cs.— "Geochim. et cosmochim. acta", 1968, v. 32, N 3.

Kimura K., Yokoyama Y., Ikeda N. Geochemical studies on the minor constituents in mineral springs of Japan.— Geol. et Geophys. Inter. Ass. Inst. Hydrol. Sci. Assamblea. Gen. de Rome, 1954, t. II.

Szadeczyk-Kardoss E. A genetical system of igneous rock. Int. Geol. Congress. Report. of the XXI session, Norden, Part XIII, 1960.

Turner C. W. O. Geothermal investigations at Wairakei. Ministry of Works — New Zealand Power Development. Progress Report in 31 at March, 1952, Wellington, New Zealand.

White D. E. Thermal water of volcanic origin.— "Bull. Geol. Soc. Amer.", 1957, v. 68.

White D. E. Metal contents of some geothermal fluids. Symposium Problems of Postmagmatic Ore Deposition. Prague, II, 1965a.

White D. E. Saline waters of sedimentary rocks. Reprinted from Fluid in subsurface environments. A symposium memoir. No. 4. The American Association of Petroleum Geologists, 1965b.

White D. E., Anderson E., Grubbs D. Geothermal brine well: mile—deep hole may tap orebearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism.— "Sci.", 1963, v. 139, N 3558.

White D. E., Grubbs D., Roberson C. E. Sulphur Bank, California, a major hot quick silver deposit in Petrologic studies. A vol. to honour A. F. Buddington, Geol. Soc. Amer., 1962, 397—428.

White D. E., Hem J. D., Waring G. A. Chemical composition of subsurface waters. Data of geochemistry, Chap. F. U. S. Geol. Survey Profess. Paper 440-F, 1963.

Wiotapu. Geothermal Field. New Zealand Department of Sci. a. Sci. Industrial Researches.— "Bull.", 1963, v. 155.

Yasumitsi Y. (Uzumasa). Chemical investigations of hot springs in Japan. Tsukiji Shokan. Tokyo, 1965. Review: Sci., 1966, v. 152, N 3722, p. 635—636 (By White).

Содержание

Введение	3
Первая часть	5
1. Редкие щелочи в термальных водах Камчатки	5
1.1. Геологоструктурная обстановка зон разгрузки, химический состав и редкие щелочные элементы глубинных термальных вод Камчатки	5
1.1.1. Паужетские источники	5
1.1.2. Озерновские источники	9
1.1.3. Курильские источники	9
1.1.4. Киреунские источники	9
1.1.5. Двухъярточные источники	10
1.1.6. Банные источники	10
1.1.7. Паратунские источники	12
1.1.8. Малкинские источники	14
1.1.9. Пущинские источники	15
1.1.10. Начикинские источники	16
1.1.11. Налычевский геотермальный район	17
1.1.12. Узон-Семячинский геотермальный район	21
1.1.13. Источники хребта Тумрок	25
1.2. Геохимия редких щелочных элементов в термальных водах зон разгрузки глубинных гидротерм	26
1.2.1. Поведение редких щелочных элементов в условиях контакта горячих вод и пород на глубине до километра	27
1.2.2. О распределении щелочных элементов между природным раствором и его паровой фазой	30
1.2.3. Редкие щелочные элементы в растворах грязевых котлов	31
1.2.4. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с температурой, значением рН и минерализацией	34
1.2.5. Зависимость содержаний редких щелочных элементов от хлора (мг·экв. %) и вынос щелочных элементов из пород	37
1.2.6. Подвижность щелочных элементов в термальных водах	39
1.2.7. Геохимическая история редких щелочных элементов в зонах разгрузки глубинных гидротерм	43
1.3. Геохимические закономерности поведения редких щелочных элементов, обусловленные глубинными процессами, и некоторые особенности глубинных процессов генерации термальных вод	46
1.3.1. Группы термальных вод	47

1.3.2. Общие геологические закономерности распределения редких щелочных элементов в термальных водах в пределах одного вулканического региона (на примере вод Камчатки)	50
1.3.3. Некоторые особенности глубинных процессов генерации вод	56
Вторая часть	61
2. Происхождение редких щелочных элементов термальных вод и генезис термальных вод вулканических областей	61
2.1. Процессы концентрации и рассеяния редких щелочных элементов в природе и их содержание в различных водах	61
2.1.1. Геохимические процессы концентрирования и рассеяния редких щелочных элементов	61
2.1.2. Некоторые особенности геохимии редких щелочных элементов гидротерм действующих вулканов	64
2.1.3. Поведение редких щелочных элементов при выветривании пород и их содержание в водах рек и морей	68
2.1.4. Редкие щелочные элементы в минеральных водах и рассолах	72
2.1.5. Сравнение особенностей распределения редких щелочных элементов в гидротермах и других природных образованиях	78
2.2. Генезис редких щелочных элементов и термальных вод вулканических областей	79
2.2.1. Происхождение редких щелочных элементов термальных вод	79
2.2.2. Происхождение вод I группы	83
2.2.3. Происхождение вод II группы	94
2.2.4. Происхождение вод III группы	95
2.2.5. Схема генезиса и глубинной эволюции термальных вод вулканических областей	97
Основные выводы	102
Литература	105

Галина Ивановна Арсанова

**РЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ
В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ**

Ответственный редактор
Софья Ивановна Набоко

Редактор **Н. Ф. Джигирис**
Художественный редактор **М. Ф. Глазырина**
Технический редактор **Ф. Ф. Орлова**
Художник **Н. А. Савельева**
Корректоры **А. А. Гуринович, К. И. Сергеева**

Сдано в набор 4 июля 1974 г. Подписано в печать 21 августа 1974 г. МН 00190
Формат 60×90^{1/16}. Бумага № 2. 7 печ. л.+1 вкл. 8 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз.
Заказ № 144. Цена 80 коп.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18
4-я типография издательства «Наука», 630077, Новосибирск, 77, Стаиславского, 25

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
19	11 сверху	I^-	J^-
20	2 сверху	$SO_4^{2-}HCO_3^-$	SO_4^{2-}, HCO_3^-
26	5 сверху	кремниевой	кремневой
40	13 сверху	с расстоянием	с рассеянием
40	16—19 снизу (колонка справа)	читать строкой ниже	
51	9 снизу	Иултайский	Иултский
51	10 снизу	Двухюрточные	Двухъюрточные
75	7, 8 снизу (первая ко- лонка спра- ва)	читать строкой ниже	
96	23 сверху	водах	вод
104	4 снизу (табл. I, обо- рот)	$M_{1,2} \frac{Cl55SO_442}{Na70NH_412Ca11}$	$M_{2,1} \frac{Cl55SO_442}{Na70NH_412Ca11}$

Г. И. Арсанова. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей.

Цена 80 коп.

1068