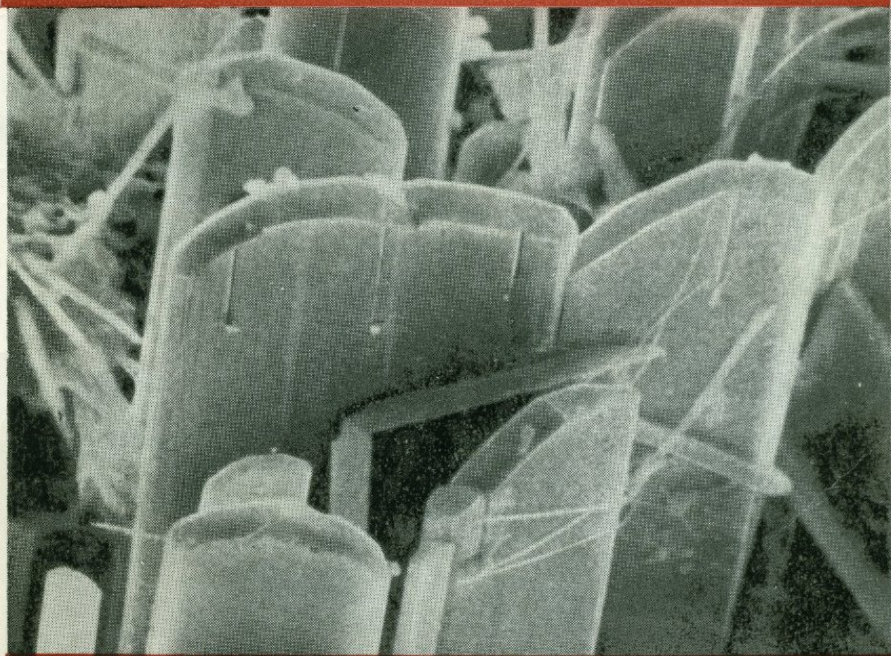


СОВРЕМЕННЫЕ ГИДРОТЕРМЫ И МИНЕРАЛО- ОБРАЗОВАНИЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

СОВРЕМЕННЫЕ
ГИДРОТЕРМЫ
И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1977



2255

Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977 г.

Сборник содержит оригинальные материалы, полученные в результате изучения металлоносных гидротерм Камчатки, Курильских островов, Челекена и процессов минералообразования, обусловленных этими гидротермами. Работа состоит из четырех частей. В первой части рассматриваются особенности состава и металлоносности гидротерм. Вторая посвящена всесторонней характеристике новообразованных рудных минералов вулканов Узон — Менделеева, а также физико-химическим условиям современного минералообразования. В третьей части освещаются физико-химические особенности и энергетические эффекты взаимодействия гидротерм с вулканогенными породами. В четвертой характеризуются особенности минералогии субсовременных и молодых рудопроявлений в районах активно действующих гидротермальных систем и активного вулканизма.

Ответственный редактор

Л. М. ЛЕБЕДЕВ

Сборник посвящен вопросам современного гидротермального минералообразования Камчатки, Курильских островов и Челекена. Он составлен по результатам исследований в этой области, полученным сотрудниками ИГЕМ АН СССР в содружестве с работниками территориальных организаций, за последние 5 лет.

Закономерности процессов минералообразования не могут решаться изолированно, вне связи с изучением самих минералообразующих растворов, без знания их физико-химических параметров, без информации о формах нахождения рудных компонентов в растворах. Поэтому в проводившихся исследованиях известное внимание отводилось изучению химизма гидротерм и исследованиям форм миграции отдельных элементов. Принципиально важными являлись экспериментальные физико-химические исследования металлоносных гидротерм кальдеры Узона, посвященные изучению форм нахождения мышьяка и условий образования современных сульфидов мышьяка, тем более что в настоящее время сложились противоречивые представления о формах переноса мышьяка в термальных растворах Узона и механизма отложения его сульфидов. Кроме того, в сборнике приводятся данные многолетних наблюдений по изменению уровней концентраций халькофильных элементов во времени для челекенских термальных рассолов и гидротерм вулкана Менделеева, анализируются связи этих изменений с проявлениями сейсмической активности в указанных районах. Для Челекенской системы намечается цикличность в изменении концентраций указанных элементов с периодом в 10,5—11 лет.

Большое внимание в сборнике уделяется характеристике современных минералов и руд. Следует отметить, что, несмотря на значительный объем публикаций, посвященных современным гидротермальным процессам, информация о новообразованных минеральных фазах крайне скудна. Это справедливо и в отношении Узонской гидротермальной системы, для которой в настоящем сборнике приводятся обстоятельные описания новообразованных рудных минералов. В известной степени это относится и к современным рудам вулкана Менделеева, в которых установлены новые, ранее неизвестные, генетические типы этих руд и охарактеризованы многие, в том числе и обнаруженные лишь в последние годы рудные минералы.

Известный интерес представляют молодые рудопроявления, локализованные в районах действующих гидротерм и активного вулканизма. Для ряда подобных рудопоявлений установлены прямые генетические связи с ныне действующими гидротермальными системами. Другие приурочены к районам недавно угасшей гидротермальной деятельности. Характерным примером первых являются рудопоявления оксихлоридов свинца и меди, широко развитые в пределах Челекенской антиклинальной структуры. Характерной особенностью этих рудопоявлений является приуроченность их к палеорусловым фациям, широко развитых на склонах антиклинали и отчетливо фиксирующих очаг разгрузки в ее осевой части. Интересны в этом плане медно-цинковые рудопоявления на о. Уруп (Курильские острова), приуроченные к трещинным зонам фильтрации современных хлоридно-натриевых гидротерм.

Примером рудопоявлений в областях недавно угасшей гидротермальной деятельности является молодое, четвертичного возраста мышьяково-полиметаллическое оруденение в районе р. Озерной на о. Шумшу (Курильские острова). Оно интересно в аспекте сравнительного изучения совместно с современными рудообразующими гидротермами Узонской системы. Но это программа на будущее. В сборнике приведена лишь предварительная информация о характере рудопоявлений и особенностях состава основных рудных минералов.

В известной мере в сборнике отражены некоторые стороны взаимодействия гидротерм с горными породами. Типизация процессов гидротермального изменения вулканических стекол, несомненно, имеет важное значение, поскольку большая часть активно действующих гидротермальных систем приурочена к вулканическим районам и проявляется в среде вулканогенных пород. Главная составляющая этих пород — вулканические стекла и в связи с этим познание закономерностей их гидротермальной переработки является основой для понимания современных метасоматических процессов как таковых.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ
ГИДРОТЕРМ АППАРАТОВ ВУЛКАНОВ

(на примере вулканов Менделеева и Головнина)

Особенности современного гидротермального минералообразования, связанного с деятельностью кислых и ультракислых гидротерм, проявляющихся в пределах аппаратов действующих вулканов Менделеева и Головнина (о. Кунашир), изучались авторами с 1968 г.

Следует отметить, что за последнее десятилетие значительно активизировалось изучение гидротерм огненного кольца, а термальные воды вулканов систематически изучались В. М. Дуничевым, К. К. Зеленовым, В. В. Ивановым, С. И. Набоко, Г. В. Полуниным, Р. И. Ткаченко, С. С. Сидоровым, Е. А. Басковым и другими исследователями. Тем не менее вопросы металлоносности и современного минералообразования, связанного с этими термами, должным образом не рассматривались. Исключение составляют некоторые работы С. И. Набоко (1961, 1963), в которых затрагивались отдельные вопросы минералообразования, обусловленного кислыми гидротермами вулканов Головнина, Менделеева и Эбеко.

Исключительный интерес представляют работы А. В. Зотова (1967, 1968_{1,2}, 1969), посвященные изучению физико-химических условий современного минералообразования в гидротермах о. Кунашир. Наконец, следует отметить работу Е. А. Баскова и С. Н. Сурикова (1975), в которой сделаны первые обобщения по металлоносности термальных вод Тихоокеанского кольца. Высоко оценивая указанную работу в целом, авторы считают необходимым отметить, что применение спектрального анализа сухих остатков вод как метода исследования их металлоносности вряд ли может быть положено в основу подобных исследований.

Систематическое изучение металлоносности кислых сульфатно-хлоридных гидротерм вулканов о. Кунашир проводилось авторами с 1970 г. Исследовались воды термальных источников вулкана Менделеева (Нижне-Менделеевских, Верхне- и Нижне-Докторских источников), а также вулкана Головнина. В последние годы (1973—

1974) в результате проводившегося бурения на склонах вулкана Менделеева авторам удалось получить некоторое количество проб сульфатно-хлоридных гидротерм, циркулирующих в трещинных зонах на глубинах от 45 до 150 м.

Полные химические анализы термальных вод вулканов Менделеева и Головинна выполнены И. Б. Никитиной. Определения К, Na и редких щелочей, а также Sr и Ba проводились в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР методом пламенной спектрофотометрии Г. Е. Каленчук. Отдельные определения металлов (Pb, Zn, Cu и Tl) выполнялись аналитиками Л. А. Бурмистровой, Г. В. Любимовой и Е. М. Нактинас.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КИСЛЫХ И УЛЬТРАКИСЛЫХ ВОД

Аналитическая химия минерализованных ультракислых вод довольно сложна и специфична. С особой ответственностью надо подходить к измерению рН, определению концентрации H^+ -иона, так как последний не только входит в сумму катионов, но на основании его концентрации, величины ионной силы и констант диссоциации серной кислоты первой и второй ступени рассчитываются концентрации $FeOH^{2+}$ и HSO_4^- -ионов, что не менее важно для анионно-катионного баланса.

Для вод с небольшим содержанием Fe^{3+} (1—5 мг/л) концентрация водного иона с несколько меньшей степенью точности может быть определена прямым титрованием 0,1 н. раствором щелочи по метилоранжу.

Применяемые нами методы и точность определения компонентов в кислых и ультракислых водах приведены в табл. 1.

Для измерения рН непосредственно у водопункта использовался потенциометр ППМ-03М1 в схему которого были внесены изменения, связанные с измерением рН при высоких температурах и соответственно с применением электродов марки ЭВЛ-1М3 (электрод сравнения) и ЭСЛ-11г-04/05 вместо комбинированного электрода. Прибор градуировался по буферным растворам при различных температурах. Градуировочные графики строились в координатах мВ — рН и проверялись 1—2 раза в неделю.

В стационарной лаборатории рН измерялся на рН-метре марки рН-340, максимальное расхождение между полевым и лабораторным замерами составляло 0,1 ед. рН.

Концентрация двух и трехвалентного железа также определялась у водопункта методом визуальной колориметрии в цилиндрах Генера: Fe^{2+} с α, α' -дипиридилем, Fe^{3+} — с роданидом калия.

Для кислых вод с высоким содержанием Cl^- -иона для определения последнего предпочтительным является аргентометрический метод с роданидом. Можно пользоваться и меркуриметрическим методом, но в этом случае при очень высоких содержаниях железа (1—1,5 г/л) переход окраски недостаточно четкий.

Методы и точность определения компонентов в ультракислых водах

Компонент	Содержание, мг/л	Метод определения	Абсолютная ошибка, мг/л
pH	0,2—2,5	Потенциометрический	0,02—0,05
Fe ²⁺	30—500	Колориметрический с α, α' -дипиридиллом	1—10
Fe ³⁺	0, п—20	Колориметрический с KCN	0,05—2
H ₂ S	0,5—200	Осаждение Cd(CH ₃ COO) ₂ , объемный нодометрический метод	0,5—10
Cl ⁻	10—2000	Объемный аргентометрический с роданидом	1—20
SO ₄ ²⁻	20—2000	Объемный с нитрохромазо, весовой	5—10
H ₂ PO ₄ ⁻	2—10	Фотоколориметрический по синему Р-Мо-комплексу	0,1—1
F ⁻	0,1—25	Фотоколориметрический с ализарин-комплексом	0,05—0,5
H ₃ BO ₃	0,5—150	Объемный и фотоколориметрический с кармином	5—10 0,1—0,5
H ₄ SiO ₄	100—600	Спектрофотометрический по синему Si-Мо-комплексу	5—15
Al	0, п—250	Спектрофотометрический с антразохромом	2—10
Fe _{общ}	5—600	Спектрофотометрический с α, α' -дипиридиллом	0,5—5
Ca	20—150	Трилонометрический	0,5—5
Mg	4—70		
Mn	0,5—40	Фотоколориметрический из сухого остатка	0,2—0,5
Zn	0,0 п—20	Колориметрический с дитизоном	0,001 (в пробе)
Pb	0,0 п—3	Колориметрический с дитизоном и KCN	0,0005 (в пробе)
Cu	0,0 п—3	Колориметрический с диэтилдитиокарбаматом свинца	0,0005 (в пробе)
As	0,05—10	Колориметрический с HgCl ₂ -бумагой и гипофосфитный	0,05—0,5
Sb	0,003—1	Фотоколориметрический с бриллиантовым зеленым	0,001—0,005 (в пробе)

Сульфат-ион чаще всего определялся весовым методом. Для меньшего влияния железа пробу воды необходимо разбавлять в 20—25 раз. Не менее точным, но более производительным является объемный метод определения сульфатов с нитрохромазо в качестве индикатора. Последний метод особенно удобен в полустационарных условиях. Кроме того, он дает возможность совмещать определение SO₄²⁻-иона и бора объемным методом после пропускания пробы воды через катионит.

Для определения фосфат-ионов использовался фотоколориметрический метод¹ по окраске синего фосфорно-молибденового ком-

¹ Этот метод применяется в ЦХЛ ИГЕМ для определения фосфора в силикатах.

плекса. Мешающее влияние кремния устранялось отгонкой с фтористо-водородной кислотой, а мышьяка — отгонкой с бромисто-водородной кислотой.

Определение фтора основано на окрашивании в фиолетовый цвет тройного комплексного соединения РЗЭ, иона фтора и ализаринкомплексона.

Для вод, содержащих в незначительных количествах алюминий, железо, медь, никель, цинк, свинец, применение этого метода не требует дополнительных аналитических операций. При определении фтора в кислых водах необходимо двукратное отделение указанных элементов — осаждение содой, а затем гидролитическое упаривание с углекислым аммонием. В некоторых случаях и для контроля приходится прибегать к отгонке фтора. Чувствительность метода 5 мкг F в пробе. Определение фтора с помощью селективных электродов, по-видимому, не пригодно для этих вод вследствие закомплексованности его с алюминием: 2—3 мг Al занимают содержание F на 60%.

От 50 до 150 мг/л (и выше) H_3BO_3 определялись объемным методом с предварительным отделением мешающих элементов осаждением или отделением на катионите. При содержании бора меньше 25 мг/л лучше применять колориметрический карминовый метод.

Определение H_4SiO_4 проводилось спектрофотометрически по синему Si-Mo-комплексу. Необходимым условием правильности определения является создание рН 1,5—2,0 при получении желтого Si-Mo-комплекса. В качестве восстановителя применялся раствор метола с сульфитом натрия. Учитывалось возможное наличие в природных водах полимерных форм кремнекислоты. Их разрушение проводилось сплавлением сухого остатка с содой. Чувствительность 0,2 мг/л H_4SiO_4 .

В основу определения алюминия положена методика, предложенная Р. Л. Телешовой для силикатных пород и минералов в которую были внесены изменения и дополнения, необходимые для анализа вод сложного химического состава. Чувствительность 5 мк Al в пробе.

Общее содержание железа определялось спектрофотометрически с α, α' -дипиридилем. В применяемом варианте указанный метод отличается высокой избирательностью, чувствительностью (0,02 мг/л), производительностью.

Для определения кальция и магния в ультракислых водах необходимо предварительное отделение всех мешающих определению с трилоном элементов путем осаждения их (иногда 2—3 кратным) с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Свинец и цинк определялись колориметрически дитизоновым методом. Мешающее влияние больших количеств железа устранялось путем экстракции дитизоном суммы металлов без добавления цианистого калия с последующей отмывкой экстракта слабым раствором KCN или путем многократной экстракции — реэкстракции с последующим применением цианистого калия. Чувствительность

метода 0,5 мкг Pb(Zn) в пробе, относительная ошибка определения $\pm 10\%$.

Для определения меди использовался колориметрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца с чувствительностью 0,2 мкг в пробе, относительная ошибка 10%.

При содержании мышьяка до 4 мг/л применялся колориметрический метод, основанный на образовании желто-коричневой окраски на сулемовой бумаге соединений $\text{As}(\text{HgI})_3$. Чувствительность метода 10 мкг/л, относительная ошибка не превышает 10%.

При более высоких содержаниях As использовался гипофосфитный метод.

Сурьма определялась экстракционно-фотометрическим методом, с бриллиантовым зеленым. При концентрировании сурьмы во избежание ее потери в виде SbCl_3 добавлялась HNO_3 , а во избежание потери в виде нерастворимой хлор-окиси добавлялся 1—2 г NaCl и упаривание производилось до влажных солей. Гексахлорстибанаты сурьмы экстрагировались толуолом из Zn. HCl-среды. Преимущество этого метода состоит в том, что бриллиантовый зеленый образует более устойчивое соединение и более чувствителен, чем остальные трифенилметановые красители.

Итак, трудность полного анализа ультракислых и кислых вод состоит в присутствии весьма широкого спектра элементов и в довольно значительных количествах и в их взаимном мешающем влиянии при анализе, что требует дополнительных операций по разделению элементов.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ГИДРОТЕРМ ВУЛКАНА МЕНДЕЛЕЕВА

Кислые сульфатно-хлоридные гидротермы вулкана Менделеева проявляются в виде многочисленных источников, а также вскрыты скважинами на глубинах 150 м и на северо-восточном склоне вулкана. Наиболее многодебитные источники приурочены к долинам ручьев Кислого и Докторского и представлены тремя группами: Нижне-Менделеевские (среднее течение ручья Кислого); Верхне-Докторские (в верховьях ручья Докторского) и Нижне-Докторские (в нижнем течении ручья Докторского). На рис. 1 иллюстрируется расположение указанных источников и скважин, вскрывающих кислые сульфатно-хлоридные гидротермы на глубине.

Группа Нижне-Менделеевских источников располагается в среднем течении ручья Кислого. Многочисленные рассредоточенные выходы кислых сульфатно-хлоридных вод наблюдаются на протяжении нескольких сот метров. Наиболее высокодебитными из них являются источники 2, 3 и 4¹.

¹ Нумерация источников наша: источник 2 в материалах Южно-Курильской ГПП фигурирует под номером VI.

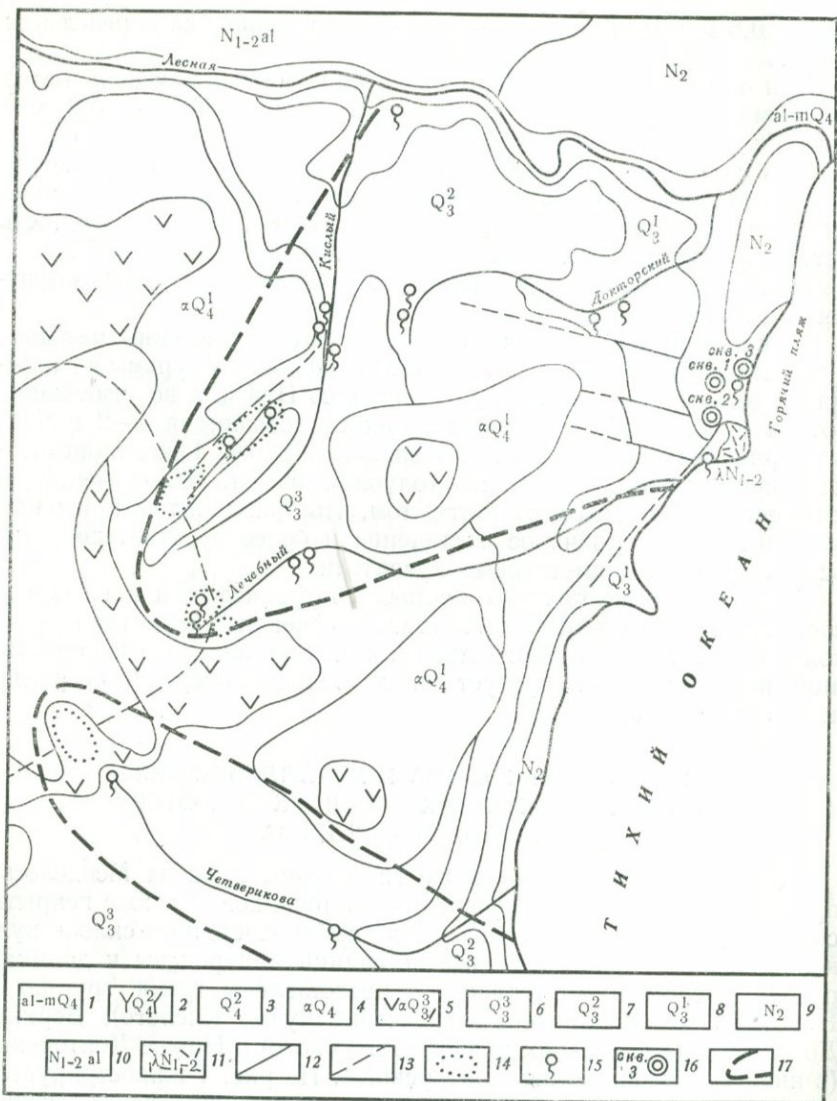


Рис. 1. Схема расположения источников и скважин в долинах ручьев Докторского и Кислого (вулкан Менделеева)

1 — аллювиальные и морские осадочные отложения; 2 — дациты экструзивного купола; 3 — пирокластические отложения; 4 — делювиально-пролювиальные отложения; 5 — андезиты, андезито-базальты верхней толщи; 6 — пирокласты верхней толщи; 7 — пирокласты средней толщи; 8 — пирокласты нижней толщи; 9 — глыбово-агломеративные туфы основного состава; 10 — алексинская свита (туфы кислого состава); 11 — липариты экструзивные; 12 — разрывные нарушения достоверные; 13 — то же, предполагаемые; 14 — сольфатарное поле; 15 — источники; 16 — скважины; 17 — контур сектора разгрузки термальных вод

Источник 2 имеет два истока. Один из них, наиболее мощный, расположен в небольшой нише в скальных обнажениях гидротермально-измененных вулканокластов в левом борту ручья Кислого. Термальная вода поступает из круглой жерловины, расположенной в нижней части ниши. Другой представлен круглым грифоном диаметром около 0,5 м, расположенном на выположенной части небольшой террасы, в 2 м восточнее ниши. Ручьи, вытекающие из них, сливаются в один, протекающий по кремнистой поверхности террасы в северном направлении на протяжении 15 м, а затем, разбиваясь на несколько русел, поворачивает на восток и падает в Кислый ручей. В русле этого ручья на протяжении около 10 м (от истоков ниже) отлагается сульфурит.

Следует отметить, что ранее в пределах террасы находилось значительное количество рассредоточенных выходов кислых сульфатно-хлоридных вод, заливавших практически всю ее поверхность. Из этих вод отлагались вначале ярозит, а затем ярозит с гелем кремнезема. Об этом свидетельствует наличие довольно мощного (от 18 до 30 см) кремнисто-ярозитового панциря на поверхности террасы. В разрезе нижние зоны этого панциря сложены относительно рыхлыми корами тонкозернистого ярозита, а верхние — очень плотным окремненным ярозитом. В настоящее время ярозит из вод этого источника не отлагается.

Сульфатно-хлоридные воды этого источника характеризуются высокой температурой (98° С) и низкими значениями рН, варьирующими от 1,5 до 1,7; величина $Eh = +400$ мВ. Химический состав вод этого источника приведен в табл. 2 (отбор в осенний период) и 3 (отбор в меженный период).

Источник 3 расположен также в левом борту ручья Кислого, в 200 м выше по течению. Он вытекает из трещины, находящейся в основании скальных обнажений алунитизированных вулканокластов и дает начало небольшому ручью. Последний протекает по неровной поверхности скальных пород, покрытых крупным галечником, в северо-северо-восточном направлении и впадает в Кислый ручей. Его протяженность около 22 м. В 1,5—2 м от истока в русле ручья отмечается несколько небольших действующих грифонов. Практически на всем протяжении ручья в его русле происходит отложения ярозита, покрывающего рыхлыми корочками попавшие в ручей гальку и многочисленные растительные остатки (веточки ольхи, листья бамбука и березы).

Особенности образования ярозита для описываемого, а также для Верхне- и Нижне-Докторских источников были детально исследованы А. В. Зотовым (1970).

Термальные воды этого источника также сульфатно-хлоридные; температура их значительно ниже вод источника 2 и не превышает 73—74° С. Значения рН колеблются от 2,0 до 2,5; величина $Eh = +430$ мВ (в истоке); +510 мВ (в 11 м от истока) и +522 мВ (в 20 м от истока). Химический состав вод этого источника приведен в табл. 2 (отбор в осенний период) и 3 (отбор в меженный период).

Химический состав кислых сульфатно-хлоридных гидротерм
Нижне-Менделеевских источников (отобрачо 22.IX.1972)

Компонент	Источник 2, в левом борту ручья Кислый ($t=98^{\circ}\text{C}$; pH 1,70; Eh = +400 мв)		Источник 3, в левом борту ручья Кислый ($t=73,5^{\circ}\text{C}$; pH 2,06; Eh = 430 мв)		Источник 4, в левом борту ручья Кислый ($t=84,5^{\circ}\text{C}$; pH 1,86; Eh = 410 мв)	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
H+	24,10	23,86	10,90	10,79	16,30	16,10
Li+	0,80	0,11	0,52	0,07	0,72	0,10
Rb+	0,31	—	0,23	—	0,27	—
Cs+	0,12	—	0,11	—	0,10	—
K+	59,38	1,52	57,75	1,48	66,40	1,70
Na+	514,00	22,35	363,20	16,66	480,00	20,87
Ca ²⁺	137,83	6,88	83,57	4,17	98,20	4,90
Mg ²⁺	57,07	4,69	39,34	3,24	48,19	3,96
Mn ²⁺	11,62	0,42	7,82	0,28	9,52	0,35
Fe ²⁺	95,00	3,40	60,00	2,15	63,00	2,26
Fe ³⁺	0,70	0,04	1,80	0,10	1,50	0,08
Al ³⁺	29,63	3,30	18,52	2,06	21,69	2,41
Zn	3,20	0,10	2,25	0,08	3,50	0,10
Pb	0,36	—	0,26	—	0,32	—
Cu	0,03	—	0,01	—	0,02	—
As	3,00	—	1,00	—	3,50	—
Sb	0,019	—	0,013	—	0,014	—
Tl	Следы	—	0,005	—	Не опр.	—
Сумма катионов	937,219	66,67	667,298	41,08	813,230	52,83
Cl ⁻	1467,60	41,39	977,26	27,56	1251,58	35,29
F ⁻	2,70	0,14	1,82	0,096	2,40	0,126
HSO ₄ ⁻	669,30	6,90	266,00	2,74	375,39	3,87
SO ₄ ²⁻	807,36	16,82	489,60	10,18	546,24	11,38
H ₂ PO ₄ ⁻	4,64	0,05	3,28	0,03	5,73	0,06
Сумма анионов	2951,60	65,30	1737,96	40,61	2181,34	50,73
H ₃ BO ₃	128,63	—	73,60	—	91,50	—
H ₄ SiO ₄	385,31	—	268,99	—	273,35	—
Общая минерализация	4402,759	—	2747,843	—	3359,420	—

Источник 4 р. сложен в 20 м выше по течению ручья Кислый, на его правом берегу. Представлен группой грифонов, расположенных в галечнике у самого уреза воды ручья Кислый. Во время даже незначительных паводков все грифоны источника 4 оказываются ниже уровня воды ручья Кислый. В сухие периоды в грифонах отмечаются небольшие скопления сульфурита. Температура сульфатно-хлоридных вод этого источника 84—85°С; pH 1,86; величина Eh = +410 мВ. Химический состав вод этого источника

Химический состав сульфатно-хлоридных гидротерм вулкана Менделеева
(март 1974 г.)

Компонент	Источник 2 в левом борту ручья Кислый ($t=95^{\circ}\text{C}$; pH 1,74; $\rho=0,098$)		Источник 3 в левом борту ручья Кислый ($t=60^{\circ}\text{C}$; pH 1,98; $\rho=0,07$)		Источник 4 в правом борту ручья Кислый ($t=84^{\circ}\text{C}$; pH 1,81; $\rho=0,096$)	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
H ⁺	21,92	21,75	12,45	12,35	18,70	18,55
Li ⁺	0,56	0,08	0,58	0,08	0,73	0,11
Rb ⁺	0,23	—	0,19	—	0,31	—
Cs ⁺	0,09	—	0,09	—	0,11	—
K ⁺	63,16	1,62	71,57	1,84	97,37	2,50
Na ⁺	580,00	25,22	540,00	23,48	725,00	31,52
Ca ²⁺	129,14	6,44	104,97	5,07	129,14	6,44
Mg ²⁺	58,16	4,78	49,37	4,06	58,16	4,78
Mn ²⁺	12,78	0,46	10,84	0,39	14,25	0,52
Fe ²⁺	104,0	3,72	70,92	2,54	184,0	3,01
Fe ³⁺	He опр.	—	He опр.	—	He опр.	—
Al ³⁺	33,80	3,76	29,60	3,33	26,40	2,94
Zn	1,20	0,04	1,20	0,04	2,00	0,06
Pb	0,300	—	1,2	0,01	0,750	0,007
Cu	0,004	—	1,004	—	0,004	—
Сумма катионов	1005,34	67,87	892,99	53,19	1156,92	70,43
Cl ⁻	1488,90	42,00	1254,93	35,40	1708,69	48,20
F ⁻	12,24	0,65	10,48	0,55	12,40	0,65
HSO ₄ ⁻	617,89	6,37	305,55	3,15	469,48	4,84
SO ₄ ²⁻	905,28	18,86	682,56	14,22	787,20	16,40
Сумма анионов	3024,31	67,88	2253,52	53,32	2977,77	70,09
H ₃ BO ₃	105,30	—	89,16	—	125,10	—
H ₄ SiO ₄	440,00	—	332,00	—	360,00	—
H ₃ AsO ₃	3,40	—	0,85	—	5,10	—
H ₃ SbO ₃	0,023	—	0,034	—	0,041	—
Общая минерализация	4578,37	—	3568,56	—	4624,93	—

(проба отобрана из грифона с максимальным дебитом осенью и в межлетний период) приведен в табл. 2 и 3.

Группа Верхне-Докторских источников расположена в верхнем течении ручья Докторского. Большая часть источников приурочена к левому борту долины этого ручья, в 25—27 м юго-восточнее малого водопада. Примерами источников этой группы служат источники Колодец и Трещинный.

Источник Колодец представляет собой довольно глубокую провальную воронку в опализированных и алунизированных андезитовых туфоагломератах. Глубина ее около 3 м, диаметр на поверх-

ности 1,4 м. На глубине она резко расширяется, достигая 2,5 м в диаметре. У дна воронки в южной ее стенке глубокая (до 1,5 м) ниша. В ней располагается грифон, к которому приурочен исток этого источника. Термальные воды из грифона разгружаются в зону дробления пород, проходящую через дно воронки. На дне грифона отмечаются отложения геля кремнезема. Воды этого источника сульфатно-хлоридные. Их температура варьирует от 82 до 85° С, рН 1,80, величина Eh = +510 мВ. Химический состав вод этого источника приведен в табл. 4 (осенний отбор).

Источник Трещинный расположен в 20 м восточнее источника Колодец. Он вытекает из зияющей трещины в опализированных туфоагломератах андезита, образующих скальные обнажения в левом борту ручья Докторского. Источник дает начало очень короткому (около 3 м) ручейку. Каких-либо отложений в русле этого ручья не отмечается. Следует, однако, отметить, что в участке выхода источника в опализированных андезитовых туфоагломератах наблюдается сеть тонких трещинок на стенке которых нарастают мельчайшие кристаллики ярозита. По-видимому, в прошлом в этой зоне происходило обильное высачивание сульфатно-хлоридных гидротерм с кристаллизацией ярозита. Температура вод этого источника 60° С, рН 1,90, величина Eh = +530 мВ. Данные о химическом составе этих гидротерм приведены в табл. 4.

Источник Ярозитовый расположен в небольшой котловине, приуроченной к левому борту ручья Докторского, приблизительно в 25—30 м юго-западнее источника Колодец. Диаметр котловины около 50 м, дно ее выположено и представляет собой очень ровную площадку, склоны круты со скальными выходами опализированных и алунитизированных андезитовых туфоагломератов. В западной части, на склоне в 0,5 м выше его основания, наблюдается небольшой грифон, из которого вода вытекает вначале в виде небольшого (1,3 м протяженностью) ручейка, а затем широко растекается, покрывая тонким слоем выположенное дно котловины. В 1965 г. в северной части котловины действовал также небольшой источник (Зотов, 1970). С разгрузкой вод этого источника связаны скопления рыхлого землистого ярозита, ровным выдержанным слоем (до 10 см) покрывающем дно котловины. Из вод действующего в настоящее время источника также в незначительной степени отлагается ярозит, но в гораздо больших количествах осаждается гель кремнезема. Условия образования ярозита и его агрегаты были детально изучены А. В. Зотовым (1970).

Температура вод Ярозитового источника 45° С, рН 2,10, величина Eh = +670. Данные о химическом составе этих вод приведены в табл. 4 (осенний отбор).

Приведенные данные показывают, что воды источников вулкана Менделеева кислые и ультракислые (рН от 1,5 до 2,5) сульфатно-хлоридные, температура которых варьирует от 45 до 95° С. Минерализация их колеблется от 2 до 5 г/л. Характерно повышенное содержание кремнекислоты. Преобладающими катионами являются

Химический состав кислых сульфатно-хлоридных гидротерм
Верхне-Докторских источников

Компонент	Источник Колодец ($t=82^{\circ}\text{C}$; pH 1,80; Eh = +510). Отоб- рано 20.X 1972		Источник Трещин- ный ($t=60^{\circ}\text{C}$; pH 1,90; Eh = +530). Отобрано 20.X 1972		Источник Трещин- ный ($t=59^{\circ}$; pH 1,80; $\mu=105$. Отоб- рано 1974		Источник Ярозито- вый ($t=45^{\circ}\text{C}$; pH 2,10; Eh = +670). Отобрано 10.X 1972	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
H ⁺	19,10	18,91	14,90	14,75	19,50	19,34	9,14	9,06
Li ⁺	1,00	0,14	0,69	0,10	0,67	0,10	0,30	0,04
Rb ⁺	0,36	—	0,27	—	0,28	—	0,15	—
Cs ⁺	0,10	—	0,11	—	0,12	—	0,08	—
K ⁺	67,60	1,73	50,80	1,30	84,21	2,16	27,20	0,70
Na ⁺	623,80	27,34	455,60	19,80	708,33	30,80	259,40	11,28
Ca ²⁺	127,45	6,36	102,40	5,11	142,91	7,13	62,70	3,13
Mg ²⁺	65,96	5,42	60,73	4,17	64,78	5,33	26,58	2,19
Mn ²⁺	12,58	0,46	9,52	0,35	He опр.	—	5,03	0,18
Fe ²⁺	89,00	3,19	62,50	2,24	103,0	3,69	15,75	0,55
Fe ³⁺	0,93	0,05	7,50	0,40	—	—	0,50	0,02
Al ³⁺	28,57	3,18	24,87	2,77	30,60	3,42	11,64	1,29
Zn	3,60	0,10	3,20	0,10	2,0	0,06	3,00	0,10
Pb	0,20	—	0,16	—	1,0	0,01	0,15	—
Cu	0,008	—	0,002	—	0,004	—	He обн.	—
As	3,50	—	2,50	—	2,55	—	1,3	—
Sb	0,019	—	0,014	—	0,034	—	0,007	—
Tl	0,011	—	He опр.	—	—	—	He опр.	—
Сумма катионов	1048,777	66,88	785,766	51,09	1172,12	72,57	422,927	28,54
Cl ⁻	1580,76	44,58	1128,14	31,81	1729,96	48,80	661,79	18,66
F ⁻	2,90	0,15	2,20	0,12	11,52	0,61	1,32	0,07
HSO ₄ ⁻	483,06	4,98	352,11	3,63	513,13	5,29	211,46	2,18
SO ₄ ²⁻	761,28	15,86	645,12	13,44	840,00	17,50	342,72	7,14
H ₂ PO ₄ ⁻	4,64	0,05	3,28	0,03	He опр.	—	2,18	0,02
Сумма анионов	2832,64	65,62	2130,85	49,03	3094,61	72,20	1219,47	28,07
H ₃ BO ₃	107,43	—	84,87	—	125,10	—	53,05	—
H ₄ SiO ₄	341,69	—	290,80	—	400,0	—	194,84	—
Общая минерализация	4330,637	—	3292,286	—	4794,41	—	1890,287	—

H⁺, Na⁺, а также Fe²⁺ и Al³⁺. Для этих вод характерен весьма широкий спектр микрокомпонентов — в значительных количествах отмечаются F, B, P, As и Zn, в повышенных — Pb и Sb и в небольших — Cu и Cd.

Особенности металлоносности кислых и сульфатно-хлоридных гидротерм в глубинных условиях были изучены в результате бур-

ния, проведенного на северо-восточном склоне вулкана, в районах Нижне-Менделеевских и Верхне-Докторских источников (скв. 30—33). Скважинами вскрыты пирокластические породы различной размерности — от плотных туфобрекчий и туфоконгломератов до слабо уплотненных псевдопсаммитовых туфов. Лавы базальтов имеют подчиненное значение. Под действием гидротермальных растворов породы интенсивно переработаны и превращены в аргиллиты (в верхней зоне до глубин 90—110 м), а также в опалитовые и опал-алунитовые породы (от 100—110 м до 250 м). Ниже по разрезу породы окремнены и пропилитизированы.

С глубин от 80 до 140 м всеми скважинами на поверхность выводятся перегретые воды с теплосодержанием 140—150 ккал/кг; расходы изменяются от 3 до 15 кг/с.

Вскоре после пробуривания скважины перестали изливаться и уровень понизился на 10—12 м. В октябре 1973 г. было проведено глубинное опробование двух скважин — 30 и 32. Опробование проводилось при помощи глубинного пробоотборника Приз-П. Для скв. 30 были получены две пробы с глубин 45 и 75 м; для скв. 32 также две пробы с глубин 90—130 м. Химический состав гидротерм, отобранных на указанных глубинах, приведен в табл. 5. Для скв. 30 глубинное опробование было проведено также в марте 1974 г. Были отобраны три пробы с глубин 45, 60 и 75 м. Результаты химического анализа этих проб приведены в табл. 6.

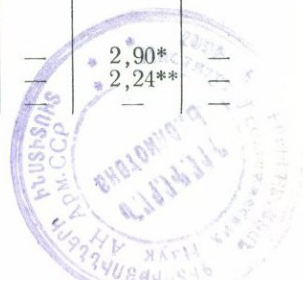
Приведенные аналитические данные показывают, что это высокотемпературные (от 85 до 130°С) сульфатно-хлоридные, кислые (рН от 1,70 до 2,80) воды. Однако в скв. 31 и 32 встречены трещинные зоны, к которым приурочены и менее кислые воды с рН 4,82—5,48. Среди анионов преобладает хлор, несколько меньше содержание сульфат-иона. Очень высокое содержание закисного железа — от 500 до 725 мг/л и довольно низкое — окисного (1,5—4,4 мг/л). Характерны повышенные концентрации тяжелых металлов, из которых преобладающим является цинк. Его содержание в водах большинства глубинных проб колеблется от 3,5 до 8 мг/л. Содержание меди в большинстве проб варьирует от 0,1 до 0,6 мг/л. Максимальное содержание Си, равное 2 мг/л, отмечено в скв. 30 (на глубинах 45 и 70 м) в августе 1973 г.¹ Концентрации свинца в сульфатно-хлоридных гидротермах на различных глубинах колеблются от 0,15 до 0,75 мг/л. В определенные периоды отмечалось содержание Рb в количествах более 1 мг/л. Мышьяк, как и цинк, весьма распространен в исследуемых водах. Его содержание в глубинных пробах варьирует от 0,5 до 10 мг/л. Содержание сурьмы колеблется от 0,04 до 0,075 мг/л. Максимальное содержание Sb, равное 0,26 мг/л, было установлено в скв. 30, в пробах, отобранных на глубине 75 м. Содержание таллия варьирует от 0,005 до 0,010 мг/л. Максимальные количества его, равные 0,014 мг/л, были обнаружены в скв. 30 в пробах, отобранных на глубине 45 м.

¹ См. статью Л. М. Лебедева, И. А. Пляшкун и И. Б. Никитиной в данном сборнике.

Химический анализ глубинных вод. Материалы Л. М. Лебедева,
И. Б. Никитиной (10 октября 1973 г.)

Компонент	Скв. 30-а, участок Нижне-Менделеевский ($t=108^{\circ}\text{C}$; $\mu=0,151$; глубина 45 м)		Скв. 30-а, участок Нижне-Менделеевский ($t=128^{\circ}\text{C}$; $\mu=0,152$; глубина 75 м)		Скв. 32, участок Верхне-Докторский ($t=128^{\circ}\text{C}$; $\mu=0,134$; глубина 90 м)		Скв. 32, участок Верхне-Докторский ($t=0,129^{\circ}\text{C}$; $\mu=0,144$; глубина 130 м)	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
H ⁺	12,50	12,40	11,17	11,08	10,48	10,40	7,20	7,14
Na ⁺	894,74	38,90	947,37	41,19	821,05	35,70	884,21	38,44
K ⁺	105,00	2,69	105,00	2,69	80,00	2,05	87,50	2,24
Ca ²⁺	193,99	9,68	198,20	9,89	206,81	10,32	208,54	10,40
Mg ²⁺	75,26	6,23	78,43	6,45	78,43	6,45	99,35	8,17
Al ³⁺	32,80	3,65	33,65	3,74	25,61	2,85	27,51	3,06
Mn ²⁺	22,43	0,82	23,23	0,85	21,99	0,80	25,79	0,94
Fe ²⁺	572*	20,48	740*	26,48	560*	20,05	505*	18,08
	725,27**	25,97	712,06	25,50	612,28	21,93	701,13	25,11
Fe ³⁺	4,4	0,24	2,37	0,13	4,15	0,22	1,50	0,08
Zn ²⁺	3,30	0,10	5,00	0,15	3,20	0,10	3,00	0,09
Pb ²⁺	1,20	0,01	0,75	0,007	0,80	0,008	0,25	0,002
Cu ²⁺	0,20	0,006	—	—	3,00	0,09	0,20	0,006
Tl	0,0125	—	0,005	—	0,005	—	0,0075	—
Сумма катионов	2071,09	100,78	2111,48	101,62	1875,58	91,66	2051,41	96,16
Cl ⁻	2247,15	63,30	2254,25	63,50	2083,85	58,70	2162,70	60,92
F ⁻	4,80	0,25	4,88	0,26	5,30	0,28	4,90	0,26
HSO ₄ ⁻	645,05	6,65	606,25	6,25	492,76	5,08	399,64	4,12
SO ₄ ²⁻	1460,16	30,42	1533,12	31,94	1334,40	27,80	1562,88	32,56
Сумма анионов	4357,16	100,42	4398,50	101,70	3916,31	91,86	4129,71	97,56
H ₃ BO ₃	216,92	—	215,59	—	266,16	—	206,27	—
H ₄ SiO ₄	520,20	—	500,00	—	488,00	—	544,00	—
H ₃ AsO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₃ SbO ₃	0,11	—	0,38	—	0,06	—	0,06	—
Общая минерализация	7165,48	—	7225,65	—	6546,11	—	6331,45	—
pH	1,85*	—	1,85*	—	1,70*	—	2,90*	—
	2,03**	—	2,00	—	2,08**	—	2,24**	—
	2,00	—	2,05	—	2,24	—	—	—

* Полевые данные,
** лабораторные.



Химический состав вод скв. 30-а участка Нижне-Менделеевский
(о. Кунашир, март 1974 г.)

Компонент	Глубина 45 м ($t=123^{\circ}\text{C}$; pH 2,05; $\rho=0,151$)		Глубина 60 м ($t=127^{\circ}\text{C}$; pH 1,86; $\rho=0,148$)		Глубина 75 м ($t=129^{\circ}\text{C}$; pH 1,92; $\rho=0,150$)	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
H ⁺	11,1	10,99	17,15	17,00	14,92	14,75
Li ⁺	0,8	0,12	0,84	0,12	0,84	0,12
Rb ⁺	0,35	—	0,42	—	0,33	—
Cs ⁺	0,14	—	0,14	—	0,12	—
K ⁺	97,37	2,50	100,00	2,56	100,00	2,56
Na ⁺	890	38,70	900,00	39,13	890,00	38,70
Ca ²⁺	211,78	10,57	196,29	9,80	185,95	9,28
Mg ²⁺	82,54	6,79	83,62	6,88	87,77	7,22
Mn ²⁺	23,24	0,84	21,08	0,77	21,98	0,80
Ba ²⁺	0,25	0,004	0,32	0,005	0,29	0,003
Sr ²⁺	0,34	0,008	0,31	0,007	0,31	0,007
Fe ²⁺	710,84	25,46	528,25	18,92	625,00	22,38
Fe ³⁺	He опр.	—	He опр.	—	He опр.	—
Al ³⁺	36,8	4,10	34,91	3,89	31,40	3,50
Zn	4,6	0,14	4,60	0,14	4,60	0,14
Pb	1	0,01	0,60	—	0,80	0,008
Cu	1	—	0,30	—	0,75	—
Tl	0,014	—	0,010	—	0,005	—
Сумма катионов	2072,07	100,22	1888,84	99,22	1994,96	99,46
Cl ⁻	2219,17	62,60	2233,35	63,00	2226,26	62,80
F ⁻	6,20	0,33	6,20	0,33	6,08	0,32
HSO ₄ ⁻	596,55	6,15	796,37	8,21	721,68	7,44
SO ₄ ⁻	1516,80	31,60	1315,20	27,40	1404,48	29,26
Сумма анионов	4338,72	100,68	4351,12	98,94	4358,50	99,82
H ₃ BO ₃	154,37	—	177,0	—	145,06	—
H ₄ SiO ₄	548,00	—	540,00	—	538,00	—
H ₃ AsO ₃	4,25	—	8,50	—	51,00	—
H ₃ SbO ₃	0,114	—	0,071	—	0,156	—
Общая минерализация	7118,08	—	6965,42	—	7057,68	—

Таким образом, кислые сульфатно-хлоридные гидротермальные растворы, отобранные в интервале глубин 45—130 м, характеризуются более высокой (в 1,5—2 раза) минерализацией, чем аналогичные воды источников, исключительно высоким содержанием железа и значительными концентрациями цинка, меди, свинца и мышьяка, а также повышенными — сурьмы и таллия. Концентрации халько-

фильных металлов в водах, отобранных в зонах глубинной циркуляции, как правило, превышают концентрации в источниках, особенно меди и в меньшей степени мышьяка. Это обуславливает выделение этих элементов из растворов в интервале глубин 50—200 м с образованием сульфидов и сульфосолей меди.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ ГИДРОТЕРМ ВУЛКАНА ГОЛОВНИНА

Во время исследований, проводившихся в 1970—1973 гг. в кальдере вулкана Головнина, было изучено более 15 термальных источников и обнаружены современные мышьяковые рудопоявления.

Кальдера-вулкан Головнина расположен в южной части о. Кунашир. Его высота — 547 м. По данным Е. К. Мархинина даты извержения этого вулкана неизвестны, но предполагается, что последнее произошло менее 100 лет назад. С этим извержением связано выжимание экструзивных куполов андезито-дацитового состава. В пределах кальдеры проявляется интенсивная сольфатарная деятельность.

Кальдера Головнина окружена сильно эродированным гребнем соммы, расчлененным на ряд возвышенностей, высота которых варьирует в среднем от 250 до 300 м. Ее диаметр немного менее 4 км. Сомма вулкана сложена главным образом пирокластическими породами андезитового, андезито-дацитового и дацитового составов. Склоны соммы характеризуются небольшими величинами углов наклона (10—12°); внутренние же стенки кальдеры достаточно круты — 30—35°.

Северная часть кальдеры занята большим озером (оз. Горячее), а в южной ее части (южнее Восточного центрального купола) расположено кратерное озеро (оз. Кипящее). На береговых террасах оз. Кипящего практически по всему его периметру наблюдается большое количество термальных источников и грязевых котлов (рис. 2).

В участках проявления активной сольфатарной деятельности воды термальных источников характеризуются низкими значениями рН (табл. 7,8; источники 1, 3, 5, 6, 7 и грифон 1); разгружающиеся за пределами этих участков термальные воды, как правило, нейтральные или слабощелочные (табл. 9, источники 4, 8, 9, грифон Постройка). По анионному составу оба типа вод хлоридно-сульфатные, с резким преобладанием сульфат-иона над хлором (табл. 7, 8 и 9).

Кислые сульфатно-хлоридные гидротермы вулкана Головнина, так же, как аналогичные термы вулкана Менделеева, содержат значительные количества железа (до 73,5 мг/л) и алюминия (до 249,7 мг/л). Концентрации халькофильных элементов в них на порядок ниже, при максимальных содержаниях: Zn — 0,90 мг/л; Pb — 0,1 мг/л; As — 0,71 мг/л; содержания сурьмы и меди, определяющиеся соответственно сотыми и тысячными долями миллиграмма

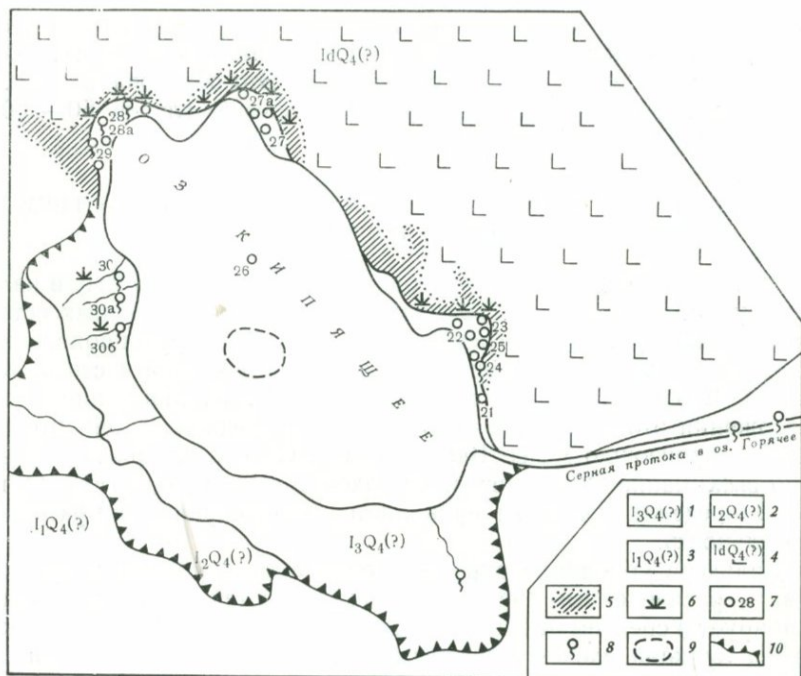


Рис. 2. Схема расположения источников в районе оз. Кипящего (вулкан Головинна)

Кратерно-озерные отложения: 1 — поймы и террасы высотой 0,5—1 м; 2 — террасы высотой 2—3 м; 3 — террасы высотой 8—10 м; 4 — андезиодациты экструзивного купола; 5 — опализированные породы; 6 — выход сольфатарных газов; 7 — кислые источники и грязевые котлы, номер пробы; 8 — нейтральные и слабощелочные источники, номер пробы; 9 — участок подводных сольфатар; 10 — уступ террасы

в литре, сопоставимы с концентрациями этих элементов в термах вулкана Менделеева.

На различных глубинах от поверхности, в зонах сопряженной разгрузки слабощелочных сероводородсодержащих и кислых сульфатно-хлоридных гидротерм, содержащих повышенные количества мышьяка, происходит образование сульфидов последнего. Расшурфовкой (до 1,5 м) в сольфатарных участках устанавливается, что некоторое количество сульфидов мышьяка отлагается в виде пленочных выделений на стенках многочисленных трещинок в опалунитовых породах. Другая их часть в виде тончайшей взвеси выносятся на поверхность.

Оранжево-красный сульфид мышьяка в значительных количествах был обнаружен в опализированных породах на северном берегу оз. Кипящего, в зоне обильных выходов сольфатарных газов. Он заполняет волосные трещинки в опалитах и постоянно фиксируется на глубинах 0,4—0,5 м. Выше, в приповерхностной зоне, эти

Химический состав хлоридно-сульфатных гидротерм вулкана Головинна

Компонент	Источник 1, проба 21; Кипящее озеро, восточный склон ($t=94,5^{\circ}$; pH 1,96; $\mu=0,078$)		Источник 3, проба 23; Кипящее озеро, восточный склон ($t=88^{\circ}$; pH 2,35; $\mu=0,057$)		Источник 5, проба 25; Кипящее озеро, восточный склон ($t=86^{\circ}$; pH 1,67; $\mu=0,151$)	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
H ⁺	13,10	13,00	5,20	5,16	26,60	26,39
Li ⁺	0,05	0,01	0,05	0,01	0,04	—
Rb ⁺	0,05	—	0,06	—	0,06	—
Cs ⁺	0,07	—	0,07	—	0,11	—
K ⁺	18,30	0,47	7,65	0,20	28,00	0,72
Na ⁺	158,80	6,90	103,00	4,47	117,50	5,11
Ca ²⁺	146,29	7,30	163,32	8,15	148,50	7,41
Mg ²⁺	21,56	1,77	41,85	3,44	13,96	1,15
Mn ²⁺	1,38	0,05	2,52	0,09	1,28	0,05
Fe ³⁺	0,00	—	He опр.	—	0,00	—
Fe ²⁺	12,76	0,46	24,75	0,89	73,50	2,63
Al ³⁺	79,36	8,82	63,70	7,10	249,74	27,73
Zn	0,22	—	0,46	—	0,75	—
Cu	≤0,002	—	<0,002	—	0,005	—
Сумма катионов	451,94	38,78	412,65	29,51	660,04	71,19
Cl ⁻	51,43	1,45	34,40	0,97	34,29	0,97
F ⁻	0,30	0,02	0,30	0,02	0,10	0,02
H ₂ PO ₄ ⁻	2,73	0,03	4,64	0,05	5,12	0,05
HSO ₄	679,00	7,00	220,19	2,27	1968,13	20,29
SO ₄ ²⁻	1447,68	30,16	1242,24	25,88	2318,40	48,30
Сумма анионов	2181,14	38,66	1501,77	29,19	4326,04	69,63
H ₃ BO ₃	7,71	—	11,88	—	4,43	—
H ₄ SiO ₄	500,30	—	640,00	—	500,30	—
H ₃ AsO ₃	0,18	—	0,71	—	0,09	—
H ₃ SbO ₃	0,009	—	0,03	—	0,014	—
Общая минерализация	3141,27	—	2567,04	—	5490,91	—

трещинки выполнены оранжево-желтым сульфидом (по-видимому, смесью реальгара и аурипигмента).

Химический анализ валовой пробы пленочных выделений оранжево-красного сульфида мышьяка, выполненный в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР аналитиком И. Б. Никитиной, показал, что основную массу вещества составляет сульфид мышьяка со стехиометрией реальгара, с небольшой примесью суль-

Химический состав сульфатно-хлоридных и хлоридно-сульфатных гидротерм
вулкана Головинна (октябрь 1972 г.)

Компонент	Кипящее озеро (середины), проба 26 ($t=45^{\circ}$; рН 2,30; $\mu=0,031$)		Источник 6, про- ба 27; Кипящее озеро, северный склон ($t=93^{\circ}$; рН 1,95; $\mu=0,059$)		Источник 7, про- ба 28; Кипящее озеро, северо-за- падный склон ($t=95^{\circ}$; рН 3,10; $\mu=0,013$)		Грифон 1, проба 31; Горячее озеро ($t=85^{\circ}$; рН 1,87; $\mu=0,151$)	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
H ⁺	5,68	5,63	13,05	12,95	0,86	0,85	16,80	16,66
Li ⁺	0,05	0,01	0,01	—	0,01	—	0,02	—
Rb ⁺	0,05	—	0,03	—	0,02	—	0,03	—
Cs ⁺	0,07	—	0,08	—	0,07	—	0,08	—
K ⁺	16,90	0,43	4,25	0,11	3,35	0,09	3,92	0,10
Na ⁺	174,11	7,57	53,35	2,32	37,28	1,62	13,45	0,58
Ca ²⁺	85,77	4,28	144,29	7,20	33,47	1,67	13,84	0,94
Mg ²⁺	27,91	2,30	10,14	0,83	7,61	0,63	12,04	0,99
Mn ²⁺	2,98	0,11	0,35	0,01	0,68	0,03	1,00	0,04
Fe ²⁺	10,70	0,38	25,50	0,91	6,90	0,25	31,25	1,12
Fe ³⁺	0,00	—	0,13	—	0,00	—	0,00	—
Al ³⁺	11,74	1,31	55,56	6,18	14,39	1,60	137,57	15,29
Zn	1,40	0,04	0,90	0,03	0,01	—	0,09	—
Cu	0,002	—	<0,002	—	<0,002	—	0,004	—
Cd	0,05	—	Не опр.	—	Не опр.	—	0,02	—
Сумма катионов	337,41	22,06	307,64	30,54	104,65	6,74	235,11	35,72
Cl ⁻	524,63	14,80	17,38	0,49	10,29	0,29	17,04	0,48
F ⁻	0,64	0,04	0,50	0,03	0,40	0,02	0,76	0,04
H ₂ PO ₄ ⁻	2,66	0,03	2,39	0,02	3,41	0,03	4,42	0,04
HSO ₄ ⁻	86,43	0,89	424,86	4,38	14,55	0,15	758,54	7,82
SO ₄ ²⁻	285,30	5,94	1223,04	25,48	293,76	6,12	1230,72	25,64
Сумма анионов	899,66	21,70	1668,17	30,40	322,41	6,61	2011,48	34,02
H ₃ BO ₃	103,44	—	5,67	—	2,48	—	0,50	—
H ₄ SiO ₄	179,20	—	356,00	—	224,56	—	350,00	—
H ₃ AsO ₂	0,09	—	0,21	—	0,44	—	0,09	—
H ₃ SbO ₃	0,013	—	0,018	—	0,038	—	0,014	—
Общая минерализация	1519,81	—	2337,71	—	654,58	—	2607,19	—

Химический состав хлоридно-сульфатных гидротерм вулкана Головинна
(октябрь 1972 г.)

Компонент	Источник 4, проба 24, Кипящее озеро, восточный склон ($t=75^{\circ}$; pH 7,60)		Грифон-постройка, проба 246, Кипящее озеро, восточный склон ($t=75^{\circ}$; pH 7,20)		Источник 9, проба 30, (Мышьяковистый) Кипящее озеро, западный склон ($t=75^{\circ}$; pH 6,50; $\mu=0,009$)		Источник 8, проба 29, Кипящее озеро, северо-западный склон ($t=91^{\circ}$; pH 5,60)	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-кэв/л	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
Li ⁺	0,03	—	0,03	—	0,07	—	0,02	—
Rb ⁺	0,04	—	0,04	—	0,04	—	0,03	—
Cs ⁺	0,13	—	0,06	—	0,07	—	0,06	—
K ⁺	13,40	0,34	11,70	0,30	15,30	0,39	9,55	0,24
Na ⁺	121,20	5,27	112,70	4,90	124,80	5,43	119,00	5,17
Ca ²⁺	142,08	7,09	137,88	6,88	26,45	1,32	87,77	4,48
Mg ²⁺	31,71	2,61	30,44	2,50	4,23	0,35	21,56	1,77
Mn ²⁺	1,01	0,04	1,36	0,05	<0,10	—	0,87	0,03
Fe ²⁺	0,23	—	<0,05	—	<0,05	—	4,5	0,27
Fe ³⁺	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—
Al ³⁺	0,13	0,01	0,05	—	0,11	0,01	33,86	3,74
Zn	0,005	—	0,007	—	0,012	—	≤0,004	—
Cu	<0,004	—	≤0,004	—	0,010	—	0,004	—
Сумма катионов	310,05	15,36	294,33	14,63	171,24	7,50	282,17	15,70
Cl ⁻	72,01	2,03	37,72	1,06	188,65	5,32	85,81	2,42
F ⁻	0,40	0,02	0,30	0,02	0,76	0,04	1,00	0,03
H ₂ PO ₄ ⁻	2,73	0,03	2,32	0,02	3,41	0,03	5,12	0,05
HSO ₄ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	532,48	11,09	600,00	12,50	47,04	0,98	686,16	14,20
HS ⁻	87,20	2,64	19,47	0,59	33,00	1,00	1,65	0,03
Сумма анионов	694,82	15,81	659,81	14,19	272,86	7,37	779,74	16,77
H ₃ BO ₃	8,42	—	3,55	—	8,69	—	6,65	—
H ₄ SiO ₄	267,20	—	179,20	—	184,00	—	372,00	—
H ₃ AsO ₃	0,44	—	0,44	—	0,090	—	0,04	—
H ₃ SbO ₃	0,018	—	0,014	—	0,014	—	не опр.	—
H ₂ S	109,65	—	30,60	—	145,0	—	37,60	—
Общая минерализация	1390,60	—	1167,94	—	781,89	—	1478,20	—

Химический состав аморфного аналога реальгара (аналитик И. Б. Никитина)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
As	51,77	0691	Al ₂ O ₃	0,54	—
Sb	2,76	0022	Fe ₂ O ₃	0,29	—
S	22,43	0,699	CaO	3,31	—
SiO ₂	6,36	—	H ₂ O [±]	6,63	—
			С у м м а	94,09	—

фида сурьмы, по-видимому, метастибнита (табл. 10). Присутствие SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO обусловлено механической примесью тонкодисперсных частичек вмещающих пород (опалитов). Дефицит суммы объясняется недостатком материала на определение щелочных металлов, магния и хлора; общее количество вещества, из которого был выполнен анализ, составляло чуть более 80 мг. Описываемый сульфид мышьяка рентгеноаморфен и является, таким образом, аморфным аналогом реальгара.

Выделения сульфида мышьяка лимонно-желтого цвета наблюдаются как в опаловом цементе озерных отложений, так и в виде тончайших пленок в руслах ручейков в участках высачивания нейтральных (и слабощелочных) хлоридно-сульфатных вод. Отмечается он и в виде тончайших прожилков в опалитах сольфатарных участков. Валовой химический состав пленочных выделений из русел ручейков восточного берега озера приведен в табл. 11. Анализ выполнен из навески в 50 мг, чем и объясняется дефицит суммы,

Таблица 11

Химический состав аморфного аналога аурипигмента (аналитик И. Б. Никитина)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
As	45,36	0605	Al ₂ O ₃	2,00	—
Sb	0,04	—	Fe ₂ O ₃	0,67	—
S	27,64	0862	CaO	5,12	—
SiO ₂	16,86	—	H ₂ O [±]	Не опр.	—
			С у м м а	97,69	—

поскольку на определение Na, K, Mg и Cl не хватило материала. Так же как и описанный выше, лимонно-желтый сульфид мышьяка, отвечающий составу As₂S_{2,85}, рентгеноаморфен и является, по-видимому, аморфным аналогом аурипигмента.

Изучение кислых и ультракислых сульфатно-хлоридных гидротерм аппаратов вулканов Менделеева и Головнина показало, что они характеризуются повышенными концентрациями мышьяка, цинка и свинца, а на глубине — и меди. В зонах глубинной циркуляции при сопряжении их с сероводородными газовыми струями или с сероводородсодержащими водами они обуславливают образование колчеданного оруденения (с сульфидами и сульфосолями меди). В приповерхностных зонах сопряженной разгрузки кислых сульфатно-хлоридных гидротерм (содержащих мышьяк) и слабощелочных сероводородных вод близкого состава формируются рудопроявления сульфидов мышьяка.

ЛИТЕРАТУРА

- Басков Е. А., Суриков С. П.* Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. М., «Недра», 1975.
- Зотов А. В.* Современное образование алунита в кратерном озере «Кипящее» (вулкан Головнина, о. Кунашир).— «Докл. АН СССР», 1967, 174, № 3.
- Зотов А. В.* Ярозит в осадках термальных вод о. Кунашир.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1970.
- Набоко С. И.* Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород.— «Труды Лабор. вулканол.», 1961, вып. 19.
- Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.

В. М. ДУНИЧЕВ

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ
В ГИДРОТЕРМАХ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

Прежде чем говорить о наличии и характере распределения органических веществ в термальных водах Курил, необходимо хотя бы в общих чертах рассмотреть закономерности распространения различных типов термальных вод этого района и их происхождение.

Среди многочисленных проявлений термальных вод островов Большой Курильской дуги выделяются: 1) кислые сульфатные со сложным катионным составом, 2) кислые сульфатно-хлоридные со сложным катионным составом, 3) щелочные хлоридно-натриевые. Для них устанавливается следующая закономерность изменения состава в зависимости от высоты, на которой формируются термальные источники. Сульфатные гидротермы выходят в наиболее возвышенных участках вулканов — сольфатарных полях, термальные источники сульфатно-хлоридного состава — ниже, на склонах

вулканических построек. На еще более низких отметках у подножий вулканов известны выходы щелочных хлоридно-натриевых гидротерм. Проявления термальных вод последнего типа, среди анионов которых присутствуют в небольшом количестве сульфат-ион или гидрокарбонат-ион, известны и вдали от четвертичных вулканов, среди неогеновых отложений (источники Дачные о. Итурупа, Добрый Ключ о. Кунашира и др.).

При разведке месторождения парогидротерм Горячий Пляж на о. Кунашир бурением до 760 м установлено, что ниже водоносного горизонта слабоминерализованных (до 5 г/л) хлоридно-натриевых гидротерм вскрыты соленые (до 26 г/л) хлоридно-натриево-кальциево-магниевые перегретые воды.

Высокая минерализация термальных вод нижнего водоносного горизонта и расположение месторождения парогидротерм Горячий Пляж на берегу Тихого океана указывали на возможность подсоса морских вод в гидротермальную систему. Однако проведенные годовые выпуски пароводяной смеси из скважин показали отсутствие непосредственной связи гидротерм Горячего Пляжа с водами Тихого океана. Так, скв. 3, расположенная в 7—8 м от берега океана, была в декабре 1965 г. пробурена на глубину 650,5 м, испытана в интервале 65—650 м и в начале 1966 г. открыта для годового выпуска. Проба воды, отобранная перед годовым выпуском (проба 5, отобрана 2.01 1966 г.), имеет состав:

$$M_{8,5} \frac{Cl_{9,6}}{(Na + K)_{84}Ca_{13}} ; \quad H_2SiO_3 = 84,5 \text{ мг/л}; \quad HBO_2 = 16,7 \text{ мг/л}.$$

Теплосодержание пароводяной смеси составило 136 ккал/кг. Через 8,5 месяцев, непрерывной работы скважины теплосодержание пароводяной смеси повысилось до 142 ккал/кг, а вода имела следующий состав (проба 7, отобрана 20.02.1966 г.):

$$M_{7,7} \frac{Cl_{97}}{(Na + K)_{85}Ca_9} ; \quad H_2SiO_3 = 159,9 \text{ мг/л}; \quad HBO_2 = 3,7 \text{ мг/л}.$$

Еще через год непрерывной работы скважины общая минерализация воды понизилась до 4,6 г/л (проба 6а, отобрана 29.09.1967 г.)

$$M_{4,6} \frac{Cl_{97}}{(Na + K)_{85}Ca_9} ; \quad H_2SiO_3 = 134,5 \text{ мг/л}; \quad HBO_2 — \text{ не опр.}$$

Эти данные однозначно свидетельствуют о полном отсутствии непосредственного подсоса вод океана в районе пробуренной скважины. В противном случае отмечалось бы уменьшение теплосодержания и резкое увеличение как общей минерализации гидротерм, так и содержание в них ионов магния, кальция и сульфат-иона.

Об отсутствии подсоса вод океана свидетельствуют соотношения основных компонентов вод нижнего водоносного горизонта. Как видно из табл. 1, они существенно отличаются от компонентов морской воды района месторождения.

Отсутствие подсоса вод океана, различные соотношения основных компонентов позволяют считать соленые воды нижнего гори-

Соотношение основных компонентов вод нижнего водоносного горизонта месторождения парогидротерм Горячий Пляж и воды океана (проба отобрана у мыса Горячий)

Место отбора пробы	Na/Cl	Na/K	K/Cl	Cl/SO ₄	Ca/Mg	Общая минерализация, г/л
Скв. 5	0,446	13,3	0,033	15,1	1,47	25,7
Скв. 7	0,485	13,0	0,037	11,2	1,49	22,7
Вода океана	0,860	48,8	0,017	10,2	0,20	35,3

зонта месторождения Горячий Пляж метаморфизованными морскими водами седиментационного происхождения. Об этом же свидетельствует анализ гидрохимического разреза месторождения Горячий Пляж, где с глубиной растет не только минерализация, но изменяется и качественная характеристика вод: хлоридно-натриевые переходят в хлоридно-натриево-кальциевые с повышенным содержанием магния.

Четко устанавливаемая зависимость состава гидротерм Курильских островов от высоты формирования их источников не является случайной, а отражает особенности генезиса термальных вод различных типов. Многолетние режимные наблюдения, изотопный состав серы, водорода, кислорода и углерода современных гидротерм Курил показали (Дуничев, 1974₁), что воды термальных источников этого района имеют единую природу, формируясь из перегретых метаморфизованных морских вод седиментационного происхождения, содержащих азот, метан, двуокись углерода, сероводород и другие газы. При прямом их разбавлении пресными инфлювационными водами и связывании магния и кальция в новообразованных минералах пропилитов образуются щелочные хлоридно-натриевые термальные воды. Если этот процесс сопровождается частичной дегазацией (более высокие относительные отметки), то при окислении сероводорода и взаимодействии образовавшейся серной кислоты с вмещающими породами возникают кислые сульфатно-хлоридные гидротермы, а при полной дегазации (самые высокие относительные отметки) — кислые сульфатные.

Поскольку термальные воды Курильских островов являются производными метаморфизованных морских вод седиментационного происхождения, в них должны присутствовать углеводороды, в том числе и нефтяного ряда. Наибольшее их количество будет в наименее разбавленных и окисленных соленых щелочных водах хлоридно-натриево-кальциево-магниевого состава. В более разбавленных слабосоленых щелочных гидротермах хлоридно-натриевого состава их будет меньше, а в кислых термальных водах анионный состав которых образуется в основном за счет окисления сероводорода соленых вод, а катионный — заимствован из вмещающих пород, углеводородов уже не будет. Результаты анализов органического

Характеристика органического вещества в термальных водах месторождения Горячий Пляж (скв. 5)

Место взятия проб	Содержание битумного вещества, мг/л			Качественная характеристика
	при pH-6	при pH-3	Всего	
Первый водоносный горизонт (слабосоленые хлоридно-натриевые воды). Интервал 70—250 м	0,005	0,0025	0,0075	Масла, нафтеновые кислоты
Второй водоносный горизонт (соленые хлоридно-натриево-кальциево-магниевые воды). Интервал 400—600 м	0,005	0,005	0,010	Нефтяные углеводороды, кислые смолы

Таблица 3

Качественная характеристика люминесцирующей доли органического вещества хлоридно-натриевых термальных вод о. Кунашир

Место взятия проб	h, мм*	Качественная характеристика, %		
		Нейтральные масла и смолы	Кислые смолы**	Легкие гумусовые вещества
Столбовской источник	9,3	43,2	21,6	35,2
Верхний горизонт (скв. 5, Горячий Пляж)	8,0	37,5	25	37,5

* Общая высота зоны люминесцирующих органических веществ.

** Нафтеновые кислоты не обнаружены.

Газохроматографическим методом летучие жирные кислоты не обнаружены.

вещества в термальных водах различного состава подтвердили это (табл. 2).

В пробе хлоридно-натриевой воды Столбовского источника о. Кунашир и пробе из верхнего горизонта скв. 5 месторождения Горячий Пляж (нижний горизонт с 1971 г. перекрыт) И. Б. Никитиной (ИГЕМ) установлено содержание $C_{орг}$ соответственно 3,9 и 2,5 мг/л.

Качественная характеристика группового состава люминесцирующей доли органического вещества этих же проб приведена в табл. 3.

В газовом составе щелочных хлоридно-натриевых гидротерм постоянно отмечается преобладание метана над углекислым газом. Максимальное его количество до 57,3% (объемных) установлено

в термальных водах источника Горячие Ключи на о. Итуруп. Близкое к этому: 53,7% метана отмечено в газе термального источника Столбовской на о. Кунашир. Здесь кроме CH_4 присутствуют также C_2H_6 —1,1%; C_3H_8 —0,1%; C_4H_{10} —0,04%; C_5H_{12} —0,01%. В газовой составляющей сульфатно-хлоридных вод, источники которых расположены на 200—350 м выше, содержание метана не превышает 10%, а количество двуокиси углерода достигает 75%. На сольватных полях в составе газа метан или вообще не отмечается, или обнаружен в количествах не более 1—2%, а содержание CO_2 не опускается ниже 90%, достигая иногда 98%. Подобная закономерность, заключающаяся в том, что на наиболее высоких отметках в составе газа преобладает двуокись углерода, а в газе термальных источников, расположенных на более низких отметках, начинают преобладать метан и более тяжелые газообразные углеводы, свидетельствует о происхождении хотя бы части CO_2 в результате окисления CH_4 (Дуничев, 1974_{1,3}). Присутствие же метана и его производных в метаморфизованных морских водах седиментационного происхождения должно быть обязательным, так как молодые неоген-четвертичные вулканогенные образования Курильских островов лежат на средне-нижнемиоценовых морских терригенных отложениях, катагенез органического вещества которых не завершен (Дуничев, Таболяков, Тютрин, 1974).

Таким образом, в щелочных хлоридно-натриевых термальных водах Курильских островов отмечаются углеводороды нефтяного ряда, а в газовой составляющей их преобладают метан и его гомологи. Эти гидротермы являются производными соленых метаморфизованных морских вод седиментационного происхождения, вскрытых наиболее глубокими скважинами на месторождении парогидротерм «Горячий пляж» на о. Кунашир.

ЛИТЕРАТУРА

- Дуничев В. М. О роли корового материала в проявлении позднемиоцен-плиоцен-четвертичного вулканизма Курильской островной дуги.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1974₁, № 9.
- Дуничев В. М. Вопросы генезиса гидротерм вулкана Менделеева на о. Кунашир (Курильские острова).— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск, «Наука», 1974₂.
- Дуничев В. М. Можно ли сослаться на вулканизм при доказательствах абиогенного происхождения нефти (на примере Курильских островов).— *Сов. геол.*, 1974₃, № 12.
- Дуничев В. М., Таболяков А. Н., Тютрин И. И. О перспективах нефтегазоносности Курильских островов.— В кн.: Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сахалина и Курильских островов. Южно-Сахалинск, 1974.

КАДМИЙ В СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ГИДРОТЕРМАХ
ВУЛКАНОВ МЕНДЕЛЕЕВА И ГОЛОВНИНА (о. Кунашир)

Сведения о концентрациях кадмия в природных водах весьма ограничены. Возможно, что связано это с низкими содержаниями этого элемента в литосфере (кларк в литосфере $1,3 \cdot 10^{-5}$) и в гидросфере ($1 \cdot 10^{-8}$ %, 0,0001 мг/л). Поэтому уже десятые доли мкг/л Cd, не говоря о целых мкг/л, представляют интерес для гидрогеохимии.

Р. Хорн (1972), оценивая средний элементарный состав морской воды, приводит содержание Cd в ней, равное 0,00011 мг/л, и основные формы нахождения Cd^{2+} , $CdSO_4$, $CdCl_n^{2-n}$, $Cd(OH)_n^{2-n}$.

Изучая распределение кадмия и цинка в речных и озерных водах США, Р. Хорн (1972) приходит к следующим выводам: 1) медиальное значение концентрации кадмия в исследуемых водах чуть больше 1 мкг/л (на основании анализа 726 проб методом атомной адсорбции) и лишь в некоторых пробах составило ≈ 10 мкг/л; 2) термодинамический анализ показал, что эти концентрации не достигают пределов растворимости соответствующих карбонатов и гидроокислов; 3) кадмий сорбируется тонкозернистыми осадками и накапливается в органическом веществе.

Кадмий наряду с другими рудными элементами является поисковым гидрогеохимическим признаком полиметаллических и медно-колчеданных месторождений.

Г. А. Голевой и Н. Н. Читаевой (1973) установлена тенденция кадмия к рассеянию кислыми сульфатными водами и к осаждению его из щелочных карбонатных вод в виде различных минералов.

Рассматривая распределение химических элементов в термальных растворах областей современного вулканизма, Г. А. Голева отмечает следующие концентрации кадмия: в ультракислых и кислых термах — 0,005—0,1 мг/л, в щелочных 0,001—0,14 мг/л (Голева, 1974). Появление тяжелых металлов в этих водах автор связывает с разрушением новообразованных скоплений сульфидных минералов.

Е. К. Мархинин (1967) приводит данные по выносу за год некоторых элементов, в том числе и кадмия, термальными ручьями вулкана Эбеко. Так, ручей Лагерный с восточных сольфатарных полей (дебит 15 л/с) выносит кадмия (в г) $3n \cdot 10^2$, а ручей с западного сольфатарного поля — $n \cdot 10^2$.

Сульфатно-хлоридные и хлоридно-сульфатные гидротермы вулкана Менделеева разгружаются в бортах ручьев Кислого и Докторского. Это кислые (рН 0,5—3,5) высокотемпературные воды (40—98° С) с минерализацией от 2 до 6 г/л. Преобладающими катионами являются H^+ и Na^+ , а также Fe^{2+} и Al^{3+} . В довольно значительных количествах в них присутствуют фтор, бор, фосфор, мышьяк, сурьма и тяжелые металлы (цинк, свинец, медь). Подробный хими-

Содержание кадмия в гидротермах вулканов Менделеева и Головина

Номер пробы	Дата отбора	Водопункт	Cd, мг/л
И-2	20.VII.1974	Вулкан Менделеева, нижнее сольфатарное поле, источник в левом борту ручья Кислого, среднее течение	0,020
И-2	5.VIII.1974	То же	0,022
И-2*	20.IX.1974	«	0,027
И-3	20.VII.1974	Вулкан Менделеева, нижнее сольфатарное поле, источник в левом борту ручья Кислого, в 200 м вверх по течению от И-2	0,015
И-3	5.VIII.1974	То же	0,020
И-4	20.VII.1974	Вулкан Менделеева, нижнее сольфатарное поле, правый борт ручья Кислого, среднее течение	0,020
И-4	5.VIII.1974	То же	0,020
ВД-1	20.VII.1974	Верхне-Докторские источники, Колодец	0,022
ВД-1	5.VIII.1974	То же	0,027
ВД-2	20.VII.1974	Верхне-Докторские источники, выход в левом борту ручья Докторского	0,026
ВД-2	5.VIII.1974	То же	0,030
ВД-2*	20.IX.1974	«	0,050
НД-1	24.VII.1974	Нижне-Докторские источники, источник, вытекающий из-под ярозитовых корок	0,015
НД-1	7.VIII.1974	То же	0,015
НД-4	24.VII.1974	Источник (у моста) из группы Нижне-Докторских на территории водолечебного комплекса	0,014
НД-4	7.VIII.1974	То же	0,020
НД-5	24.VII.1974	Источник из группы Нижне-Докторских, питающий старую ванну на территории водолечебного комплекса	0,020
НД-5	7.VIII.1974	То же	0,023
26*	22.X.1972	Вулкан Головина, оз. Кипящее	0,050
26а*	23.X.1972	То же	0,050
30*	23.X.1972	Вулкан Головина, источник № 9 у оз. Кипящего, западный склон кальдеры	0,020

* Определение кадмия производилось без предварительного концентрирования соосаждением.

ческий состав этих вод приведен в монографии Л. М. Лебедева (1975).

В кальдере вулкана Головина у оз. Кипящего и в самом озере отобраны пробы термальных вод, химический состав которых приведен в соответствующих таблицах настоящего сборника.

Для концентрирования кадмия в исследуемых водах использовался метод соосаждения с карбонатом кальция и основными карбонатами железа (Миллер, Либина, 1965).

Осаждение производилось из 1000 мл в пробах, отобранных из Нижне-Докторских источников и из 500 мл в пробах из Верхне-

Докторских и Нижне-Менделеевских источников. После добавления необходимых реактивов содержимое стаканов тщательно перемешивалось, отстаивалось в течение 12—15 ч, а затем фильтровалось через фильтр «белая лента». Осадок растворялся в небольшом количестве безметалльной соляной кислоты, раствор собирался в мерную колбу на 50 мл. Параллельно с пробами проводился «глухой» опыт. В аликвотной части раствора кадмий определялся визуально колориметрически с дитизоном по методу одноцветной окраски (Иванчев, 1961; Разников, Муликовская, Соколов, 1970; Умланд, Янсен и др., 1975). Мешающее влияние меди устранялось путем предварительной экстракции дитизоном или диэтилдитиокарбаминатом свинца при $\text{pH} < 3$. Полученные экстракцией в сильно щелочной среде дитизонаты кадмия со следами дитизонатов других металлов дважды (по 30 с) промывались 5%-ным раствором NaOH и один раз водой. В этих же условиях готовилась серия стандартных растворов. Чувствительность метода 0,2 мкг Cd в исследуемой аликвоте. Точность: относительная ошибка $\pm 12\%$; средняя квадратичная ошибка $S = \pm 0,0022$, коэффициент вариации $V = 10,4\%$.

Этим методом в одних и тех же пробах определения выполнялись тремя химиками-аналитиками. Расхождения между полученными данными не превышали выше указанную точность.

Экстракционно-фотометрическое определение кадмия в исследуемых водах с 6- BrBeTAAФ -новым реагентом на кадмий (Гусев, Жвакина, Кожевников, 1973) не увенчалось успехом, так как было обнаружено мешающее влияние цинка. Этот метод по чувствительности и точности эквивалентен дитизоновому, но производительность его выше. Несомненное преимущество этого метода еще и в том, что определению кадмия не мешают 50 000-кратные количества свинца, пятикратные количества меди и кобальта. Предварительное же отделение цинка требует дополнительной методической доработки.

Содержание кадмия в гидротермах вулканов Менделеева и Головнина представлено в табл. 1.

Таким образом, содержание кадмия в кислых сульфатно-хлоридных гидротермах аппаратов вулканов Менделеева и Головнина колеблется от 0,014 мг/л до 0,050 мг/л, а отношение $\text{Zn} : \text{Cd}$ варьирует от 100 : 1 до 50 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

- Голева Г. А. Металлоносность гидротерм областей активного вулканизма.— В сб.: Гидротермальные рудообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск, «Наука», 1974.
- Голева Г. А., Читаева Н. Н. К геохимии кадмия в зоне гипергенеза рудных месторождений.— «Литол. и полезн. ископ.», 1973, № 3.
- Гусев С. И., Жвакина М. В., Кожевникова И. А. Экстракционно-фотометрическое определение кадмия бензтиазомелоксизасоединениями.— Учен. зап. Пермского ун-та», Химия. 1973, № 289.
- Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961.
- Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М., «Недра», 1975.

- Мархинин Е. К. Роль вулканизма в формировании земной коры. М., «Наука», 1967.
- Миллер А. Д., Либина Р. И. Соосаждение микроколичеств ниобия, бериллия и кадмия в природных водах и вытяжках с карбонатом кальция. Методика и техника геологоразведочных работ. М., ВИТР, ОНТИ, 1965.
- Разников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970.
- Умланд Ф., Янсен А., Гиринг Д., Вюнт Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М., «Мир», 1975.
- Хорн Р. Морская химия. М., «Мир», 1972.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, И. Б. НИКИТИНА, И. А. ПЛЯШКУН,
Г. В. ЛЮБОМИЛОВА

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ГИДРОТЕРМАХ ВУЛКАНА МЕНДЕЛЕЕВА ВО ВРЕМЕНИ

Исследования кислых сульфатно-хлоридных гидротерм вулкана Менделеева проводились в различное время рядом исследователей (Набоко, 1959; Мархинин, 1967; Зотов, 1970; Дуничев, 1971; и др.). В этих работах обстоятельно рассмотрены вопросы генезиса и формирования основного солевого состава указанных гидротерм. Сведения о содержании тяжелых металлов в них отсутствуют или носят отрывочный характер.

Изучение металлоносности кислых сульфатно-хлоридных гидротерм вулкана Менделеева (о. Кунашир), систематически проводившееся с 1968 г., позволило установить, что они характеризуются повышенными концентрациями Zn, Pb, Cu, As и Sb.

В настоящей статье приводятся данные по изучению концентрационных вариаций рудных компонентов в этих гидротермах в условиях поверхности и в глубинных зонах фильтрации, полученные как в сейсмически спокойные периоды, так и во время сейсмической и вулканической активностей в районе исследований.

Кислые сульфатно-хлоридные гидротермы вулкана Менделеева разгружаются в бортах и тальвегах долин многочисленных ручьев. Основные группы термальных источников приурочены к долинам ручьев Кислого и Докторского. Территориально они разделяются на три группы: Нижне-Менделеевские (среднее течение ручья Кислого); Верхне- и Нижне-Докторские (верхнее и нижнее течение ручья Докторского).

По химическому составу термальные воды этих групп близки между собой (см. статью Л. М. Лебедева и И. Б. Никитиной настоящего сборника). Их общая минерализация варьирует от 2,5 до 5,3 г/л. Преобладающими катионами являются Na^+ и H^+ , характер-

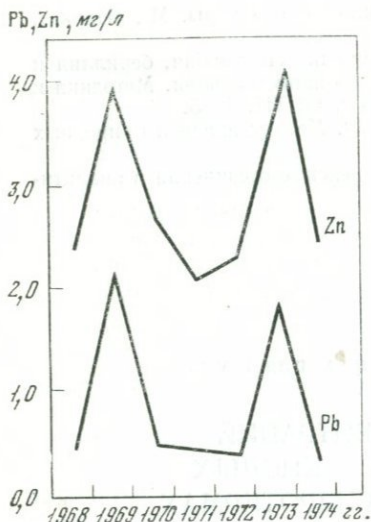


Рис. 1. Изменение концентраций свинца и цинка в термальных водах источника 2 за период с 1968 по 1974 г.

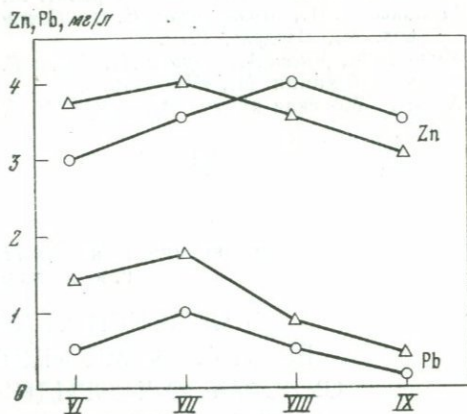


Рис. 2. Изменение концентраций свинца и цинка в гидротермах вулкана Менделеева с июня по сентябрь 1973 г.

1 — группа Верхне-Докторских (источник 3); 2 — группа Нижне-Менделеевских (источник 2)

но повышенное содержание железа (до 100 мг/л) и алюминия (до 75 мг/л). Среди анионов основными являются Cl^- , HSO_4^- и SO_4^{2-} при явном преобладании хлора. Значения pH колеблются от 1 до 2,5. Величина Eh также варьирует от 400 до 670 мВ.

Характерной особенностью для термальных вод указанных источников является изменение концентраций тяжелых металлов (особенно свинца) в связи с изменением сейсмической обстановки в районе их проявления.

Среднее содержание тяжелых металлов в водах различных источников в сейсмически спокойные периоды (в мг/л): для Нижне-Менделеевских Zn — 2,5; Pb — 0,45; Cu — 0,005; As — 2 и Sb — 0,015; для Верхнедокторских Zn — 2,8; Pb — 0,35; Cu — 0,003; As — 1,8; Sb — 0,016; для Нижнедокторских Zn — 3; Pb — 0,4; Cu — 0,003; As — 2 и Sb — 0,012.

Для источника 2¹ (из группы Нижне-Менделеевских источников) получены данные по концентрациям свинца и цинка за период с 1968 по 1974 г., при ежегодном отборе проб в июле—августе месяца. Содержания Pb и Zn в водах этого источника в июле 1968 г. составили соответственно 0,45 и 2,4 мг/л; 20 июля 1969 г. зафиксирова-

¹ По номенклатуре Южно-Курильской ГПП — источник VI.

ны более высокие концентрации свинца — 2,1 мг/л и цинка — 3,9 мг/л. 11 августа на о. Кунашир произошло землетрясение в 6,2 баллов. Таким образом, повышение концентраций свинца и цинка в водах этого источника предшествовало землетрясению. Последующие отборы проб источника 2 в 1970, 1971 и 1972 гг. показали, что в его водах концентрация этих элементов снизилась до уровня 1968 г. (рис. 1). В июне — июле 1973 г. в водах этого источника были снова зафиксированы высокие концентрации свинца (1,8 мг/л) и цинка (4 мкг/л), а в июле 1974 г. концентрации этих элементов снизились — Pb до 0,35 мг/л, а Zn до 2,45 мг/л.

В результате режимного (ежемесячного) опробования Нижне-Менделеевских и Верхне-Докторских источников с июня по октябрь 1973 г. (рис. 2) было установлено значительное увеличение концентраций тяжелых металлов (особенно свинца) в водах этих источников в июне — июле месяцах (период максимальной сейсмической и вулканической активности на острове в 1973 г. был 16.VI — землетрясение 6 баллов, 23.VI — землетрясение 7 баллов и 14.VII по 26.VII — извержение вулкана Тятя). Необходимо отметить, что концентрации свинца в июне месяце вдвое превышали средние концентрации его в водах этих источников в относительно спокойные периоды. Отсюда следует, что повышение концентраций Pb началось по крайней мере в мае, т. е. предшествовало землетрясению.

В сентябре и октябре концентрации свинца и цинка снизились до норм сейсмически спокойных периодов. Таким образом, минимум за месяц (а максимум за 1,5—2 месяца) до проявления высокобалльных землетрясений в кислых сульфатно-хлоридных гидротермах вулкана Менделеева значительно повышаются концентрации свинца и цинка, сохраняются высокими в период сейсмической активности и некоторое время после нее (не более 1 месяца), а затем резко снижаются до спокойных концентраций. При систематическом режимном опробовании (2—3 раза в месяц) Нижне-Менделеевских, Верхне- и Нижне-Докторских источников по изменениям концентраций свинца и цинка в водах этих источников может быть проведен долгосрочный прогноз высокобалльных землетрясений.

Определенный интерес представляет также изменения концентраций халькофильных элементов в зонах глубинной циркуляции кислых сульфатно-хлоридных гидротерм, зафиксированные в период сейсмической активности и затем через 2,5 месяца спустя.

Особенности металлоносности кислых сульфатно-хлоридных гидротерм в глубинных условиях были изучены в результате бурения, проведенного на северо-восточном склоне вулкана, в районе Нижне-Менделеевских и Верхне-Докторских источников (скв. 30—33).

Скважинами вскрыт пирокластический материал различной размерности — от плотных туфобрекчий и туфоконгломератов до слабоуплотненных псефопсаммитовых туфов. Лавы и лавоподобные породы имеют сугубо подчиненное значение (до 5%). Широко развиты тектонические нарушения разрывного характера.

Характерный разрез вскрыт скв. 30, заданной на правом борту ручья Кислого в районе термального источника с температурой 91° С:

Глубина, м

Глибово-агломератовые туфы андезито-базальтов. Породы гидротермально изменены, хлоритизированы и ожелезнены. Цементирующая масса изменена до полного оглинения	0—58
Псефитовые пемзовидные туфы светло-серого цвета, интенсивно переработанные, характер переработки аналогичен описанному выше . .	58—110
Базальты и кластолава базальтов	110—121
Псефо-псаммитовые туфы андезито-базальтов, интенсивно алунитизированы и сульфидированы. Сульфидизация вкрапленная, а также по трещинам до сплошного оруденения на отдельных участках	125—256
Псаммитовые до пепловых туфы андезитов. По толще характерно широкое развитие зеленых криптокристаллических минералов — монтмориллонита и хлорита, придающих измененным породам зеленый цвет. В порах и прожилках развиты кальцит и минералы группы цеолитов	256—410

Породы разреза интенсивно гидротермально переработаны и в верхней зоне (до 70—80 м) превращены в опал-каолинитовые, а с 80 м до 190—200 м — в опал-алунитовые породы. Ниже по разрезу развиваются процессы окремнения и пропилитизации.

Отбор глубинных проб и их исследование проводились в июле, августе и в октябре. Характерным является значительное снижение концентраций халькофильных элементов в водах, пробы которых были отобраны в октябре.

Данные по анионному составу и металлоносности, вскрытых скважинами, глубинных гидротерм приведены в таблице. Это высокотемпературные (от 85 до 130°) сульфатно-хлоридные, кислые (рН от 1,70 до 2,80) воды. Однако скв. 31 и 32 встречены трещинные зоны, к которым приурочены и менее кислые воды, с рН 4,82—5,48. Среди анионов преобладает хлор, несколько меньше содержание сульфат-иона. Следует отметить очень высокое содержание закисного железа—от 500 до 725 мг/л и довольно низкое окисного (1,5—4,4 мг/л). Характерны повышенные концентрации тяжелых металлов, из которых преобладающим является цинк. Его содержание в водах большинства глубинных проб колеблется от 3,5 до 8 мг/л. Содержание меди в большинстве проб варьирует от 0,1 до 0,6 мг/л. Максимальное содержание Си, равное 2 мг/л, отмечено в скв. 30 (на глубинах 45 и 70 м) в августе 1973 г. В октябре концентрация Си в этой скважине резко понизилась — до 0,40 мг/л на глубине 75 м и до 0,02 мг/л на глубине 45 м. В скв. 32 на глубине 100 м в августе отмечено содержание, равное 1 мг/л, а в октябре в интервале глубин 90—120 м концентрация Си составляла в среднем 0,22 мг/л. Концентрации свинца в сульфатно-хлоридных гидротермах, отобранных на различных глубинах в интервале 45—130 м, колеблются от 0,15 до 0,75 мг/л. Его максимальное содержание (1,10 мг/л) было

Содержание рудных компонентов, Cl⁻ и SO₄²⁻ ионов в глубинных пробах гидротерм, мг/л

Номер скважины и глубина отбора проб	t°C	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Zn	Cu	Pb	As
30—45	124	2,46	2326	2046	7,6	2,0	0,90	7,0
30—70	128	2,08	2347	1969	7,0	2,0	1,10	10,0
31 — излив.	85	2,47	2092	1500	4,5	0,24	0,15	0,75
30—80	—	2,82	1922	1105	0,75	0,02	0,14	0,01
31—110	—	5,48	1893	989	7,0	0,10	0,75	2,0
31—120	—	2,23	1979	1451	6,0	0,10	0,15	1,2
31—125	—	2,52	He опр.	He опр.	4,5	0,025	0,16	0,5
32 — излив.	98	1,92	2220	1758	6,6	0,24	0,26	0,6
32—50	100	5,28	1184	883	1,5	0,24	0,08	He обн.
32—70	115	5,18	1440	1114	2,5	0,60	0,07	»
32—80	120	2,68	1936	1210	3,5	0,22	0,60	0,40
32—90	122	2,80	2255	1883	6,0	0,44	0,20	0,02
32—100	125	1,94	2289	1902	7,0	1,00	0,16	2,5
32—132	130	2,10	2305	1936	6,6	0,75	0,36	0,4
33а — излив.	—	2,21	2326	He опр.	4,5	0,40	0,12	3,0

зафиксировано в августе в скв. 30 на глубине 70 м, а в октябре содержание Pb на этой же глубине снизилось до 0,35 мг/л. Мышьяк, как и цинк, весьма распространен в исследуемых водах. Его содержание в глубинных пробах варьирует от 0,5 до 10 мг/л (август) при отчетливой тенденции к понижению концентраций в октябре (0,25—3 мг/л). Сурьма определилась только при октябрьском отборе в скв. 30 и 32, где ее концентрации варьировали от 0,04 до 0,075 мг/л. Максимальное содержание Sb, равное 0,26 мг/л, было установлено в скв. 30, в пробах, отобранных на глубине 75 м.

Таким образом, сульфатно-хлоридные гидротермальные растворы, отобранные в интервале глубин 45—130 м, характеризуются значительными концентрациями Zn, Pb, Cu, As и повышенными — сурьмы. Концентрации металлов в водах, отобранных в зонах глубинной циркуляции, как правило, превышают концентрации в источниках, особенно меди и в меньшей степени мышьяка. Это обусловлено выделением этих элементов из растворов в интервале глубин 50—200 м с образованием сульфидов и сульфосолей меди.

В заключение следует акцентировать внимание на закономерном повышении концентраций халькофильных элементов, особенно свинца, в сульфатно-хлоридных гидротермах вулкана Менделеева в периоды (1—2 месяца), предшествующие проявлению высокочастотных землетрясений на о. Кунашир и его акватории.

ЛИТЕРАТУРА

Дуничев В. М. Термальные источники района вулкана Менделеева и их происхождение. — В кн.: Особенности геологии и металлогении Курильской островной дуги. Владивосток, 1971.

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

Мархинин Е. К. Роль вулканизма в формировании земной коры (на примере Курильской островной дуги). М., «Наука», 1967.

Набоко С. И. Вулканические эксгалляции и продукты их реакций.— «Труды Лабор. вулканол.», 1959, вып. 16.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, И. Б. НИКИТИНА

ИЗМЕНЕНИЕ УРОВНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛАХ ЧЕЛЕКЕНА ВО ВРЕМЕНИ

Изучение металлоносности термальных рассолов Челекена началось с 1965 г., когда были опробованы единичные скважины, в которых отмечалось интенсивное накопление самородного свинца (скв. Р-152, Г-22, Г-40, Э-116, Г-37, Э-75 и Г-30). В последующие годы было проведено массовое гидрогеохимическое опробование месторождения. Данные по содержанию свинца, цинка и мышьяка в рассолах, отобранных на устье 140 скважин, позволили выявить участки с аномально высокими концентрациями свинца и цинка (Лебедев, Бугельский, 1967). Отмечается совпадение концентрационных аномалий с температурными. Было установлено также, что в результате выделения свинца из растворов и накопления его в элементарном виде в стволах скважин, концентрации его в рассолах, отобранных на устье скважин, отличаются от его истинных концентраций в водоносном горизонте (Лебедев, Бугельский, 1969; Лебедев, 1972). Статистическая обработка данных по концентрациям свинца в рассолах на глубине и на устье скважин показала, что, как правило, концентрации его в рассолах на устье скважины ниже истинных на порядок. Так, если в пробе, отобранной в устье скважины, определяется Pb в количестве 2 мг/л, то истинные концентрации свинца будут не менее 18 и не более 22 мг/л (в скв. Э-116 содержание Pb на устье 2,8 мг/л, в пробе, отобранной на глубине 1380 м,— 27 мг/л). Подобное различие концентраций свинца в рассолах на глубине и в устье скважины, именно в среднем на порядок выдерживается для большинства скважин в пределах гидрогеохимических аномалий.

Исследованиями, систематически проводившимися с 1966 по 1975 г., было установлено, что концентрации таких элементов, как Pb, Cu и Cd в термальных рассолах значительно изменяются во времени как в отдельных скважинах, так и в скважинах гидрогеохимических аномалий в целом. Среднее содержание Pb для гидро-

геохимических аномалий весной 1966 г. составляло 2 мг/л. Последующее опробование позволило зафиксировать резкое увеличение концентраций свинца в скважинах гидрогеохимических аномалий в среднем до 50 мг/л. Значительное повышение концентраций Pb началось в конце апреля — начале мая, продолжалось в июне — июле месяцах и только в ноябре 1966 г. началось снижение концентраций его, а в феврале 1967 г. концентрации свинца снизились практически до исходного уровня (3 мг/л). К концу 1967 г. средний уровень концентраций свинца несколько понизился до 2,7 мг/л

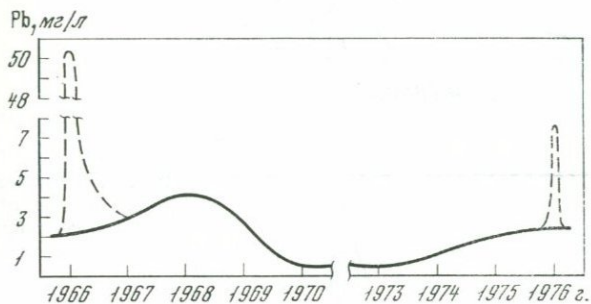


Рис. 1. Изменение среднего содержания свинца в рассолах скважин гидрогеохимических аномалий с 1966 по 1976 г. (сплошная линия). Пунктиром показаны кратковременные всплески очень высоких концентраций свинца

(рис. 1). Подобные колебания концентраций свинца вызвали необходимость более систематических режимных исследований концентрационных уровней халькофильных элементов в рассолах во времени. С 1968 г. ряд скважин гидрогеохимических аномалий был поставлен под режимные наблюдения. Опробование этих скважин проводилось три раза в месяц с замерами температуры и определением в отобранных пробах Pb, Zn, Cd, в более узких масштабах — Cu.

В процессе этих исследований было установлено, что каких-либо сезонных вариаций в концентрациях халькофильных элементов не наблюдается. Напротив, на протяжении всего 1968 г. и до июля 1969 г. среднее содержание Pb в рассолах аномальной зоны составляло около 4 мг/л; с июля 1969 г. оно резко падает до 1 мг/л и далее, по апрель 1971 г. продолжает постепенно снижаться, составляя в среднем 0,6 мг/л. С июля 1971 г. и практически весь 1972 г. систематических режимных исследований не проводилось. Но возобновленные вновь в 1973 г., они показали, что средний уровень концентрации свинца несколько ниже уровня 1971 г. и составляет не более 0,4 мг/л. В начале 1974 г. средний уровень концентрации свинца начинает повышаться, достигая к июлю месяцу 1,3 мг/л, а к сентябрю 1975 г. — 2,3 мг/л.

Таким образом, отчетливо выявляются вариации в концентрациях свинца с возможными периодами в 10—11 лет, осложненными резкими повышениями и спадами его концентраций в течение нес-

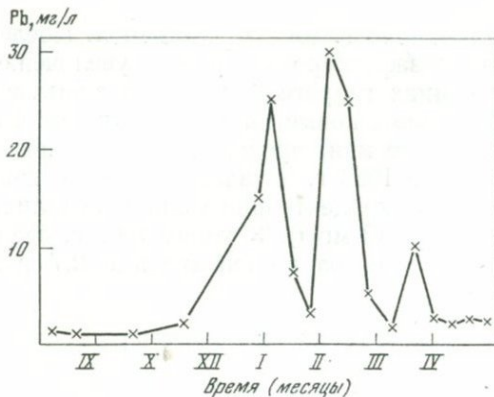


Рис. 2. Изменение концентраций свинца в скв. Г-16 с декабря 1974 г. по апрель 1975 г.

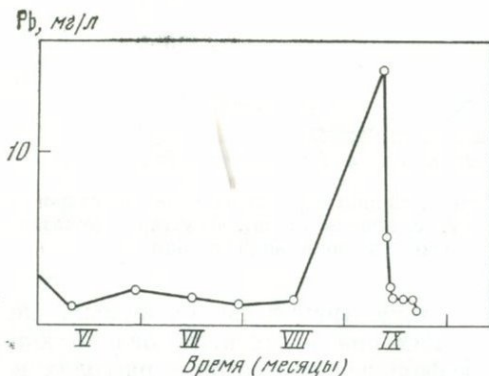


Рис. 3. Изменение концентраций свинца в скв. Э-111 с июля по сентябрь 1975 г.

кольких месяцев. Все это еще более осложняется неоднозначным уровнем концентраций свинца в рассолах гидрогеохимической аномалии из различных скважин в один временной период. Это отчетливо иллюстрируется приведенными ниже аналитическими данными (табл. 1) режимных исследований 18 скважин в течение последнего года (с сентября 1974 по сентябрь 1975 г.). Так, например, в скв. Г-16 началось повышение концентраций Pb с декабря 1974 г. Они достигли максимума (30 мг/л) в феврале 1975 г. и к 10 апреля концентрация свинца в этой скважине снизилась до исходного уровня (рис. 2). В другой скв. Э-111 в процессе декадного опробования в сентябре 1975 г. было зарегистрировано резкое увеличение концентраций Pb. Последующие ежедневные определения свинца в этой скважине показали, что в течение 6 дней его концентрация постепенно снизилась до исходного уровня (рис. 3). При этом в других скважинах гидрогеохимической аномалии в этот период подобных изменений не происходило.

В широком плане правомерен вопрос: не происходит ли одновременно с активизацией процессов на солнце также и активизация планетарных эндогенных процессов? Несомненно, мы не знаем еще

Содержание тяжелых металлов и фтора в термальных рассолах
Челекенского месторождения (сентябрь 1974—сентябрь 1975 г.,
режимное опробование)

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
7 сентября 1974 г.					
I	Э-83	1,5	0,5	0,02	—
IV	Э-87	2,5	1,0	0,20	—
VI	Г-16	4,6	1,0	0,50	—
VI	Э-105	2,5	0,90	0,30	—
VI-13	Р-164	1,2	1,2	0,15	—
VII	Э-79	5,0	1,0	0,65	—
VIII	Э-75	4,4	3,0	0,55	—
VIII	Э-111	4,2	1,0	0,90	—
VIII	Г-40	3,0	1,5	0,20	—
VIII	Г-48	4,0	3,0	0,45	—
IX	Э-110	4,0	1,0	0,60	—
IX	Р-152	3,4	1,0	0,75	—
X	Э-116	4,2	0,62	0,75	—
XI	Г-37	3,0	0,75	0,75	—
XI	Г-30	1,5	1,0	0,20	—
XI	Э-119	0,5	0,5	0,25	—
Среднее	—	3,09	1,03	0,43	—

21 сентября 1974 г.

I	Э-83	1,2	0,40	0,10	—
IV	Э-87	2,0	0,50	0,20	—
VI	Г-16	4,6	1,0	0,65	—
VI	Э-105	2,8	1,2	0,40	—
VI—IX	Р-164	—	—	—	—
VII	Э-79	3,2	1,1	0,90	—
VIII	Э-75	4,0	1,2	0,40	—
VIII—IX	Э-111	3,6	1,5	0,60	—
VIII	Г-40	2,5	1,2	0,30	—
VIII	Г-48	4,20	1,30	0,20	—
IX	Э-110	3,60	0,85	0,60	—
IX	Р-152	3,80	2,0	0,40	—
X	Э-116	3,60	0,85	0,75	—
XI	Г-37	3,00	0,75	0,75	—
XI	Г-30	1,2	0,90	0,30	—
XI	Э-119	—	—	—	—
Среднее	—	2,98	1,12	0,45	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
20 октября 1974 г.					
I	Э-83	2,00	0,60	0,20	—
IV	Э-87	2,50	1,00	0,30	—
VI	Г-16	4,80	1,10	0,60	—
VI	Э-105	2,50	1,20	0,30	—
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-104	2,50	1,50	0,40	—
VII	Э-79	5,30	1,00	0,80	—
VII—IX	Г-49	3,50	0,60	0,40	—
VIII	Э-75	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	4,00	1,30	0,85	—
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Г-48	3,50	1,40	0,40	—
IX	Э-110	3,80	0,90	0,60	—
IX	P-152	—	—	—	—
X	Э-116	4,50	0,80	0,40	—
XI	Г-37	3,50	0,90	0,50	—
XI	Г-30	1,80	0,80	0,30	—
XI	Э-119	0,70	0,40	0,10	—
Среднее	—	3,21	0,96	0,44	—

17 ноября 1974 г.

I	Э-83	2,50	1,50	0,30	—
IV	Э-87	3,00	1,80	0,40	—
VI	Г-16	5,00	2,00	0,30	—
VI	Э-105	3,00	1,50	0,50	—
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII	Э-79	5,00	0,90	0,25	—
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Э-75	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	4,60	1,20	0,50	—
VIII	Г-48	6,00	1,50	0,50	—
VIII	Г-40	—	—	—	—
IX	Э-110	4,60	1,10	0,50	—
IX	P-152	5,20	1,50	0,40	—
X	Э-116	4,60	0,70	0,25	—
XI	Г-37	3,20	1,00	0,25	—
XI	Г-30	—	—	—	—
XI	Э-119	0,50	0,40	0,16	—
Среднее	—	3,93	1,26	0,35	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
29—30 сентября 1974 г.					
I	Э-83	2,10	0,90	0,06	—
IV	Э-87	2,90	1,50	0,28	—
IV—VII	Г-18	3,80	2,0	0,28	1,80
VI	Г-16	3,50	15,0	0,70	4,70
VI	Э-105	3,00	1,25	0,50	—
VI—IX	P-164	1,50	1,80	0,24	—
VII	Э-104	3,00	1,10	0,20	—
VII	Э-79	4,40	0,80	0,14	—
VII—IX	Г-49	4,00	0,50	0,30	4,70
VIII	Г-48	4,00	2,00	0,26	5,26
VIII	Г-40	3,50	1,80	0,20	7,00
VIII	Э-75	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	3,00	5,60	0,65	—
IX	Э-110	3,00	2,20	0,10	6,00
IX	P-152	3,00	1,50	0,40	—
X	Э-116	3,00	1,50	0,20	—
XI	Г-30	1,50	1,25	0,26	1,68
XI	Г-37	2,30	1,25	0,26	5,60
XI	Э-119	0,60	0,50	0,28	—
Среднее	—	2,89	2,35	0,30	—

5 января 1975 г.

I	Э-83	1,80	1,00	0,14	—
IV	Э-87	2,50	1,50	0,40	—
IV—VII	Г-18	3,80	2,00	0,36	6,70
VI	Г-16	3,50	25,00	0,70	—
VI	Э-105	—	—	—	—
VI—IX	P-164	1,75	1,50	0,28	—
VII	Э-104	2,80	1,50	0,40	—
VII	Э-79	3,80	4,40	0,40	—
VII—IX	Г-49	4,00	0,50	0,30	—
VIII	Г-48	3,60	3,00	0,14	—
VIII	Г-40	3,40	1,50	0,30	—
VIII	Э-75	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	—	—	—	—
IX	Э-110	3,00	2,50	0,40	—
IX	P-152	3,00	1,25	0,40	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	3,60	0,50	0,20	5,60
XI	Г-37	2,20	1,20	0,40	—
XI	Г-35	2,20	3,00	0,26	—
XI	Э-119	0,40	0,75	0,26	—
Среднее	—	2,83	3,19	0,35	6,15

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
16 января 1975 г.					
I	Э-83	1,80	0,25	0,10	—
IV	Э-87	2,50	2,00	0,28	—
IV—VII	Г-18	4,00	3,20	0,36	—
VI	Э-105	2,50	0,70	0,26	—
VI	Г-16	3,80	7,50	0,25	—
VI, IX	P-164	1,60	2,00	0,28	—
VII	Э-104	3,00	0,90	0,40	—
VII	Э-79	3,60	2,20	0,30	—
VII—IX	Г-49	3,50	2,50	0,34	—
VIII	Г-48	3,60	0,50	0,34	—
VIII	Г-40	2,40	18,00	0,28	—
VIII	Э-75	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	3,40	2,70	0,36	—
IX	Э-110	3,00	4,00	0,34	—
IX	P-152	4,40	0,90	0,30	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,00	0,90	0,12	—
XI	Г-37	2,00	1,50	0,40	—
XI	Г-35	2,30	3,40	0,30	—
XI	Э-119	0,50	0,50	0,14	—
Среднее	—	2,67	2,82	0,28	—

25 января 1975 г.

I	Э-83	1,90	0,50	0,12	—
IV	Э-87	2,60	1,00	0,16	—
IV—VII	Г-18	3,60	3,00	0,38	—
VI	Э-105	2,50	1,50	0,30	—
VI	Г-16	4,00	3,00	0,60	—
VI—IX	P-164	1,75	1,20	0,08	—
VII	Э-104	2,80	0,80	0,16	—
VII	Э-79	3,40	12,50	0,30	—
VII—IX	Г-49	3,00	7,00	0,44	—
VIII	Г-48	3,20	1,80	0,40	—
VIII	Г-40	3,00	1,50	0,30	—
VIII	Э-75	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	3,40	3,20	0,44	—
IX	Э-110	2,90	0,80	0,38	—
IX	P-152	2,40	0,60	0,28	—
IX	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,80	0,75	0,16	—
XI	Г-35	2,40	4,00	0,28	—
XI	Э-119	3,80	0,50	0,10	—
Среднее	—	2,85	2,54	0,29	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
6 февраля 1975 г.					
I	Э-83	2,00	0,25	0,06	—
IV	Э-87	—	—	—	—
IV—VII	Г-18	5,00	2,40	0,10	—
VI	Э-105	3,00	0,90	0,46	—
VI	Г-16	4,60	30,00	0,90	—
VI—IX	Р-164	2,00	0,80	0,14	—
VII	Э-104	3,20	0,60	0,24	—
VII	Э-79	4,40	0,70	0,20	—
VII—IX	Г-49	5,00	0,80	0,16	—
VIII	Г-48	4,80	2,00	0,12	—
VIII	Г-40	4,00	3,80	0,12	—
VIII	Э-75	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	3,50	2,00	0,36	—
IX	Э-110	4,80	0,60	0,40	—
IX	Р-152	—	—	—	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,00	1,05	0,10	—
XI	Г-35	2,40	2,00	0,20	—
XI	Г-37	2,20	1,80	0,36	—
XI	Э-119	0,70	0,25	0,18	—
Среднее	—	3,35	3,12	0,26	—

16 февраля 1975 г.					
I	Э-83	2,00	1,00	0,10	—
IV	Э-87	3,00	2,60	0,36	—
IV, VII	Г-87	—	—	—	—
VI	Э-105	3,00	0,75	0,40	—
VI	Г-16	4,80	25,00	0,60	—
VI—IX	Р-164	2,00	1,25	0,20	—
VII	Э-104	4,00	1,00	0,30	—
VII	Э-79	4,40	1,00	0,14	—
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-48	4,60	28,00	0,30	—
VIII	Г-40	4,00	2,60	0,30	—
VIII	Э-75	4,80	4,00	0,30	—
VIII—IX	Э-111	4,00	5,00	0,30	—
IX	Э-110	4,60	1,50	0,40	—
IX	Р-152	3,40	1,70	0,34	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,00	1,25	0,16	—
XI	Г-37	2,40	1,50	0,36	—
XI	Г-35	2,50	2,50	0,14	—
XI	Э-119	0,40	0,50	0,10	—
Среднее	—	3,29	4,79	0,28	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
26 февраля 1975 г.					
I	Э-83	2,00	0,50	0,12	—
IV	Э-87	3,00	1,70	0,20	—
IV—VI	Г-18	5,00	0,80	0,50	—
VI	Э-105	4,00	0,80	0,30	—
VI	Г-16	4,00	5,00	0,50	—
VI—VII—VIII	P-164	2,30	0,90	0,10	—
VII	Э-104	4,00	0,80	0,10	—
VII	Э-79	4,40	3,00	0,26	—
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-48	5,00	1,50	0,40	—
VIII	Г-40	4,40	1,80	0,30	—
VIII	Э-75	4,40	3,60	0,50	—
VIII—IX	Э-111	4,40	12,50	0,26	—
IX	Э-110	4,00	3,50	0,20	—
IX	P-152	3,00	1,00	0,24	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,90	1,20	0,12	—
XI	Г-35	2,80	3,00	0,28	—
XI	Г-37	2,30	1,50	0,30	—
XI	Э-119	0,44	0,40	0,14	—
Среднее	—	3,63	2,42	0,27	—

9 марта 1975 г.

I	Э-83	2,00	0,30	0,16	—
IV	Э-87	3,10	1,50	0,20	—
IV—VI	Г-18	4,60	0,50	0,40	—
VI	Э-105	3,00	0,45	0,30	—
VI	Г-16	4,00	1,80	0,50	—
VI—VII— —VIII—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-104	3,00	0,90	0,32	—
VII	Э-79	4,00	0,50	0,12	—
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-40	3,00	1,80	0,40	—
VIII	Г-48	—	—	—	—
VIII	Э-75	4,40	3,60	0,36	—
VIII—IX	Э-111	4,20	2,00	0,50	—
IX	Э-110	4,40	2,50	0,24	—
X	Э-116	—	—	—	—
IX	P-152	2,80	1,25	0,40	—
XI	Г-30	1,60	0,75	0,34	—
XI	Г-35	2,30	0,80	0,20	—
XI	Г-37	2,00	1,00	0,24	—
XI	Э-119	0,50	0,25	0,10	—
Среднее	—	2,93	1,24	0,28	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
21 марта 1975 г.					
I	Э-83	2,40	0,50	0,15	12,25
IV	Э-87	4,60	1,25	0,24	14,00
IV—VII	Г-18	5,60	0,85	0,17	5,40
VI	Э-105	3,50	0,44	0,40	10,80
VI	Г-16	4,50	10,0	0,30	5,40
VI—I	P-164	—	—	—	—
VII	Э-79	4,60	0,20	0,30	14,50
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-48	4,20	0,70	0,50	4,15
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	5,00	2,00	0,38	10,80
VIII—IX	Э-111	4,60	1,45	0,40	6,70
IX	Э-110	4,60	1,90	0,40	5,50
IX	P-152	3,00	0,50	0,15	7,26
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,30	0,90	0,26	5,50
XI	Г-37	2,40	0,95	0,40	6,00
XI	Г-35	3,00	0,50	0,35	3,80
XI	Э-119	0,65	<0,05	0,04	5,75
Среднее	—	3,97	1,48	0,30	7,97

1 апреля 1975 г.

I	Э-83	4,40	0,25	0,10	6,00
IV	Э-87	6,40	1,00	0,16	7,00
IV—VII	Г-18	5,00	1,00	0,30	4,20
VI	Э-105	3,40	1,00	0,16	8,20
VI	Г-16	4,60	2,50	0,35	5,26
VII	Э-104	—	—	—	—
VII	Э-79	4,00	0,25	0,12	8,10
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-48	4,40	20,00	0,40	4,70
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	5,00	2,90	0,30	5,90
VIII—IX	Э-111	—	—	—	—
IX	Э-110	4,00	4,00	0,20	3,66
IX	P-152	3,00	2,50	0,30	6,40
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,00	0,70	0,16	5,00
XI	Г-35	2,50	0,50	0,24	3,90
XI	Г-37	2,00	1,00	0,40	5,00
XI	Э-119	0,60	0,25	0,08	3,40
Среднее	—	3,66	2,91	0,23	5,53

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
10 апреля 1975 г.					
I	Э-83	—	—	—	—
IV	Э-87	3,50	2,70	0,40	—
IV—VII	Г-18	4,00	2,80	0,16	—
VI	Э-105	3,00	2,50	0,12	—
VI	Г-16	3,90	2,00	0,30	—
VI—IX	Р-164	—	—	—	—
VII	Э-79	3,90	4,00	0,25	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VIII	Г-40	3,70	3,20	0,04	—
VIII	Г-48	—	—	—	—
VIII	Э-75	4,00	2,40	0,35	—
VIII—IX	Э-111	3,70	4,00	0,20	—
IX	Э-110	3,50	4,00	0,20	—
IX	Р-152	2,50	3,20	0,15	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,20	2,60	0,20	—
XI	Г-35	2,50	2,40	0,14	—
XI	Г-37	2,20	2,60	0,20	—
XI	Э-119	0,70	1,60	0,16	—
Среднее	—	3,09	2,86	0,21	—

20 апреля 1975 г.

I	Э-83	2,20	0,40	0,10	10,80
IV	Э-87	3,20	0,90	0,36	13,30
IV—VII	Г-18	5,40	0,70	0,40	3,50
VI	Г-16	5,40	2,50	0,22	5,40
VI	Э-105	—	—	—	—
VI—IX	Р-164	—	—	—	—
VII	Э-79	5,60	0,50	0,10	15,65
VII	Э-104	—	—	—	—
VIII	Г-48	4,00	2,00	0,50	4,15
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	5,00	0,90	0,36	8,50
VIII—IX	Э-111	3,50	2,80	0,39	5,40
IX	Э-110	4,00	1,50	0,44	4,75
IX	Р-152	3,40	2,50	0,33	5,40
X	Э-117	—	—	—	—
XI	Г-30	2,40	1,30	0,08	4,15
XI	Г-35	3,00	0,30	0,22	3,70
XI	Г-37	2,40	0,60	0,22	4,15
XI	Э-119	1,00	0,00	0,05	3,50
Среднее	—	3,81	1,27	0,27	6,60

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
30 апреля 1975 г.					
I	Э-83	2,00	0,30	<0,04	—
IV	Э-87	3,00	0,75	0,11	—
IV—VII	Г-18	5,00	0,50	0,37	—
VI	Э-105	3,00	50,00	0,50	—
VI	Г-16	5,00	2,10	0,35	—
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-79	4,40	0,50	0,16	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	4,60	2,50	0,50	—
VIII	Г-48	5,00	1,00	0,42	—
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	5,00	0,75	0,40	—
VIII—IX	Э-111	4,00	2,30	0,40	—
IX	Э-110	4,00	2,00	0,50	—
IX	P-152	2,70	0,80	0,18	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,00	2,50	0,06	—
XI	Г-35	3,00	0,25	0,16	—
XI	Г-37	2,30	1,00	0,26	—
XI	Э-119	0,70	0,0	0,13	—
Среднее	—	1,48	4,20	0,25	—

10 мая 1975 г.

I	Э-83	—	—	—	—
IV	Э-87	2,20	1,25	0,20	—
IV—VII	Г-18	4,00	20,0	0,60	—
VI	Э-105	2,20	0,50	0,26	—
VI	Г-16	4,20	2,30	0,35	—
VI—VII— —VIII—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-79	4,00	0,60	0,25	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-48	4,00	21,00	0,40	—
VIII	Г-48	4,00	1,80	0,50	—
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	3,40	0,65	0,45	—
VIII—IX	Э-111	3,20	2,90	0,50	—
IX	Э-110	3,00	0,77	—	—
IX	P-152	2,20	1,00	0,27	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,50	1,10	0,12	—
XI	Г-35	2,00	0,20	0,32	—
XI	Г-37	1,60	0,75	0,34	—
XI	Э-119	0,60	0,10	0,10	—
Среднее	—	2,81	3,66	0,31	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
20 мая 1975 г.					
I	Э-83	1,50	0,25	0,14	8,15
IV	Э-87	2,20	2,10	0,28	12,00
IV—VII	Г-18	4,00	12,50	0,50	3,25
VI	Э-105	2,20	0,50	0,20	10,00
VI	Г-16	3,40	8,00	0,22	7,75
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-79	3,40	0,50	0,25	12,70
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	3,40	10,00	0,40	4,50
VIII	Г-48	3,00	12,50	0,45	10,80
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	3,40	1,20	0,42	3,30
VIII—IV	Э-111	3,00	2,60	0,40	5,10
IX	Э-110	2,50	0,65	0,44	3,85
IX	P-152	2,00	1,15	0,35	5,75
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,40	1,10	0,16	5,70
XI	Г-35	2,00	1,10	0,37	13,80
XI	Г-37	1,40	0,50	0,30	5,10
XI	Э-119	0,50	<0,1	0,14	4,5
Среднее	—	2,46	3,44	0,31	7,66

30 мая 1975 г.

I	Э-83	2,80	9,70	0,22	—
IV	Э-87	3,50	1,50	0,31	—
IV—VII	Г-18	5,20	2,55	0,47	—
VI	Э-105	3,20	1,50	0,30	—
VI	Г-16	—	—	—	—
VII	Э-79	4,0	0,75	0,30	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	4,20	1,10	0,42	—
VIII	Г-48	4,00	2,45	0,50	—
VIII	Э-75	4,00	0,40	0,50	—
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII—IX	Э-111	4,00	3,00	0,50	—
IX	Э-110	3,80	1,00	0,45	—
IX	P-152	3,30	1,25	0,38	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,90	1,00	0,19	—
XI	Г-35	3,00	0,75	0,010	—
XI	Г-37	2,20	1,22	0,30	—
XI	Э-119	0,60	0,10	0,04	—
Среднее	—	3,33	1,89	0,33	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
10 июня 1975 г.					
I	Э-83	2,90	0,50	0,05	10,80
IV	Э-87	3,50	1,25	0,30	15,50
IV—VII	Г-18	5,00	15,00	0,50	3,75
VI	Э-105	3,20	0,40	0,30	13,20
VI	Г-16	4,20	1,80	0,33	3,90
VII	Э-79	3,90	0,65	0,25	14,50
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	5,00	1,00	0,35	7,50
VIII	Г-48	4,00	0,75	0,35	5,00
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	4,00	0,34	0,35	13,00
VIII—IX	Э-111	3,90	1,00	0,45	3,25
IX	Э-110	3,90	1,30	0,42	4,70
IX	P-152	3,00	1,15	0,30	5,10
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,80	1,00	0,15	6,60
XI	Г-35	3,20	0,25	0,30	5,55
XI	Г-37	2,30	0,90	0,30	5,40
XI	Э-119	0,60	0,16	0,04	4,20
Среднее	—	3,40	1,72	0,29	7,62

30 июня 1975 г.

I	Э-83	1,90	0,2	0,10	—
IV	Э-87	3,50	1,35	0,14	—
IV—VII	Г-18	4,40	3,00	0,50	—
VI	Э-105	3,00	1,50	0,24	—
VI	Г-16	4,00	2,50	0,35	—
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-79	3,00	1,30	0,39	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	3,20	12,50	0,24	—
VIII	Г-48	3,85	2,50	0,08	—
VIII	Г-40	3,85	—	—	—
VIII	Э-75	3,00	0,25	0,50	—
VIII—IX	Э-111	2,50	2,00	0,30	—
IX	Э-110	3,50	1,20	0,40	—
IX	P-152	3,20	2,80	0,25	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,80	2,30	0,16	—
XI	Г-35	2,30	1,0	0,30	—
XI	Г-37	2,50	1,50	0,35	—
XI	Э-119	0,62	0,22	0,04	—
Среднее	—	2,89	2,26	0,27	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
15 июля 1975 г.					
I	Э-83	2,00	0,50	0,10	9,20
IV	Э-87	4,00	1,25	0,16	13,60
IV—VII	Г-18	5,20	1,50	0,82	5,25
VI	Э-105	3,80	1,00	0,20	10,00
VI	Г-16	6,00	0,22	0,60	4,05
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-79	5,00	1,00	0,40	16,10
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	5,00	2,50	0,25	6,60
VIII	Г-48	5,00	2,25	0,24	8,70
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	4,30	4,75	0,50	10,50
VIII—IX	Э-111	3,70	1,50	0,40	5,60
IX	Э-110	4,00	0,35	0,37	6,65
IX	P-152	3,40	6,00	0,30	6,60
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,00	0,50	0,20	6,00
XI	Г-35	3,00	0,20	0,25	4,35
XI	Г-37	2,40	0,80	0,50	6,60
XI	Э-110	0,50	0,12	0,04	6,50
Среднее	—	3,79	1,53	0,33	7,89

30 июля 1975 г.

I	Э-83	—	—	—	—
IV	Э-87	4,20	0,90	0,60	—
IV—VII	Г-18	5,00	1,30	0,50	—
VI	Э-105	3,70	0,55	0,40	—
VI	Г-16	4,55	1,15	0,45	—
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII	Э-79	4,40	2,50	0,25	—
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-48	—	—	—	—
VIII	Г-40	4,00	1,10	0,50	—
VIII—IX	Э-111	4,00	1,17	0,50	—
IX	Э-110	4,60	0,40	0,50	—
IX	P-152	3,00	1,30	0,32	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,10	0,50	0,14	—
XI	Г-35	3,00	0,25	0,12	—
XI	Г-37	2,40	6,50	0,60	—
XI	Э-119	0,75	0,25	0,04	—
Среднее	—	3,52	1,38	0,38	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
15 августа 1975 г.					
I	Э-83	2,00	0,55	0,10	10,60
IV	Э-87	4,00	0,85	0,32	13,60
IV—VII	Г-18	5,00	1,20	0,35	3,75
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VI	Г-16	4,60	2,00	0,32	6,80
VI	Э-105	—	—	—	—
VII	Э-79	4,20	1,50	0,25	12,25
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	4,60	6,00	0,40	6,90
VIII	Г-48	4,20	2,00	0,38	4,50
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	3,50	10,00	0,30	8,10
VIII—IX	Э-111	3,20	1,50	0,40	6,90
IX	Э-110	4,00	0,75	0,38	7,00
IX	P-152	2,50	2,70	0,35	6,80
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,00	0,80	0,14	8,40
XI	Г-35	2,50	0,30	0,25	3,57
XI	Г-37	2,30	1,27	0,27	8,40
XI	Э-119	0,60	0,12	0,08	6,80
Среднее	—	3,28	2,10	0,29	2,62
30 августа 1975 г.					
I	Э-83	1,80	0,50	0,20	—
IV	Э-87	2,85	1,42	0,27	—
IV—VII	Г-18	4,00	1,55	0,42	—
VI—IX	P-164	—	—	—	—
VI	Г-16	4,00	1,90	0,40	—
VI	Э-105	—	—	—	—
VII	Э-79	3,60	0,75	0,32	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII—VIII—IX	Г-49	4,00	2,40	0,41	—
VIII	Г-48	3,30	2,00	0,50	—
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	4,00	2,40	0,35	—
VIII—IX	Э-111	—	—	—	—
IX	Э-110	2,80	0,90	0,35	—
IX	P-152	2,50	0,50	0,40	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	1,70	1,25	0,33	—
XI	Г-35	2,50	0,40	0,28	—
XI	Г-37	3,60	3,25	0,40	—
XI	Э-119	0,36	0,18	0,16	—
Среднее	—	2,93	1,39	0,34	—

Горизонт	Номер скважины	Zn	Pb	Cd	F
10 сентября 1975 г.					
I	Э-83	—	—	—	—
IV	Э-87	3,60	1,50	0,28	13,80
IV—VII	Г-18	4,60	1,10	0,45	3,65
VI	Г-16	5,00	1,10	0,40	3,17
VI	Э-105	—	—	—	—
VI—IX	Р-164	—	—	—	—
VII	Э-104	—	—	—	—
VII	Э-79	5,00	2,00	0,30	13,80
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-48	4,50	1,30	0,35	3,25
VIII	Г-40	—	—	—	—
VIII	Э-75	4,80	2,70	0,35	10,05
VIII—IX	Э-111	3,75	14,43	0,57	7,05
IX	Э-110	4,05	0,85	0,38	5,00
IX	Р-152	3,30	0,80	0,25	5,50
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,20	2,30	0,22	4,70
XI	Г-35	3,20	0,55	0,37	2,70
XI	Э-119	0,75	0,24	0,14	4,70
XI	Г-37	2,75	1,20	0,35	5,25
Среднее	—	3,65	2,31	0,34	6,36

20 сентября 1975 г.

I	Э-83	2,90	1,00	0,14	—
IV	Э-87	4,00	1,05	0,25	—
IV—VII	Г-18	5,40	0,85	0,40	—
VI	Э-105	—	—	—	—
VI	Г-16	6,00	0,75	0,40	—
VI—IX	Р-164	—	—	—	—
VII	Э-79	5,60	2,50	0,28	—
VII—IX	Г-49	—	—	—	—
VIII	Г-48	—	—	—	—
VIII	Г-40	4,00	0,55	0,32	—
VIII	Э-75	2,50	0,75	0,25	—
VIII—IX	Э-111	3,50	1,25	0,42	—
IX	Э-110	5,00	0,75	0,35	—
IX	Р-152	3,50	1,00	0,24	—
X	Э-116	—	—	—	—
XI	Г-30	2,50	0,85	0,24	—
XI	Г-35	3,20	0,65	0,30	—
XI	Г-37	3,00	1,40	0,36	—
XI	Э-119	0,75	0,14	0,12	—
Среднее	—	3,10	0,96	0,26	—

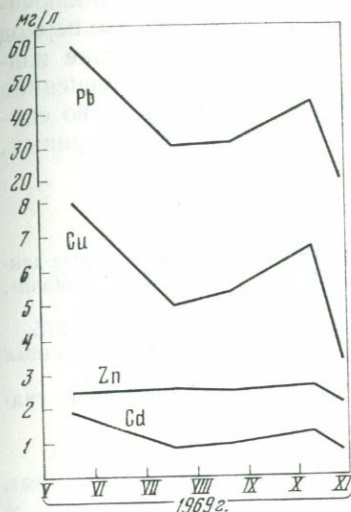
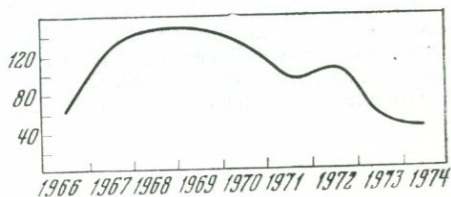


Рис. 4. Изменение концентраций свинца, меди и кадмия в рассолах 11 водоносного горизонта (глуб. 1437—1476 м с мая по ноябрь 1969 г.)

Рис. 5. Изменение активности солнца с 1966 по 1974 г. (в числах Вольфа)



природу процессов планетарной эндогенной активизации и обладаем лишь небольшим количеством фактов, являющихся частными производными этого более сложного по своей природе процесса, но целенаправленная постановка геохимических и геофизических исследований позволит нам ближе подойти к пониманию этого явления.

Аналогичные изменения концентраций во времени регистрируются также для меди и кадмия. При этом изменения концентраций этих элементов образуют совариации с Pb (рис. 4).

Заслуживает внимания положение кратковременных, но высоких концентрационных всплесков свинца, фиксирующихся на отрезках кривой, иллюстрирующей изменение концентраций Pb за 10 лет, отражающих нарастание концентраций Pb во времени. Эти кратковременные всплески очень высоких содержаний свинца являются предвестниками высококабальных землетрясений (Лебедев, 1975). Зафиксированы они дважды в конце апреля — начале мая 1966 г. и в апреле 1976 г., и следующие высокие всплески концентраций свинца за 1—1,5 месяца, предшествующие землетрясениям в данной сейсмоактивной провинции, следует ожидать во втором квартале 1986 г. ¹

Полученные данные показывают, что выявленные колебания свинца охватывают цикл в 10—11 лет. Материалы, любезно предоставленные Лабораторией физики Солнца Государственного астрономического института им. П. К. Штернберга, позволили сопоставить концентрационную кривую, характеризующую изменение кон-

¹ Не исключено повышение концентраций Pb в термальных рассолах Челекена в 1979—1980 гг. в результате активизации глубинных процессов в связи с великим противостоянием планет солнечной системы.

концентраций свинца в рассолах Челекена с 1966 по 1976 г. (включительно), с кривой изменения солнечной активности за этот же период (рис. 5). В системе причинно-следственных связей изменение концентрации свинца в термальных рассолах не следует за изменением активности солнца, а происходит синхронно, о чем отчетливо свидетельствует характер взаимоотношений сопоставляемых кривых.

ЛИТЕРАТУРА

- Лебедев Л. М.* Минералы современных гидротерм Челекена.— В кн.: Новые данные о минералах СССР.— «Труды Минерал. музея им. А. Е. Ферсмана», 1972, вып. 21.
- Лебедев Л. М.* Современные рудообразующие гидротермы. М., «Недра», 1975.
- Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю.* О металлоносности высокоминерализованных термальных вод Челекена.— «Геол. рудн. месторожд.», 1967, № 3.
- Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю.* О балансе рудного вещества, выносимого гидротермами Челекена.— «Докл. АН СССР», 1969, 184, № 4.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, Т. И. ЛОСЕВА, А. И. ЦЕПИН

К МИНЕРАЛОГИИ СОВРЕМЕННОГО МЫШЬЯКОВО-СУРЬМЯНОГО ОРУДЕНЕНИЯ В КАЛЬДЕРЕ УЗОН НА КАМЧАТКЕ

Узono-Гейзерная гидротермальная система на Камчатке проявляется в пределах Восточной вулканической зоны. Приурочена она к кольцевой вулcano-тектонической депрессии, образовавшейся в результате обрушения кровли очага, после извержения огромных масс игнимбритов и пеплов. В западной части кальдеры, к которой приурочена область разгрузки металлоносных гидротерм, С. И. Набоко и С. Ф. Главатских было обнаружено современное мышьяково-сурьмяное рудопроявление (Набоко, Главатских, 1970). Детальное исследование условий разгрузки и химизма гидротерм Узона, а также изучение закономерностей гидрохимической зональности их в очаге разгрузки было проведено Г. Ф. Пилипенко (1971). Большой объем физико-химических исследований проведен А. В. Зотовым, Ю. В. Алехиным и Н. Н. Колпаковой.

Исследования по изучению минералогии рудных новообразований проводились авторами преимущественно в пределах Восточного термального поля и Фумарольного озера (озерко 4-е). В настоящей статье характеризуются минералогические особенности лишь основных, резко преобладающих, рудных минералов, которые не получили должного освещения в предшествующих работах (Набоко, Главатских, 1971; Озерова, Лебедев и др., 1973).

МИНЕРАЛЫ СОВРЕМЕННЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ

Восточное термальное поле представляет собой сильно выложенную, местами заболоченную поверхность с многочисленными бурлящими воронками — озерками, грязевыми котлами и кипящими малодебитными источниками, расположенными на одном гипсометрическом уровне. Широко распространены в различной степени прогретые термальные площади с рассредоточенными в их пределах выходами парогазовых струй. Зеркало термальных вод

Химический состав воды источника Центрального по Г. Ф. Пилипенко
(аналитик Г. Д. Вейнребе)

Компонент	мг/л	Компонент	мг/л	Компонент	мг/л
H ⁺	Не обн.	Ti ⁴⁺	Не обн.	H ₂ AsO ₃ ⁻	Не обн.
NH ₄ ⁺	6,7	As ³⁺	2,0	HPO ₄ ⁻	0,08
K ⁺	98	F ⁻	1,5	NO ₂ ⁻	Не обн.
Na ⁺	1144	Cl ⁻	1853,5	NO ₃ ⁻	»
Mg ²⁺	2,2	Br ⁻	3,5	CO ₂	17,6
Ca ²⁺	47,5	J ⁻	0,5	H ₂ S	Не обн.
Fe ³⁺	0,3	SO ₄ ²⁻	124,3	H ₂ SiO ₃	211,6
Fe ²⁺	Не обн.	HSO ₄ ⁻	Не обн.	В том числе	
Al ³⁺	0,2	HS ⁻	»	коллоидная	103,6
Mn ²⁺	0,2	S ₂ O ₃ ²⁻	»	HBO ₂	265
Cu ²⁺	0,002	SO ₃ ²⁻	»	Общая минера-	3778,7
Pb ²⁺	Не обн.	HCO ₃ ⁻	17,7	лизация	
Zn ²⁺	0,3	CO ₃ ²⁻	Не обн.		

расположено практически у самой поверхности. Воды, по данным Г. Ф. Пилипенко (1971), хлоридно-натриевые с минерализацией, варьирующей от 1,5 до 4,5 г/л. Они характеризуются высокими температурами и повышенным содержанием редких щелочей, бора, мышьяка и сурьмы; значения рН колеблются от 6 до 8. В табл. 1 приведены данные химического анализа воды источника Центрального, являющейся типичной для термальных вод этого участка.

По данным А. В. Зотова, скважинами ручного бурения на глубинах 2—4 м вскрываются термальные воды с температурой до 105° С. Главными компонентами являются Na⁺ (1,5 г/л) и Cl⁻ (2,3 г/л), содержание SO₄²⁻ не превышает 100 мг/л; общая минерализация около 4 г/л. Содержание сероводорода (по потенциметрическим данным) не превышает 0,1—0,3 мг/л (преимущественно в виде HS⁻). Концентрации мышьяка варьируют в узких пределах: от 5 до 7 мг/л, а сурьмы — в более широких: от 0,005 до 0,5 мг/л. Указывается на резкое обогащение термальных вод в приповерхностной зоне сероводородом на 1—2 порядка, в отдельных участках — мышьяком до 30—50 мг/л. На основании проведенных исследований и расчетов А. В. Зотов и другие приходят к выводу, что в целом для гидротерм Узона из всего растворенного мышьяка доля гидросульфидного комплекса (HAs₂S₄) не превышает 1—5%. Роль аналогичного комплекса в переносе сурьмы также невелика. Отмечается также, что найденные значения рН и Eh соответствуют условиям существования гидроксокомплексов и конкретно для мышьяка комплекса H₃AsO₃, как в зоне отложения аурипигмента, так и на глубине (1—4 м). Для сурьмы, по-видимому, также преобладающим является комплекс H₃SbO₃.

Наибольшие скопления рудных новообразований в пределах Восточного термального поля локализуются в зоне повышенной

трещиноватости гравелитов, слагающих поле. В пределах указанного участка отмечается значительное количество небольших грифонов, в которых наблюдаются скопления илистых осадков ярко-желтого цвета, а также множество сочащихся проколов с характерными шлейфами ярко-желтых осадков. Закопушками, глубиной 0,5—0,6 м, на этом участке выявляется мышьяково-сурьмяное оруденение. В разрезах здесь наблюдается отчетливо выраженная зональность в распределении рудных минералов, цементирующих, как правило, терригенный материал.

В осевой части центрального участка, к которой приурочены основные выходы хлоридно-натриевых гидротерм, на поверхности широко развиты гейзеритовые коры. Толщина их невелика и варьирует от 1,5—2 мм до 2—3 см. Гейзеритовые коры образуют разобщенные островки, пространство между ними покрыто мелкой щебенкой, состоящей из плоских обломков различных пород (дациты, андезиты, игнимбриты и др.), с тончайшими корочками гейзерита. Мощность гейзеритов и щебенки не превышает 2,5—3 см.

Под щебенкой и гейзеритами располагаются глины, в верхней части (4—6 см) темно-серые, в нижней (7—10 см) — зеленовато-желтые и лимонно-желтые.

Изучение отмытого от глинистых частиц тонкодисперсного рудного пигмента, составляющего от 6 до 18% общего веса исследованных проб, показало, что он преимущественно представлен аурипигментом и примесью реальгара, антимонита и пирита.

Исследование тяжелой фракции под электронным микроскопом (метод суспензий) показало, что 90% исследуемого вещества состоит из мельчайших (до 1 мкм) клиновидных и копьевидных кристалликов аурипигмента (табл. 2). Одиночные кристаллы присутствуют в ограниченном количестве, чаще они, срастаясь, образуют

Таблица 2

Значение межплоскостных расстояний аурипигмента (центральная часть Восточного термального поля)

Аурипигмент, Узон, Восточное поле (данные автора)				Аурипигмент, Аллхар (Минералы, т. I, 1960)			
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
4,79	9	—	—	4,775	10	2,341	2
3,72	1	—	—	3,704	2	2,294	1
3,20	1	—	—	3,181	2	(2,126)	1
3,09	2	2,10	4	3,077	2	2,085	4
—	—	2,05	2	(2,933)	1	2,031	2
2,86	2	1,927	2	2,839	2	(1,923)	2
2,80	4	—	—	2,785	4	(1,864)	1
2,72	7	1,744	9	2,707	6	1,743	8
—	—	—	—	(2,550)	1	1,710	1
2,46	6	1,690	4	2,446	6	1,684	4

дендритовидные агрегаты (см. табл. I,1 в конце книги). Несмотря на чрезвычайно мелкий размер частиц, удалось тем не менее отобрать под микроскопом около 2 мг аурипигмента. В табл. 2 приведены значения его межплоскостных расстояний.

Реальгар составляет не более 5—6% исследуемой массы вещества. Он представлен очень мелкими (0,1 мкм) короткопризматическими кристаллами. Отмечаются как отдельные индивиды, так и их линейные и петельчатые сростки (табл. I,2a). В единичных случаях отмечаются более крупные хорошо окристаллизованные кристаллы реальгара размером до 8 мкм (табл. I,2б). Количество пирита в исследованных пробах не превышает 3—4%. Он представлен чрезвычайно тонкодисперсными (0,2 мкм), но всегда хорошо окристаллизованными частицами. Антимонит хотя и отмечается постоянно, но не превышает 1—2% общей массы вещества. Он наблюдается как в виде отдельных тончайших игольчатых кристалликов (не превышающих в длину 5 мкм), так и в виде метельчатых радиально-лучистых сростков. Отмечаются также сложные сростания его кристаллов, образующих комковатые войлокообразные агрегаты.

Таким образом, эта поверхностная зона (основные нерудные минералы: монтмориллонит, рентгеноаморфный кремнезем, сера) обогащена аурипигментом и ниже будет именоваться аурипигментовой. Мощность ее в различных закопушках в пределах центральной части поля варьирует в широких пределах — от 1—2 до 15—16 см.

Следует отметить, что нередко даже в близко расположенных (0,5—0,7 м) друг от друга закопушках в одной аурипигментовая зона присутствует, а в другой ее нет.

Ниже глинистой, обогащенной аурипигментом зоны расположена песчано-гравийная зона. Проллювиально-делювиальный материал этой зоны представлен окатанными обломками базальта, андезита, дацита, пемзы, опализированных разновидностей этих пород, кварца, различных пироксенов и др. В верхней части размеры обломков этих пород не превышают 1—2 мм, ниже размеры их резко увеличиваются, достигая 1—3 см. Окатанные обломки пород цементируются опалом и агрегатом тонкоигольчатого реальгара. Характер цементации различен — в одних случаях гравийный материал нацело цементируется оранжево-желтым, иногда с черными пятнами и полосами, опалом; в других — окатанные обломки покрываются тонкой оторочкой опала, на поверхности которого располагаются мелкие длиннопризматические кристаллы реальгара (табл. II,1). Рыхлые агрегаты аналогичных кристаллов его заполняют полое пространство между обломочками пород, слабо цементируя их (табл. II,2).

Размеры кристаллов реальгара из этой зоны в различных участках термального поля широко колеблются — от десятых долей до миллиметра до 3—4 мм по оси *c*. Визуально отмечаются следующие простые формы: (120), (110) и (001); наиболее развиты — (120), (011). Очень часто отмечаются полые (по оси *c*) кристаллы (табл. II,3). От обычных они отличаются тем, что форма (011) развивает-

Межплоскостные расстояния реальгара (Восточное термальное поле)

Исследуемый реальгар				β -AsS (Clark, 1970)			
d/h	I	d/h	I	d/h	I	d/h	I
—	—	3,21	9	6,02	3	3,20	8
5,77	3	3,09	2	5,75	4,5	3,08	3
5,41	9	3,00	5	5,40	10	3,00	4
4,68	1	2,95	7	4,65	2	2,93	6
4,47	1	2,90	2	—	—	2,88	3
4,30	2	—	—	4,28	2	2,84	2
4,08	1	2,80	1	4,05	2	2,79	1
—	—	2,74	7	3,75	1	2,73	6
3,70	2	2,72	3	3,68	2	2,71	3
3,63	2	2,67	1	3,61	1	2,65	1

Таблица 4

Химический состав реальгара (Восточное термальное поле), аналитик Т. И. Лосева

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
As	72,30	0967	Sb**	Нет	—
Hg*	Нет	—	S	28,86	901
Tl*	"	—	Se	Нет	—
			Сумма	101,1	

* Чувствительность 0,1—0,2%. ** Чувствительность 0,05%

ся лишь в виде узкой полоски, а центральная часть занята полостью, имеющей в поперечном разрезе гранные очертания, отвечающие комбинации форм (011) и (120). Образование подобных форм обусловлено, по-видимому, очень быстрым ростом кристаллов по оси *c* и резким прекращением их роста впоследствии. Там, где дорастание кристаллов еще происходит, форма (011) образует нормальную головку кристалла. В табл. 3 приведены значения межплоскостных расстояний описываемого реальгара, снятые и расшифрованные в рентгеноструктурной лаборатории ВИМС Г. А. Сидоренко. Полученный набор линий отвечает низкотемпературной β -модификации (Clark, 1970).

Особенности химического состава изучались с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 фирмы «Самеса» (табл. 4). Полученные данные показывают несколько заниженное против стехиометрии содержание серы, а также отсутствие ощутимых изоморфных примесей ртути, таллия, сурьмы и селена.

Мощность реальгаровой зоны в различных участках термального поля варьирует от 6—7 до 10—12 см. В нижней части ее появ-

ляется пирит, покрывающий тонкими пленками поверхность опаловых оторочек. На глубине 30, реже 35 см реальгаровая зона переходит в пиритовую. Размерность окатанных обломков пород в этой зоне заметно увеличивается до 2—2,5 см в общей массе гравелитов, с отдельными более крупными обломками до 5—6 см в диаметре. В различных закопушках размерность окатанных обломков пород неоднородна, в одних они несут следы сортировки, в других наряду с крупными обломками присутствует большое количество мелких (0,3—0,5 см).

Обломочный материал слабо цементируется пиритом, в верхней части зоны тесно ассоциирующим с реальгаром, а в нижней — сантимонитом. Опаловые корочки, покрывающие поверхность окатанных обломков пород, столь характерные для реальгаровой зоны, здесь присутствуют в виде тончайших пленок или отсутствуют вовсе. Обломки пород, как правило, покрыты тончайшими (сотые доли мм) корочками пирита. Поровые пространства в гравелитах этой зоны заполняются мелким, в значительной части замещенным пиритом, терригенным материалом и мельчайшими кристаллами (0,1—0,5 мм) пирита. Кристаллы представлены преимущественно гексаэдрами, реже — комбинацией их с октаэдрами. В табл. 5 приведены результаты анализа пирита из этой зоны, выполненные с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46. Как видно из анализа, пирит характеризуется простотой состава, отсутствием заметных количеств как изоморфных примесей, так и отсутствием микровключений других минеральных фаз¹. Это согласуется с размерами элементарной ячейки $a = 5,422 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Таблица 5

Химический состав пирита (Восточное термальное поле)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Si	Нет	—	Co	Нет	—
Fe	45,32	811	Zn	0,03	—
Cu	Нет	—	As	Нет	—
Au	"	—	S	52,46	1636
Ni	"	—			
—	—	—	Сумма	97,81	—

Как уже отмечалось, в нижней части зоны (в 40—45 см от поверхности) с пиритом тесно ассоциирует антимонит. На поверхности обломков пород он образует тонкие шероховатые корочки, в отдельных случаях с отчетливой микрочковидной поверхностью. Кроме того, в полостях между обломками антимонит наблюдается в виде

¹ Подобное заключение относится только к хорошо окристаллизованным разновидностям пирита, входящим в состав цемента.

Межплоскостные расстояния антимонита из современных рудопроявлений
Узона

Антимонит				ASTM		Berry, Tompson, (1962)		Рентгенометрический определятель мине- ралов (1977)	
Восточное термаль- ное поле		Фумароль- ное озеро							
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n
—	—	—	—	16	7,99	—	—	—	—
—	—	1	(5,63)	36	5,654	3	5,64	2	(5,60)
1	5,08	2	5,05	57	5,052	4	5,07	3	5,076
—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,558
1	3,962	1	(3,95)	28	3,987	2	4,00	2	3,933
—	—	—	—	29	3,632	—	—	—	—
6	3,558	9	3,58	67	3,573	10	3,58	9	3,566
—	—	—	—	72	3,556	—	—	—	—
1	3,472	—	—	25	3,458	—	—	—	—
2	3,411	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1	3,371	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	18	3,178	—	—	—	—
—	—	1	3,135	37	3,128	2	3,14	4	3,121
10	3,053	10	3,04	95	3,053	2	3,06	9	3,045
9	2,772	8	2,766	100	2,764	3	2,76	9	2,757
5	2,679	1	2,684	52	2,680	1	2,67	6	2,670
1	2,620	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2,542	4	2,531	46	2,525	4	2,52	4	2,598
—	—	—	—	—	—	—	—	9	2,511
—	—	—	—	22	2,426	1	2,43	3	2,427
—	—	—	—	44	2,227	1	2,26	5	2,271
—	—	1	2,226	25	2,233	2	2,22	5	2,217
—	—	—	—	7	2,202	—	—	—	—
—	—	—	—	6	2,185	—	—	—	—
2	2,098	2	2,105	21	2,101	3	2,10	8	2,087
—	—	—	—	12	2,088	—	—	—	—
—	—	—	—	10	1,992	1/2	1,994	—	—
6	1,943	5	1,943	46	1,940	5	1,933	10	1,933
3	1,917	2	1,914	35	1,920	—	—	7	1,912
—	—	—	—	9	1,885	1/2	1,881	—	—
—	—	—	—	9	1,871	—	—	—	—
1	(1,859)	—	—	5	1,858	1/2	1,852	2	1,854
—	—	—	—	9	1,846	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1/2	1,781	1	1,789
4	1,730	1	1,732	19	1,729	3	1,728	7	1,720
6	1,693	—	—	34	1,6906	4	1,692	10	1,687
—	—	—	—	8	1,6358	1/2	1,639	2	1,623
—	—	—	—	10	1,5431	1	1,528	3	1,539
2	1,526	—	—	16	1,5280	—	—	6	1,518
—	—	—	—	5	1,4837	2	1,484	2	1,478
—	—	—	—	5	1,4617	—	—	—	—
—	—	—	—	7	1,4441	2	1,445	—	—
—	—	—	—	5	1,4937	—	—	3	1,437
—	—	—	—	—	—	1/2	1,402	3	1,394
—	—	—	—	—	—	1/2	1,361	2	1,352
1	1,312	4	1,309	—	—	3	1,312	7	1,305

Таблица 6 (окончание)

Антимонит				ASTM		Berry, Tompson, (1962)		Рентгенометрический определитель минералов (1957)	
Восточное термальное поле		Фумароль- ное озеро							
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
—	—	—	—	—	—	1	1,293	1	1,287
1	1,241	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,236
—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,197
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,183
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,167
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,142
1	1,109	—	—	—	—	—	—	5	1,108
—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,079

войлокообразных, спутанно-волоконистых агрегатов, часто нацело заполняющих эти полости.

Изучение антимонитовых корочек и тончайших налетов на поверхности обломков под растровым электронным микроскопом показало, что они являются микродрузами прекрасно образованных кристаллов антимонита (табл. III). Размеры кристаллов варьируют от тысячных долей до 1 мм по оси *c*. Визуально определяются следующие формы: *m* (110), *b* (010), *s* (113) и *p* (111); находясь в комбинации, в одних случаях резко преобладает *m* (110), в других — *b* (010). В последнем случае кристаллы резко уплощены по *b*. Грани, как правило, гладки, но в отдельных случаях отмечается столь характерная для антимонита грубая вертикальная их штриховка (табл. IV). Часто на поверхности ранее образованных кристаллов наблюдается большое количество вновь зарождающихся более мелких кристалликов. Таких зарождений множество, поскольку процесс образования антимонита продолжается и в настоящее время. Особенно ярко это проявляется в рыхлых цементационных агрегатах антимонита (табл. V).

Значение межплоскостных расстояний, полученных и расшифрованных А. А. Анисимовой в рентгеноструктурной лаборатории ИГЕМ АН СССР, приведены в табл. 6.

Особенности химического состава антимонита из центральной части Восточного термального поля изучались с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 фирмы «Сатеса». Результаты анализа приведены в табл. 7. Изучение особенностей распределения установленных примесей Fe и As показало, что примесь железа обусловлена мельчайшими микровключениями. Примесь мышьяка является изоморфной. При этом обнаружено, что в различных зернах антимонита содержание As неодинаково; есть зерна, где он

Химический состав антимонита (Восточное термальное поле).
Аналитик Т. И. Лосева

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Si	Нет	—	Tl	Нет	—
Fe	0,15	—	As	1,60	0021
Sb	69,85	0573	S	27,68	0863
Bi	Нет	—	Se	Нет	—
Hg	"	—			
			Сумма	99,28	—

отсутствует вовсе, но в большинстве исследованных зерен его содержание варьирует от десятых долей до 4,5%.

В этой же зоне с антимонитом ассоциирует игольчатый минерал светло-желтого цвета, располагающийся на поверхности обломков в виде неправильных скоплений длиннопризматических кристаллов или образующий радиально-лучистые агрегаты (табл. VI, 1). По внешнему виду кристаллы этого минерала близки к длиннопризматическим кристаллам реалгара (отличие — цвет), с очень сильным блеском. В зоне, обогащенной антимонитом, описываемый минерал встречается довольно часто, но в ничтожно малых количествах. Качественно, в отдельных зернышках, определены мышьяк и сера. Для рентгеноструктурного анализа удалось отобрать небольшое количество вещества. Полученные значения межплоскостных расстояний (табл. 8) не отвечают ни одному из известных сульфидов мышьяка (учитывая и модификации). Ввиду возможного дефицита серы в системе не исключено образование мышьякового аналога кермезита (Sb_2S_2O) — As_2S_2O .

Изложенная выше характеристика разреза рудопроявлений сурьмы и мышьяка, формирующихся в приповерхностной зоне

Таблица 8

Межплоскостные расстояния желтых игольчатых кристаллов, ассоциирующих с антимонитом

<i>l</i>	<i>d/h</i>	<i>l</i>	<i>d/h</i>	<i>l</i>	<i>d/h</i>
1	5,72	4	3,02	1	1,742
9	5,64	4	2,93	2	1,710
1	5,41	10	2,82	1	1,683
10	5,16	2	2,69	3	1,612
2	4,64	2	2,31	1	1,541
1	4,19	1	2,16	1	1,513
9	3,77	1	2,05	2	1,433
2	3,58	2	1,871	1	1,407
8	3,30				

(от 0 до 0,6 м) гравелитовых отложений Восточного термального поля, является сводной по материалам 22 разрезов. В одних разрезах присутствуют все три зоны (аурипигментовая, реальгаровая и антимонит-пиритовая), последовательно сменяя одна другую с глубиной; иногда выпадает аурипигментовая зона, а реальгаровая при этом находится практически у самой поверхности. Нередко отсутствует антимонитовая минерализация и под реальгаровой зоной, в этом случае расположена чисто пиритовая зона. Следует отметить также, что такие минералы, как киноварь, метациннабарит, арсениопирит, халькопирит (и другие сульфиды меди), Sb-Pb сульфосоли, скородит и тем более пентландит, ни в одном из изученных разрезов среди современных рудных новообразований нами не были встречены.

В нескольких закопушках, как единичные находки, отмечаются сфалерит и галенит. Сфалерит в ничтожных количествах был обнаружен в двух закопушках у самого уреза воды оз. Хлоридного, на глубине 12—15 см от поверхности. В обоих случаях он тесно ассоциирует с пиритом и реальгаром. Визуально отмечались несколько кристаллов, размером 0,2—0,3 мм в диаметре, представленные комбинацией двух, более или менее одинаково развитых тетраэдров с сильно корродированными гранями и притупленными ребрами. Четких возрастных взаимоотношений с пиритом не отмечалось. Реальгар более поздний — отчетливо наблюдается нарастание мелких призматических кристалликов его на корродированную поверхность кристаллов сфалерита. В табл. 9 приведены результаты анализа сфалерита, выполненного на микрозонде MS-46 (фирма «Сатеса»). Приведенные данные показывают, что сфалерит из закопушек у оз. Хлоридного представлен маложелезистыми разновидностями, содержащими небольшую примесь кадмия и ничтожную — меди. В табл. 10 приведены значения межплоскостных расстояний этого сфалерита.

Галенит в крайне незначительных количествах был обнаружен в закопушках в западной части поля в районе Пульсирующего источ-

Таблица 9

Химический состав сфалерита (Восточное термальное поле, район оз. Хлоридное). Аналитик Т. И. Лосева

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Zn	66,23	1012	Hg	Нет	—
Fe	0,57	1	Cu	0,02	—
Mn	Нет	—	As	Нет	—
Cd	0,32	—	S	32,69	1093
Tl	Нет	—			
			Сумма	99,83	—

Значения межплоскостных расстояний сфалерита
(Восточное термальное поле, район оз. Хлоридного)

Сфалерит исследуемый		Сфалерит исследуемый		Сфалерит (Berry, Thompson, 1962)		Сфалерит (Berry, Thompson 1962)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
4	3,24	1	1,552	—	—	—	—
10	3,13	3	1,358	10	3,12	3	1,352
3	2,71	1	1,340	2	2,70	—	—
3	2,89	1	1,214	—	—	1	1,212
9	1,904	6	1,088	8	1,910	5	1,106
3	1,782	4	1,060	—	—	3	1,042
10	1,628	4	1,020	7	1,631	—	—

ника. Здесь, на глубине 10—12 см от поверхности, среди пиритизированных гравелитов были обнаружены корочки опала 2—2,5 см толщиной, крайне неравномерно окрашенного в темно-серый и черный цвета. Изучение этого опала под микроскопом показало, что его окраска обусловлена включениями тонкодисперсного глобулярного пирита. Глобули его размером в 1—3 мкм неравномерно распределяются в массе опала, обуславливая тем самым пятнистость окраски. Глобули пирита (табл. VI, 2) в описываемом опале нередко образуют неправильные стяжения и сферические агрегаты (глобулиты). В краевых частях корочек в опаловой массе иногда отмечаются мельчайшие (5—8 мкм) неправильные зернышки сфалерита и почти таких же размеров (от 2 до 12 мкм) выделения галенита. По характеру взаимоотношений сфалерита и галенита последний явно более поздний (его мельчайшие зернышки изредка нарастают на поверхность несколько более крупных зерен сфалерита).

В табл. 11 приведены данные по определению основных компонентов сфалерита, выполненные на микрозонде MS-46, единичными замерами с очень мелкого (7—8 мкм) зерна.

Таблица 11

Химический состав сфалерита (Восточное термальное поле, район источника Пульсирующий). Аналитик А. И. Цепин

Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Zn	62,37	0953
Fe	0,21	—
Cd	0,23	—
S	29,07	0906
Сумма	91,88	—

Химический состав галенита (Восточное термальное поле, район источника Пульсирующий). Аналитик А. И. Цепин

Компоненты	Содержание, %	Атомные количества	Компоненты	Содержание, %	Атомные количества
Pb	85,90	0,414	Tl	"	—
Ag	Her	—	Sb	"	—
Bi	"	—	S	13,48	0,420
Hg	"	—			
			Сумма	99,38	—

Таблица 13

Значение межплоскостных расстояний галенита (Восточное термальное поле, район источника Пульсирующий)

Галенит исследуемый		Галенит исследуемый		Галенит (Berry, Thompson, 1962)		Галенит (Berry, Thompson, 1962)	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
8	3,43	3	1,636	9	3,44	—	—
2	3,10	2	1,485	—	—	2	1,486
10	1,96	5	1,322	10	2,98	4	1,321
9	2,096	4	1,206	8	2,10	4	1,206
2	1,904	1	1,051	—	—	2	1,050
6	1,792	2	1,005	5	1,791	3	1,003
3	1,714	2	0,992	3	1,710	3	0,989

На поверхности темных, пигментированных пиритом, опаловых корочек отмечаются редкие очень мелкие кристаллы галенита (табл. VI, 3). Их размеры варьируют от 50 мкм до 0,1 мм в поперечнике. Облик кристаллов гексаэдрический. Химический состав этого галенита был изучен с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 (табл. 12). В пределах точности метода исследуемый галенит является беспримесным сульфидом свинца. В табл. 13 приведены значения межплоскостных расстояний описываемого галенита.

В центральной части Восточного термального поля наблюдаются многочисленные парящие проколы и небольшие (около 30 см в диаметре) грифоны малодебитных источников. На стенках каналов указанных проколов и на дне ряда грифонов наблюдается желтый тонкодисперсный осадок, отложение которого происходит и в настоящее время. Полуколичественным спектральным анализом в осадке отмечается большое количество кремния и мышьяка, а также постоянная примесь сурьмы (до 1%). Цвет осадка предполагал присутствие в нем аурипигмента. Попытка выделить последний путем

простой отмывки водой не увенчалась успехом. Тогда методом отмучивания в воде этот осадок был разделен на три фракции. Размер наиболее крупной составлял не более 0,05—0,1 мм. В количественном отношении эта фракция составляет не более 10—12% от общей массы вещества. Другая, средняя фракция размером в 0,01—0,05 мм составляет около 15—20% и, наконец, третья—самая тонкая (менее 0,01 мм) является преобладающей (не менее 70% от общей массы осадка). При отстаивании третьей фракции в течение суток осадок заметно дифференцировался на три постепенно переходящих один в другой и отличающихся по цвету слоя. Верхняя часть осадка серовато-белого цвета составляла около половины его объема, ниже он приобретает желтовато-серый цвет (около $\frac{1}{4}$) и в самой нижней части, составляющей также около $\frac{1}{4}$ объема, осадок окрашен в желтый цвет. Осадок, составляющий нижнюю и часть промежуточной зоны, был отделен от его верхней (серовато-белой) части.

Изучение минерального состава разделенных фракций показало, что первая (самая крупная) фракция представлена мелкими обломками опализированных пород и очень редкими призматическими кристаллами реальгара и метельчатými сростками антимонита. Средняя фракция состоит преимущественно из мельчайших комочков тонкокристаллической серы (около 60%), короткопризматических кристаллов реальгара (~15%), радиально-лучистых и губчатых агрегатов антимонита (около 10%) и тончайшего дисперсного вещества третьей фракции (~15%). Здесь же наблюдаются очень редкие кристаллики призматического габитуса с сильным блеском, блекло-желтого цвета. Изредка они отмечаются в виде радиально-лучистых сростков. Эти кристаллы не отличаются от аналогичных кристаллов, отмечавшихся в ассоциации с антимонитом в нижних зонах рудопроявлений. В табл. 14 приведены значения межплоскостных расстояний для светло-желтых призматических кристаллов из грифонов. Сравнивая их с данными, приведенными в табл. 8, видим, что дебаграммы этих минералов очень близки.

Просмотр двух частей третьей фракции под бинокулярной лупой показал, что верхняя часть ее состоит преимущественно из мельчайших хлопьевидных частиц, составляющих основную массу

Таблица 14

Межплоскостные расстояния светло-желтого реальгара из грифонов

<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
1	5,52	2	3,49	8	2,82	2	1,701
2	5,34	8	3,29	3	2,12	1	1,630
10	5,18	3	3,22	4	2,03	2	1,610
1	4,15	2	3,11	2	1,893	1	1,514
2	3,85	5	3,03	1	1,740	1	1,437
9	3,74	5	2,92				

осадка с примесью столь же тонких частиц желтовато-серого цвета. Вещество рентгеноаморфно. Спектральным анализом отмечаются очень сильные линии Si, средние линии Na, As и Fe слабые линии Ca, Mg, Sb, Al, Ba, Li. Таким образом, верхняя часть осадка представлена силикагелем. Нижняя часть его представляет собой смесь частиц желтовато-серого и яркого лимонно-желтого цветов, приблизительно в равных отношениях с некоторым преобладанием последних. Эта смесь была разделена в бромформе. Легкая фракция представлена тонкодисперсной серой. На дебаграммах отмечаются в основном лишь главные, несколько размытые линии 3,83 (8), 3,54 (2); 3,20(6); 3,09 (6); 2,84 (5); 2,32 (3); 2,10 (5); 1,89 (5); 1,730 (3).

Осадок тяжелой фракции, представленной минеральной фазой лимонно-желтого цвета, оказался рентгеноаморфным. Изучение его под электронным микроскопом показало, что он состоит из мельчайших хлопьевидных частиц, которые, сливаясь между собой и уплотняясь, образуют глобулы (табл. VII, 1). Размеры последних, за редким исключением, однородны и составляют 0,06 мкм в диаметре. Единичные глобулы достигают размеров до 0,8 мкм. Характерно постоянное присутствие тончайших волосовидных частиц (по-видимому, кермезита Sb_2S_2O).

Таблица 15

Химический состав метаурипигмента из грифона в центральной части Восточного термального поля (аналитик И. Б. Никитина)

Компоненты	Содержание, %	Атомные количества	Компоненты	Содержание, %	Атомные количества
As	50,48	0573	Fe_2O_3	0,06	—
Sb	5,36	0044	CaO	0,65	—
S	34,98	1093	H_2O_{\pm}	4,29	—
SiO_2	3,85	—			
Al_2O_3	0,24	—			
			Сумма	99,91	—

В табл. 15 приведены данные химического анализа этой минеральной фракции, выполненного в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР И. Б. Никитиной. Отношения мышьяка к сере отвечают стехиометрии аурипигмента при некотором избытке серы. Он вполне закономерен, так как при разделении тонкодисперсной смеси аурипигмента и серы некоторое количество частичек последней было неизбежно вовлечено в тяжелую фракцию. Таким образом, исследуемая фаза может рассматриваться как аморфная разновидность аурипигмента. По аналогии с аморфной разновидностью антимонита (стибнита) — метастибнитом ее, по-видимому, следовало бы называть метаурипигментом.

Иногда в грифонах, где осаждается коллоидный сульфид мышьяка, наблюдаются занесенные ветром листья и обломки древесных веток, в различной степени замещенные сульфидами мышьяка

(табл. VII, 2). В одном из таких обломков, в трещинках отслоенной древесины, частично замещенной сульфидами мышьяка, были обнаружены мономинеральные скопления дисперсного ярко-желтого минерала. В дебаграммах его отмечаются единичные широкие линии, отвечающие основным линиям аурипигмента: 4,76 (8), 2,69 (5), 2,45 (5) и 1,741 (8). По-видимому, коллоидный сульфид мышьяка со временем постепенно раскристаллизовывается, переходя в аурипигмент.

В пределах Восточного термального поля располагается ряд небольших кипящих грязевых котлов с обильной сульфидной пеной, накапливающейся на поверхности глинистой эмульсии. Изучение минеральных фаз сульфидных пен еще не закончено и поэтому в настоящей статье они не характеризуются.

СОВРЕМЕННЫЕ РУДНЫЕ МИНЕРАЛЫ ОЗ. ФУМАРОЛЬНОГО (4-е озерко)

Оз. Фумарольное является крупнейшим из термальных озер в кальдере Узон. По данным Г. Ф. Пилипенко (1971), его размер 600×300 м. Образовано оно на месте многочисленных гидротермальных воронок, на дне и в стенках которых происходит разгрузка перегретых хлоридно-натриевых вод. Размеры этих воронок различны — от нескольких десятков до 150 м в диаметре и до 25 м глубины. Температура придонного слоя ила до 126°C . К озеру прилегают небольшие озерки, отделенные от него узкими сухими перемычками. В одном из таких озерков (4-е озерко) на стенках подводных воронок отмечаются современные образования пирита, антимонита, реальгара, аморфного реальгара и аморфного аурипигмента.

4-е озерко примыкает к Фумарольному озеру с северо-восточной стороны. Район этого озерка характеризуется наиболее активной гидротермальной деятельностью, особенно в пределах северного и северо-восточного берегов (площадка Грязевая). Здесь отмечаются небольшие водяные воронки и широко рассредоточенная разгрузка горячих вод в виде обильного высачивания в поверхностный грязевой слой. В озерке отмечается несколько подводных активных воронок. Перемычки между воронками находятся ниже уровня воды в озере на 0,3—1 м. Перемычки между северо-восточной и северной воронками на небольшом отрезке возвышаются над уровнем воды на 10—15 см. В пределах этой перемычки, в 0,5—0,7 м ниже поверхности, отмечаются трещинные высачивания очень горячих вод с температурой от 80 до 95°C (при t поверхностного слоя воды в озере в 35 — 36°).

Ниже уровня воды на стенках воронок отлагаются рудные минералы. Следует отметить, что здесь, как и в рудопроявлениях центрального участка Восточного термального поля, наблюдается отчетливая вертикальная зональность в распределении рудных минералов. В приповерхностной зоне (не глубже 0,5 м) на стенках воронок наблюдаются пленки и корочки светло-желтого (до лимонно-

Химический состав окристаллизованного реальгара (Фумарольное озеро, 4-е озерко)

Компоненты	Содержание, %	Атомные количества	Компоненты	Содержание, %	Атомные количества
As	67,56	0901	S	28,92	0902
Hg	—	—	Se	—	—
Tl	—	—			
Sb	—	—			
			Сумма	96,48	—

желтого) сульфида мышьяка, аналогичного метаурипигменту из грифонов Восточного термального поля. Он также крайне тонкодисперсен и рентгеноаморфен. Ниже (от 0,5 до 2 м глубины) метаурипигмент сменяется корочками минерала оранжевого и оранжево-красного цветов, состоящими преимущественно из смеси аморфного и слабо окристаллизованного реальгара с различным соотношением этих фаз на различных участках стенок как в вертикальном, так и в горизонтальном плане. Отмечено, что определяющим фактором преобладания окристаллизованных фаз в этой смеси является высокая температура, нарастающая в глубину воронки и локально повышающаяся в участках высачивания гидротерм в стенках воронок на одном гипсометрическом уровне.

Корочки реальгара очень рыхлые и в связи с этим плохо полируются. Тем не менее было все же изготовлено несколько полированных шлифов. Под микроскопом в отраженном свете отчетливо наблюдается губчатое строение этих кор, сложенных слабо сцементированными, комковатыми, иногда сфероидальными агрегатами тонкокристаллического реальгара (табл. VIII, 1). В табл. 16 приведены данные рентгеноспектрального анализа окристаллизованных разностей реальгара этих кор, выполненные с помощью микроанализатора MS-46 (фирма «Сатеса»). Некоторый дефицит суммы объясняется значительной микропористостью анализированных агрегатов. Дебаеграмма, приведенная в табл. 17, свидетельствует, что описываемый реальгар представлен типичной низкотемпературной β -модификацией. Вне всякого сомнения он является продуктом раскристаллизации аморфного реальгара, который широко распространен среди новообразованных корочек в этой зоне. Исследование пудрообразного аморфного AsS под электронным микроскопом показало, что он представлен цепочечными агрегатами мельчайших (0,05 мкм) глобуль. Цепочечные агрегаты, соединяясь между собой, образуют петельчатые образования сложной конфигурации (табл. VIII, 2). В их массе в отдельных участках отмечаются более крупные частицы кристаллического реальгара. Ко-

Значения межплоскостных расстояний реальгара из подводных грифонов
4-го озера

Реальгар, 4-е озеро		Реальгар, 4-е озеро		β -AsS (Clark, 1970)		β -AsS (Clark, 1970)	
<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
—	—	—	—	6,02	3	3,08	3
5,78	4	3,02	4	5,75	4,5	3,00	4
5,46ш	10	2,96	6	5,40	10	2,93	6
—	—	2,91	3	4,65	2	2,88	3
4,31	2	2,86	2	4,28	2	2,84	2
—	—	—	—	4,05	2	2,79	1
—	—	2,75	6	3,75	1	2,73	6
-3,70	2	2,71	3	3,68	2	2,71	3
—	—	—	—	3,61	1	2,65	1
-3,22	9	—	—	3,20	8	—	—

личество их невелико и вещество практически рентгеноаморфно. Очищенная с помощью бромформа от примеси глинистых частиц, эта рентгеноаморфная минеральная фаза была проанализирована аналитиком Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР И. Б. Никитиной. Из анализа (табл. 18) следует, что отношение $As : S = 1 : 1$, т. е. отвечает стехиометрии реальгара и, таким образом, исследуемая фаза является его коллоидным аналогом. В отличие от кристаллической фазы AsS-реальгара коллоидную разновидность предлагается называть метареальгаром.

На больших глубинах (от 2 м и глубже) появляются пирит и антимонит. Сплошных пленок или корочек пирита на стенках воронок нами не наблюдалось. Антимонит в виде относительно сплошной коры отмечался только в одной воронке. Новообразованные анти-

Таблица 18

Химический состав метареальгара из подводных воронок 4-го озера
(аналитик И. Б. Никитина)

Компоненты	Содержание, %	Атомные количества	Компоненты	Содержание, %	Атомные количества
As	55,37	0739	Fe ₂ O ₃	0,11	—
Sb	0,01	—	CaO	3,82	—
S	24,70	0770	H ₂ O±	3,09	—
SiO ₂	7,61	—			
Al ₂ O ₃	0,60	—			
			С у м м а	95,31	—

монит и пирит отмечались нами в двух подводных воронках — в северной и восточной, на глубине 3—5 м и 3—4 м соответственно.

Северная стенка воронки Северной характеризуется отрицательным углом наклона и с глубиной уходит под берег в районе западной части Грязевой площадки. В обнажающихся в стенке гидротермально измененных (опализация, монтмориллонитизация) пепловых туфов в интервале от 0 до 5 м глубины наблюдается обильное высачивание горячих хлоридно-натриевых вод с температурой 80—100° С. На поверхности стенки и в пронизывающих ее тонких трещинках отмечается большое количество мелких кристалликов пирита и сферолитов антимонита.

Пирит представлен как отдельными кубическими кристалликами, так и их сростками (табл. IX, 1). Поверхности граней гладки и блестящи, штриховка не отмечается. В единичных случаях в кристаллах пирита, зарождение которых происходило в тончайших волосных трещинках, а рост продолжался в вязкой глинистой массе, наблюдаются отчетливые признаки расщепления, выражающиеся в мозаично-блоковой скульптуре и искривлении граней. Подобное расщепление позволяло предполагать влияние изоморфных примесей и, в частности, мышьяка, но исследования параметров элементарных ячеек в двух образцах пирита, оказавшихся равными $5,418 \pm 0,002$ и $5,417 \pm 0,002$, показали, что они отвечают нормальному беспримесному пириту.

Изучение химического состава проводилось с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46. Данные анализа (табл. 19)

Таблица 19

**Химический состав пирита (Фумарольное озеро, 4-е озеро).
Аналитик Т. И. Лосева**

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Si	Нет	—	Tl	Нет	—
Fe	46,23	0828	As	"	—
Cd ⁺⁺	Нет	—	S	53,96	1683
Au ⁺	"	—	Se	Нет	—
Ni	"	—			
Co	"	—			
			С у м м а	100,19	—

* Чувствительность 0,1%.

** Фиксируется в виде микровключений.

показывают отсутствие каких-либо изоморфных примесей в исследуемом пирите. В единичных случаях в пирите отмечаются микровключения, в которых определяются значительные количества меди и таллия (до 1%).

Сферолиты антимонита в больших количествах встречаются как на поверхности стенки этой воронки, так и в микротрещинках сла-

Химический состав антимонита (Фумарольное озеро, 4-е озерко, восточная воронка). Аналитик Т. И. Лосева

Компоненты	Содержание, %	Атомные количества	Компоненты	Содержание, %	Атомные количества
Si	Нет	—	Tl	Нет	—
Fe	Нет	—	As	0,20	0003
Sb	72,30	0596	S	29,30	0913
Bi*	Нет	—	Se	Нет	—
Hg	"	—			
			Сумма	101,80	—

* Чувствительность метода 0,3%.

гающих ее пород (табл. IX, 2). Размеры их варьируют от 0,2 до 0,3 мм в диаметре.

Центральное ядро сферолитов плотное, с радиально-лучистой структурой, но по направлению к периферии осуществляется избирательный рост отдельных радиально-ориентированных индивидов с образованием игольчатой поверхности.

Практически сплошные корочки антимонита толщиной от 1,5 до 3 мм наблюдались на стенках небольшой (2 м в диаметре) подводной воронки у восточного берега озерка. Антимонит начинает появляться на глубине 1,5—2 м, ассоциируя с реальгаром; от 2 до 4 м отмечаются мономинеральные корочки его (табл. X, а). Внешне они войлокообразны. Исследование под растровым электронным микроскопом показывает, что основная масса антимонита, слагающего корочки, представляет собой довольно плотный агрегат сферолитов (табл. X, б). В каждом из сферолитов в отличие от сферолитов Северной воронки ядра менее плотные, а в периферической части отмечаются радиально ориентированные, хорошо ограненные кристаллы. На их поверхности располагаются хаотически ориентированные тончайшие кристаллиты антимонита, относящиеся к более позднему зарождению (см. рис. 18, б, в, г) (табл. XI, в, г).

Дебаграмма этого антимонита соответствует эталонной (см. табл. 6). Химический анализ (табл. 20), выполненный на микрозонде MS-46, показывает, что описываемый антимонит в отличие от антимонита Восточного термального поля содержит весьма незначительные количества изоморфного мышьяка.

Таким образом, в подводных воронках 4-го озерка отлагаются рудные минералы, аналогичные минералам, образующимся в центральной части Восточного термального поля. В вертикальном плане здесь отмечается такая же зональность, т. е. в приповерхностной зоне отлагается метаурипигмент (As_2S_3); глубже он сменяется отложениями β -реальгара и метареальгара и, наконец, на еще больших глубинах отлагаются пирит и антимонит.

Процессы образования сульфидов сурьмы и мышьяка в очагах разгрузки хлоридно-натриевых гидротерм в кальдере Узон, на наш взгляд, представляют характерный пример сопряжения разгрузки гидротерм, содержащих As и Sb с термами или газовыми струями, содержащими сероводород. Это ярко проявляется на Восточном термальном поле, где в непосредственной близости расположено большое количество мелких грифонов и проколов с весьма различными минеральными новообразованиями: в одних грифонах отлагаются сульфиды мышьяка, в других — только дисульфиды железа, в третьих — преимущественно сульфурит. Кроме того, на этом же поле (северная и северо-западная его части) отмечаются значительные участки с рассредоточенными выходами сероводородсодержащих вод, где в многочисленных грифонах отлагаются дисульфиды железа и серы, но абсолютно отсутствуют сульфиды мышьяка и сурьмы. Это свидетельствует о наличии в пределах кальдеры автономной системы терм или, что вероятнее всего, газовых струй, обогащенных сероводородом.

Влияние сопряженной разгрузки сероводородсодержащих растворов в хлоридно-натриевых гидротерм на образование сульфидов As и Sb достаточно отчетливо проявляется и в воронках 4-го озера фумарольного озера, в районе которых фиксируются выходы сероводородсодержащих вод. Там, где последние отсутствуют, образования сульфидов мышьяка и сурьмы не происходит. Аналогичное явление в фумарольном озере отмечается А. В. Зотовым и другими в районе термальной площадки Уступ, в пределах которой обильно высачиваются сероводородсодержащие термальные воды (источник Трещинный) (см. статью Зотова и др. в настоящем сборнике).

Следует отметить, что вопросы автономности сероводородсодержащих термальных вод (или газовых струй) в пределах кальдеры Узон изучены еще крайне недостаточно и должны стать предметом обстоятельного исследования, поскольку, по мнению авторов, именно сопряжение разгрузки двух автономных систем (хлоридно-натриевых гидротерм, содержащих гидроксокомплексы As и Sb, и сероводородсодержащих вод или газовых струй) является определяющим фактором рудоотложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В очагах разгрузки хлоридно-натриевых гидротерм в кальдере Узон в участках их сопряжения с сероводородсодержащими водами формируются современные рудопроявления мышьяка и сурьмы. Основными и наиболее распространенными рудными минералами являются аурипигмент, реальгар, антимонит и пирит. Достаточно широко распространены коллоидные аналоги аурипигмента и реальгара. Значительно реже встречаются сфалерит и галенит. Пирит, реальгар и галенит характеризуются простотой состава и отсутствием ощутимых изоморфных примесей. Сфалерит маложелезистый, с максимальным содержанием Fe до 0,57% и кадмия от 0,2 до 0,32%.

Антимонит 4-го озера характеризуется небольшой изоморфной примесью мышьяка. В антимонитах Восточного термального поля содержание изоморфного мышьяка варьирует от десятых долей до 4,5%. В рудопроявлениях этого термального поля не исключена находка вакабаяшилита — $(As, Sb)_{11}S_{18}$.

Необходимо отметить, что минералогия современных мышьяково-сурьмяных рудопроявлений в кальдере Узон изучена крайне по поверхностно и требует дальнейших углубленных исследований:

ЛИТЕРАТУРА

- Алехин Ю. В., Зотов А. В., Колпакова Н. Н. Ионные равновесия в современной гидротермальной системе кальдеры Узон на Камчатке.— Доклады I Международного геохимического конгресса. Гидротермальные процессы, т. II. М., 1973.
- Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М., «Наука», 1974.
- Набско С. И., Главатских С. Ф. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке.— «Докл. АН СССР», 1970, 191, № 3.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная ртутно-сурьмяно-мышьяковая сульфидная минерализация на Узоне (Камчатка).— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Озерова Н. А., Лебедев Л. М., Винсградов В. И., Горохова Л. В., Лапутина И. П. Некоторые минералого-геохимические особенности современного ртутно-сурьмяного рудообразования.— В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М., «Наука», 1973.
- Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. М., Изд-во АН СССР, 1937. Справочник «Минералы», т. I. М., «Наука», 1960.
- Рентгенометрический определитель минералов. М., «Недра», 1957.
- ASTM — American society for testing and materials. X ray dif fraction data. Philadelphia, 1966.
- Berry L. G. and Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the peacock atlas. N.Y., 1962.
- Clark A. H. Alpha-arsenic sulfide, from mine Alacran Pampa Large, Chile.— Amer. miner., 1970, 55, N 7—8.

А. В. ЗОТОВ, В. А. ВОЛЧЕНКОВА, З. Ю. КОТОВА,
Г. Д. МИРОНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СОВРЕМЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ МЫШЬЯКА В КАЛЬДЕРЕ УЗОН НА КАМЧАТКЕ

При изучении современной гидротермальной поствулканической деятельности исследователю иногда представляется счастливая возможность наблюдать процессы минерало- и рудообразования. Одним из таких благоприятных объектов является кальдера вулкана Узон — современное рудопроявление, недавно обнаруженное

и всесторонне изученное сотрудниками Института вулканологии СО ДВНЦ АН СССР под руководством С. И. Набоко (Набоко, Главатских, 1970, 1971; Пилипенко, 1971; Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование, 1974). Их работами, в частности, установлена несомненная пространственная и генетическая связь сурьмяно-мышьяковой сульфидной минерализации с выходами гидротерм хлоридно-натриевого типа.

Для выяснения некоторых физико-химических закономерностей низкотемпературного сульфидного рудообразования нами совместно с сотрудниками Лаборатории гидротермальных систем Института экспериментальной минералогии АН СССР в 1970—1972 гг. на Узоне проведены детальные геохимические исследования термальных вод (комплекс аналитических и потенциметрических измерений в растворах, диализ и электродиализ, отбор и анализ газовых конденсатов). Все исследования выполнялись непосредственно на месте. При этом принимались меры, исключающие возможность изменения определяемых параметров во время и после отбора пробы.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ПОЛЕВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАСТВОРОВ

Основные особенности методики были подробно изложены ранее (Алехин и др., 1973). В настоящем разделе остановимся только на трех вопросах — технике проведения диализа, электродиализа и потенциметрических измерений.

Для диализа использовались специальные фторопластовые ячейки объемом 30—70 см³ с двумя целлофановыми мембранами. Ячейки заливались дистиллированной водой и погружались в исследуемый раствор (в источник, грязевой котел и др.) на 2—3 суток. При выбранном соотношении объема и поверхности мембраны даже при комнатной температуре диализ за двое суток проходил до конца (т. е. до выравнивания концентраций), что контролировалось по Cl⁻ и электропроводности. Вопреки опасениям целлофановые мембраны не разрушались даже в очень горячих растворах (~ 100° С), тогда как мембраны из бычьего пузыря в этих условиях быстро растворялись.

Проведение диализа позволило более строго подойти к проблеме ионных равновесий. Оказалось, что в кальдере Узон состав диализатов и естественных растворов в отношении As, Sb, Fe и SiO₂ в пределах аналитических ошибок (5—10%) всегда совпадает. Это свидетельствует о том, что в естественных условиях указанные компоненты находятся в истинном растворе. Следовательно, коллоидные растворы при переносе рудных компонентов на данном рудопроявлении существенного значения не имеют.

Анализ диализатов, кроме того, оказался крайне полезен как способ отбора проб из источников или котлов с большим количеством тонкой взвеси, когда фильтрование затруднено или есть опас-

ность, что за время фильтрации из-за охлаждения и дегазации некоторые компоненты могут выпадать в осадок. В частности, применение диализа представляет собой, видимо, единственную возможность отбора пробы для аналитического определения сероводорода (путем зарядок с уксуснокислым кадмием) из котлов, содержащих топкую взвесь As_2S_3 .

Электродиализ предназначался для качественного определения заряда комплексных соединений мышьяка (Зотов, Котова, 1973). Проводился он в естественных условиях — электродные ячейки погружались непосредственно в исследуемый водоем. Такой способ имеет следующие преимущества: 1) во время электродиализа не происходит заметных изменений в составе исходного раствора, так как он хорошо перемешивается и объем его велик по сравнению с объемом ячеек; 2) сохраняется температура, кислотность и окислительно-восстановительные условия исследуемого объекта.

В раствор помещались три изолированные герметичные ячейки из фторопласта (по 90 см^3) с мембранами из целлофана и силиконовыми трубками для отвода выделяющихся газов. Ячейки предварительно заливались дистиллированной водой. В двух из них находились платиновые электроды, соединенные с батареей 100 АМЦГ; третья ячейка использовалась для оценки скорости диффузии без влияния электрического поля. Скорость прохождения исследуемых частиц через мембраны сопоставлялась со скоростью перемещения ионов Ca^{2+} и Cl^- . Продолжительность электродиализа 2—3 часа.

Потенциометрические измерения рН, E_h и E_{S_2} производились также при непосредственном погружении электродов в исследуемый раствор. Измерения выполнялись на рН-метрах-милливольтметрах ППМ-ОЗМ1 и рН 47. Для определения рН использовались стеклянные электроды ЭСЛ-11Г-05 (04), откалиброванные по стандартным буферным растворам в интервале $20\text{—}95^\circ\text{C}$. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М с выносным полуэлементом, потенциал которого независимо от температуры измеряемого раствора при температуре воздуха около 20° составляет $+201\text{ мВ}$. $AgCl$ -электроды сравнения периодически проверялись по хлорталневому электроду.

Измерения E_h производились посредством золотых и платиновых электродов. Расхождения между замерами по 3—4 разным измерительным электродам составляли при определении E_h не более $10\text{—}15\text{ мВ}$. Работа электродов контролировалась по раствору Зобелла. Однако правильные показания в стандартном растворе еще не гарантируют надежную работу окислительно-восстановительного электрода в природных водах.

Некоторые методические трудности возникают при интерпретации результатов измерения окислительно-восстановительного потенциала в связи с тем, что температура исследуемых растворов изменяется в достаточно широких пределах (до 100°C). Строго го-

воря, сопоставлять значения E_H можно только в изотермических условиях, причем при измерениях оба электрода должны находиться при одинаковой температуре. Это вытекает из условности принятого в электрохимии допущения, что E^0 водородного электрода (и соответственно $\Delta G_{f, H^+}^0$) при любой температуре равняется нулю. Нами же, как и большинством исследователей современных термальных растворов, использовался выносной электрод сравнения. Обработать полученные данные можно двумя способами, отнеся замеренные потенциалы: 1) к абсолютным значениям E^0 водородного электрода при данной температуре; 2) к значениям E_T насыщенного AgCl-электрода при данной температуре.

В первом случае пришлось бы вносить поправки на $\Delta G_{f, H^+}^0(T)$ в принятую термодинамическую шкалу для ионов (Наумов и др., 1971). К тому же зависимость $\Delta G_{f, H^+}^0$ от температуры в настоящее время еще не является общепринятой (Criss, Coble, 1964₁, 1964₂; Крестов, 1973). Поэтому мы пошли по второму пути. Опыт в лабораторных условиях показал, что разница между ЭДС цепи, измеренной с помощью погружного (при температуре раствора) и выносного (при комнатной температуре) насыщенного AgCl-электрода составляет около +3,0, +3,5 и +7,5 мВ при температуре 50, 60 и 90° С. При обработке полевых замеров E_H -характеристики, сильно изменчивой во времени и даже в пределах одного водопункта, такой небольшой поправкой можно пренебречь, полагая, что измеренные величины получены как бы с погружным электродом сравнения. Чтобы от измеренных E перейти к значениям E_H , т. е. потенциалу по отношению к стандартному водородному электроду, к ним нужно прибавить величину потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода при данной температуре. $E_{AgCl, нас.}$ рассчитанные нами путем сопоставления E^0 хлорсеребряного, E^0 и E насыщенного каломельного электродов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода (в мВ)

$t, ^\circ\text{C}$	$E_{AgCl, нас.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{AgCl, нас.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{AgCl, нас.}$
25	+201	60	+160	90	+126
30	+194	70	+149	95	+120
40	+183	80	+138	100	+114
50	+172				

Много внимания уделялось потенциометрическому определению сероводорода. Для этого использовался сульфидсеребряный электрод в паре с хлорсеребряным. Способ изготовления Ag_2S -электрода и доказательства его обратимости к сульфидным ионам в широком диапазоне рН (по крайней мере от 1 до 13) изложены нами ранее (Алехин и др., 1977).

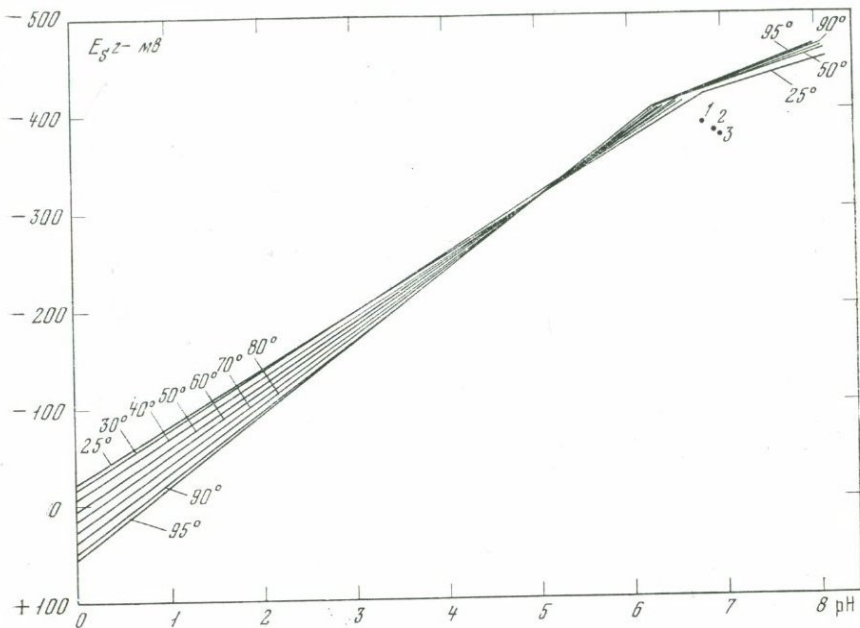


Рис. 1. Калибровочный график для потенциометрического определения содержания сероводорода в растворе при 25—95° С

Парциальное давление H_2S и содержание разных сульфидных форм рассчитывались по калибровочным графикам (рис. 1). Левые (кислотные) ветви графиков построены по измерениям ЭДС в стандартных буферных растворах, насыщенных сероводородом при данной температуре при атмосферном давлении. Поскольку введена поправка на давление паров воды, приведенные линии отвечают давлению сероводорода $P_{H_2S} = 1$ атм. Правые (щелочные) ветви проведены согласно теоретическим представлениям: наклон прямых соответствует теоретическому $(2,3 RT/2F)$, точка перегиба — величине концентрационной первой константы сероводородной кислоты. Последняя рассчитана на основе термодинамических констант (Сретенская, 1974) по методу В. П. Васильева (1962) для ионной силы $\mu \approx 0,07$. Такой ионной силой в среднем характеризуется большая часть термальных вод кальдеры Узон.

Для проверки этой части диаграммы в трех стандартных растворах с $\mu \approx 0,1$ ($pH \sim 7,5$) при 90° С были сопоставлены аналитические и потенциометрические определения сероводорода, показавшие неплохую сходимость (табл. 2).

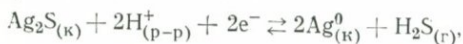
Таким образом, изотермы на рис. 1 относятся к постоянному содержанию сульфидной серы, соответствующему растворимости сероводорода при давлении 1 атм. Эффект высаливания при такой небольшой ионной силе не учитывался.

Сопоставление иодометрического (I) и потенциметрического (II) методов определения сульфидной серы

Номер образца	HS ⁻ , мг/л	
	I	II
1	40	43
2	23	22
3	14	17

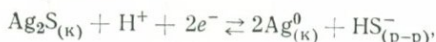
Расчет содержания сульфидной серы производился на основе приведенных графиков согласно реакциям:

1) в кислой области



$$E = E^0 - \frac{2,303 RT}{2F} \lg P_{\text{H}_2\text{S}} - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH};$$

2) в щелочной области



$$E = E^0 - \frac{2,303 RT}{2F} \lg a_{\text{HS}^-} - \frac{2,303 RT}{2F} \text{pH}.$$

СУЛЬФИДЫ МЫШЬЯКА

В СОВРЕМЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ КАЛЬДЕРЫ УЗОН

Среди новообразованных минералов широко распространены сульфиды мышьяка. Они формируются в основном на двух участках: на Центральном термальном поле и в 4-м озере в районе Фумарольного озера.

Центральное термальное поле представляет собой ровную обширную поверхность с многочисленными газифицирующими котлами и малодебитными источниками. Зеркало термальных вод находится на глубине 10—20 см. Современные сульфидные минералы приурочены к самой приповерхностной зоне гидротермально-измененных озерных отложений. Ими сложен выдержанный горизонт непосредственно ниже уровня термальных вод, развиваясь в цементе, а также в обломках пород по трещинам и пустотам. В распределении рудных минералов наблюдается вертикальная зональность: у поверхности образуется желтый порошковатый сульфид мышьяка, напоминающий аурипигмент, и сера (обычно не глубже 10—20 см) ниже появляется реальгар с пиритом, местами также с антимонитом (до глубины 40—50 см), а еще глубже (прослежено на несколько метров) развит только пирит. Кроме того, желтый тонкодисперсный мышьяковистый осадок часто откладывается на дне и стенках газифицирующих коглов.

Несколько иной характер имеет рудопроявление на Фумарольном озере (в 4-м озерке). Сульфиды там образуются на стенках глубоких грифонов на дне озера, по которым разгружаются термальные растворы. Вблизи грифонов встречаются реальгар и антимонит с пиритом, на некотором удалении — желтый сульфид мышьяка.

Рассмотрим подробнее некоторые минералогические особенности современных сульфидов мышьяка, которые на Узоне представлены несколькими модификациями реальгара, аурипигментом (?) и, повидимому, рентгеноаморфной фазой As_2S_3 .

Как уже отмечалось, в наиболее низкотемпературных условиях непосредственно на поверхности — в негорячих котлах и источниках — образуется тонкодисперсный осадок светло-желтого цвета, содержащий 3—10% As. Как правило, этот осадок в основном сложен рентгеноаморфным кремнеземом с примесью самородной серы и сульфидов мышьяка. Содержание элементарной серы сильно колеблется в связи с переменами режима источников, что отражается на цвете осадка, меняющемся от ярко-желтого до бледно-серого при увеличении количества серы. Судя по химическому анализу (табл. 3), сульфиды мышьяка представлены смесью реальгара и

Т а б л и ц а 3

Химический состав желтых осадков, содержащих мышьяк (в вес. %)

Номер пробы	As	S _{элемент}	S _{сульфатн.}	S _{сульфидн.}	As : S, атомное количество
101 (1971 г.)	8,40	7,52	1,82	3,98	AsS _{1,11}
101 (1972 г.)	9,34	5,59	0,34	4,80	AsS _{1,21}

Примечание. As определен И. В. Басалаевой (ИГЕМ АН СССР), формы серы — Н. Н. Жадиной (Институт океанологии АН СССР).

аурипигмента. Однако подтвердить это рентгеновским методом, исследуя валовую пробу осадка, из-за обилия рентгеноаморфных соединений не удалось. Тогда путем центрифугирования в жидкости М-45 выделили тяжелую фракцию, сложенную оранжевыми призматическими кристаллами реальгара, тонкими иголочками антимонита и мелкими (сотые доли миллиметра) тоже призматическими кристалликами светло-желтого цвета. Последние по форме похожи на реальгар, но имеют желтые внутренние рефлексы. С отобранных вручную кристалликов было получено несколько дебаграмм (табл. 4), которые не соответствуют ни аурипигменту, ни обычным модификациям (α и β) реальгара.

Исследование этих кристаллов на рентгеноспектральном микрозонде (табл. 5) показало, что по составу фаза близка к реальгару ($AsS_{0,90}$). При этом в качестве стандартов использовались природные аурипигменты и реальгар. Замечена любопытная особенность: повторное исследование тех же самых зерен через полгода дает состав As_2S_3 , тогда как вновь отобранные зерна, ранее не подвергав-

Результаты рентгенометрического исследования желтых призматических кристаллов из тяжелой фракции пробы 101

Обр. 1		Обр. 1		Обр. 2		Обр. 2	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
10	5,61	6	2,91	10	5,69	4	2,94
10	5,15	9	2,82	10	5,19	9	2,83
—	—	—	—	2	5,05	1	2,30
—	—	2	2,19	1	4,20	—	—
8	3,73	2	2,12	8	3,78	—	—
7	3,60	5	2,02	—	—	2	2,02
7	3,28	2	1,870	7	3,31	1	1,862
7	3,09	2	1,741	5	3,12	1	1,739
4	3,01	4	1,687	5	3,05	1	1,708

Примечание. Камера РКД, $2R = 57,3$; FeK_{α} -излучение, Аналитик А. С. Анишмова (ИГЕМ АН СССР).

Таблица 5

Химический состав желтых кристаллов из тяжелой фракции пробы 101

Компонент	Вес. %	Атомное количество
As	69,08	0,9220
S	26,43	0,8243
Сумма	95,51	—

Примечание. Рентгеновский микроанализатор MS-46 фирмы «Сатеса», аналитик В. А. Боронихин (ИГЕМ АН СССР).

шися воздействию зонда, имеют по-прежнему состав, близкий к AsS .

Скорее всего исследуемая фаза представляет собой одну из модификаций реальгара, отличную от широко распространенных α - и β - AsS , а также фазы высокого давления — γ - AsS . Может быть, она соответствует: γ - AsS Х. Т. Холла (к сожалению, рентгеновской характеристикой этой фазы мы не располагаем). При комнатных условиях эта фаза, по-видимому, неустойчива — со временем после воздействия рентгеновских лучей переходит в As_2S_3 .

Изучение под микронзондом тяжелой фракции в целом показало, что среди мелких зерен присутствуют фазы, имеющие состав, близкий как к AsS , так и к As_2S_3 . Правда, количественных результатов получить не удалось из-за крайне мелких размеров кристаллов и их разрушения под рентгеновским излучением.

Результаты рентгенометрического исследования желтых мышьяковых налетов

Проба 391, 4-е озерко		Проба 48, Центральное термальное поле				α -AsS (Clark, 1970)	
Обр. 1		Обр. 2		Обр. 3		Обр. 3	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	6,7	—	—	—	—	1	6,74
10	5,78	10	5,80	10	5,78	7	5,72
6	5,01	5	4,99	10	5,08	6	4,96
4	4,87	—	—	6ш	4,8	2	4,86
2	4,72	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1	4,65
—	—	—	—	—	—	2	4,18
—	—	—	—	1	4,08	—	—
3	3,93	3	3,96	—	—	4	3,91
1	3,78	—	—	—	—	—	—
1	3,43	—	—	—	—	1	3,41
—	—	—	—	—	—	0,5	3,37
—	—	—	—	—	—	1	3,30
5	3,18	6	3,20	3	3,20	4	3,17
5	3,05	6	3,08	5	3,05	4	3,07
5	3,00	6	3,02	—	—	10	2,98
2	2,95	—	—	—	—	6	2,95
6	2,87	6	2,90	5	2,88	8	2,88
—	—	—	—	—	—	3	2,81
1	2,71	—	—	—	—	3	2,74
3	2,54	3	2,55	—	—	—	—
3	2,50	—	—	—	—	—	—
1	2,37	—	—	—	—	—	—
3	2,25	2	2,24	—	—	—	—
2	2,18	2	2,15	—	—	—	—
2	2,13	—	—	—	—	—	—
—	—	1	2,07	—	—	—	—
1	1,910	—	—	—	—	—	—
2	1,794	2	1,849	—	—	—	—
4	1,665	4	1,680	—	—	—	—
4	1,621	4	1,640	—	—	—	—

Примечание. Аналитики Б. П. Градусов (Почвенный институт АН СССР), дифрактометр УРС-51М (обр. 1) и А. С. Анисимова (ИГЕМ АН СССР), камера РКД. $2R = 57,3$ (обр. 2, 3). Интенсивности всех рефлексов очень низкие.

Близки по составу к описанным выше осадкам теплых котлов также желтые налеты, образующиеся на стенках грифонов в 4-м озерке на Фумарольном озере. Там, в месте выхода наиболее горячих струй, по трещинкам широко развиты оранжевый реальгар и тонкоигольчатый антимонит; желтый порошокатый осадок обычно встречается в более холодных участках на небольшой глубине в некотором удалении от грифонов. Основной особенностью рентгеновской характеристики этих налетов является крайне низкая интенсивность рефлексов (табл. 6), хотя количество сульфидов

Химический состав новообразованных сульфидов мышьяка

Номер пробы	Вес. %		Атомное количество		As: S, атомное количество
	As	S	As	S	
391	33,52	20,87	0,447	0,651	As ₂ S _{2,92} AsS _{1,10}
306/2	40,63	19,19	0,542	0,599	

Примечания. 391 — желтый налет на породах в 4-м озере Фумарольного озера; 306/2 — проба, обогащенная реальгаром (закопушка на Центральном термальном озере, с глубины 20—40 см). Аналитик И. В. Басалаева (ИГЕМ АН СССР).

мышьяка в пробе 391¹, судя по химическому анализу, составляет не меньше 50% (табл. 7). Это же относится и к поверхностным порошокатым образованиям на породах в пределах Центрального термального поля (см. табл. 6, обр. 3). Кристаллическая фаза довольно уверенно идентифицируется как высокотемпературный реальгар α -AsS. Однако большая часть сульфидов мышьяка, находящихся в пробах, по-видимому, рентгеноаморфна. Судя по химическому анализу пробы 391, эта аморфная фаза имеет скорее всего состав As₂S₃². Явных признаков кристаллического аурипигмента нет; о его присутствии можно только предполагать по отражению в области 4,8—4,85 Å.

На Центральном термальном поле, где хорошо выражена вертикальная рудная зональность, в одной из закопушек была детально изучена минералогия новообразованных сульфидов. Внизу, на глубине 20—40 см, в цементе обломочных пород содержатся пучки тонкоигльчатого антимонита и оранжевые призматические кристаллики реальгара (табл. 7, 8). Количество антимонита увеличивается к подошве слоя. Реальгар представлен низкотемпературной модификацией β -AsS. Выше по разрезу, на глубине 10—20 см в более холодной зоне развиты порошокатые образования желтого цвета, иногда тонкопластинчатые, по внешнему облику очень похожие на аурипигмент. Рентгеновское исследование пробы сульфидов, отобранных из этого горизонта В. И. Сорокиным, обнаруживает (табл. 8), что она сложена смесью двух модификаций (низко- и высокотемпературной) реальгара β -AsS и α -AsS, а также, по-видимому, аурипигмента. О присутствии последнего можно судить по довольно сильному отражению при $d/n = 4,81$ Å и усилению интенсивности некоторых рефлексов (4,46; 4,04 Å). Остался недиагностируемым пик 10,1 Å (проба 306/1), который не может рассматриваться как отражение от (001) слюд из-за отсутствия соответствующего отражения от плоскостей (003).

¹ Проба для исследования любезно предоставлена Г. А. Карповым.

² Не исключается возможность присутствия рентгеноаморфного дисульфида мышьяка As₂ (Noquchi, Nakagawa, 1969).

Результаты рентгенометрического исследования сульфидов мышьяка
из закопшки на Центральном термальном поле

Проба 306/2		Проба 306/1		β -AsS (Clark, 1970)		α -AsS (Clark, 1970)		As ₂ S ₃ (ASTM)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
8	7,5	65	10,1	—	—	—	—	—	—
—	—	17	6,84	—	—	1	6,74	—	—
25	6,03	17	6,03	3	6,02	—	—	—	—
—	—	55	5,85	—	—	7	5,72	—	—
20	5,73	5	5,79	4,5	5,75	—	—	—	—
25	5,50	20	5,48	—	—	—	—	—	—
100	5,44	55	5,41	10	5,40	—	—	—	—
—	—	40	5,08	—	—	6	4,96	—	—
—	—	5	4,85	—	—	2	4,86	—	—
—	—	45	4,81	—	—	—	—	100	4,82
8	4,62	—	—	2	4,65	1	4,65	—	—
—	—	15	4,46	—	—	—	—	7	4,42
8	4,27	15	4,25	2	4,28	2	4,18	—	—
25	4,06	50	4,04	2	4,05	—	—	47	4,00
—	—	10	3,96	—	—	4	3,91	—	—
20	3,76	20	3,75	1	3,75	—	—	—	—
—	—	25	3,69	2	3,68	—	—	47	3,70
20	3,63	20	3,63	1	3,61	—	—	—	—
8	3,38	10	3,42	—	—	1	3,41	—	—
—	—	—	—	—	—	0,5	3,37	—	—
—	—	25	3,27	—	—	1	3,30	—	—
20	3,21	20	3,21	—	—	—	—	—	—
100	3,18	100	3,18	8	3,20	4	3,17	20	3,19
30	3,06	95	3,05	3	3,08	4	3,07	13	3,05
25	2,99	45	2,98	4	3,00	10	2,98	—	—
55	2,94	100	2,94	6	2,93	6	2,95	—	—
—	—	45	2,91	3	2,88	8	2,88	47	2,85
—	—	—	—	2	2,84	—	—	—	—
15	2,78	25	2,80	1	8,79	3	2,81	—	—
60	2,73	50	2,73	6	2,73	3	2,74	—	—
20	2,70	20	2,71	3	2,71	1	2,71	53	2,70
10	2,65	5	2,65	1	2,65	—	—	—	—
25	2,60	25	2,60	—	—	—	—	—	—
20	2,52	20	2,51	—	—	—	—	7	2,55
20	2,49	—	—	—	—	—	—	—	—
15	2,47	—	—	—	—	—	—	—	—
10	2,44	20	2,44	—	—	—	—	47	2,45
8	2,40	—	—	—	—	—	—	—	—
8	2,33	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	13	2,31
—	—	15	2,21	—	—	—	—	—	—
—	—	25	2,13	—	—	—	—	13	2,12
—	—	—	—	—	—	—	—	13	2,07
—	—	10	2,01	—	—	—	—	7	2,02
—	—	—	—	—	—	—	—	13	1,91
—	—	15	1,861	—	—	—	—	13	1,85
—	—	—	—	—	—	—	—	13	1,74

Проба 306/2		Проба 306/1		β -AsS (Clark, 1970)		α -AsS (Clark, 1970)		As ₂ S ₃ (ASTM)	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
—	—	25	1,683	—	—	—	—	27	1,68
—	—	15	1,629	—	—	—	—	7	1,64

Примечание. Аналитик А. В. Чичагов (ИГЕМ АН СССР, дифрактометр ДРОН-1).

В зоне с β -AsS и антимонитом присутствует также пирит. Вкрапленность пирита прослеживается по закопушкам и скважинам ниже до глубины 2,5—3 м. В связи с общей зараженностью термальных вод мышьяком можно было предполагать, что этот новообразованный сравнительно низкотемпературный пирит будет содержать в своей структуре некоторое количество мышьяка, замещающего серу (Зотов и др., 1972). Однако путем рентгеновской съемки в камере РКУ диаметром 114 мм с титаном в качестве внутреннего стандарта было установлено, что пирит с разной глубины характеризуется одинаковым параметром $a_3 = 5,417 \pm 0,002 \text{ \AA}$, соответствующим идеальному пириту без примесей. Это свидетельствует о том, что в новообразованный пирит на Узоне мышьяк не входит.

Таким образом, среди сульфидов мышьяка в кальдере Узон присутствуют три модификации реальгара, аурипигмент и рентгеноаморфная фаза As₂S₃. В реальгаровой зоне распространена низкотемпературная модификация β -AsS. В аурипигментной зоне сульфиды мышьяка представлены аморфным As₂S₃, аурипигментом и высокотемпературным реальгаром α -AsS. Аморфная фаза As₂S₃ преобладает и в желтых осадках, формирующихся в теплых поверхностных котелках. В них же отмечена еще одна модификация реальгара. Интересно, что аурипигментная зона характеризуется более низкой температурой образования, чем реальгаровая, тогда как смена модификаций в зонах имеет обратную направленность. Из этого следует, что высокотемпературный реальгар в этих образованиях, безусловно, метастабилен. В структуру пирита мышьяк на Узоне не входит, что, видимо, связано с недостаточно восстановительными условиями в зоне рудообразования.

СОСТАВ РУДООБРАЗУЮЩИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В КАЛЬДЕРЕ УЗОН

Хотя для кальдеры Узон характерно многообразие термальных вод, рудные проявления повсеместно связаны с выходами гидротерм только одного Паужетско-Вайракейского типа — с почти нейтральными перегретыми водами хлоридно-натриевого состава. Этот факт подробно рассмотрен в книге «Вулканизм, гидротермальный про-

Химические и потенциметрические измерения в скважинах на Центральном термальном поле, вскрывающих гидротермы хлоридно-натриевого типа (июль — август 1971 г.)

Номер скважины	t°C	pH	Ен, мВ	E _{сз⁻} , мВ	Концентрация, мг/л					
					Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As	H ₂ S+HS ⁻		S ₂ O ₃ ²⁻
								потенц.	аналит.	
P-8	94	7,3	-160	-325	2100	86	7,5	0,7	<0,1	3,5
P-9	95	6,9	-170	-310	2510	96	7	0,8	<0,1	3,5
P-10	95	6,35	-80	-240	2640	90	5	0,04	—	—
P-11	90	6,3	-140	-270	2490	86	6,3	0,2	<0,1	—
P-12	72	7,2	-155	-280	2350	96	12,5	0,04	<0,1	7

цесс и рудообразование» (1974) и не вызывает сомнений. Из него следует, что именно этими термами на Узоне осуществляется перенос рудных компонентов, в частности мышьяка.

Наилучшие представления о составе и параметрах исходных хлоридно-натриевых вод, поступающих к зоне осаждения сульфидов, могут быть получены по скважинам на Центральном термальном поле.

На глубине 2—4 м ими вскрываются гидротермы с температурой 100—105°С и общей минерализацией около 4 г/л. Главными компонентами являются Na⁺ (1,2 — 1,7 г/л) и Cl⁻ (2,1—2,6 г/л), содержание SO₄²⁻ ~ 100 мг/л (табл. 9). pH этих вод колеблется в пределах 6,5—7,3 (при 95—98°С), т. е. реакция их близка к нейтральной. Концентрация сероводорода, присутствующего в основном в виде HS⁻, низкая. По потенциметрическим измерениям (табл. 10) она составляет 0,05—0,2, реже до 0,8 мг/л, но последняя цифра, по-видимому, ошибочно завышена, так как аналитическим методом путем осаждения уксуснокислым кадмием в пробах объемом 1 л сероводород в скважинах нигде не был обнаружен. Это указывает на то, что его содержание не превышает 0,1 мг/л. Концентрация мышьяка довольно высокая и постоянная в разных точках (5—8 мг/л As).

Достигая поверхности гидротермы претерпевают существенные изменения: снижается температура, растет кислотность (pH от 2,5 до 5,5—6), увеличивается концентрация SO₄²⁻ (до 200—300, иногда 600 мг/л. Кроме того, вопреки ожиданию оказалось, что в приповерхностной зоне воды резко обогащаются сероводородом (на 1—2 порядка), а местами и мышьяком (до 30—50 мг/л). Это отчетливо видно при сопоставлении термальных вод из скважин с более поверхностными термами из котлов, источников или неглубоких закопшек (табл. 11), а также при последовательном отборе проб по мере углубления скважин с обсадкой верхней части (см. табл. 10).

Такое явление, по-видимому, связано с вскипанием растворов, происходящим в пределах Центрального термального поля на глубине 0,5—3 м. Отделяющаяся при этом газопаровая смесь относи-

Химические и потенциометрические измерения в скважинах на разной глубине

Номер сква- жины	Глубина, м	Дата	t, °C	pH		Eh, мВ	E ^{S²⁻} , мВ	Концентрация, мг/л				
				при t _{изм.}	при 25°C			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As	H ₂ S+Hs ⁻	
											потенц.	аналит.
P-14	0,2	20.VII.1972	73	5,6	5,80	-135	-280	2320	125	10	15(?)	<0,1
	0,5	20.VII.1972	85	6,65	7,10	-210	-290	1970	121	22	0,3	—
	0,5	21.VII.1972	72	6,6	—	—	—	2030	121	—	—	—
	1,1	21.VII.1972	99	6,7	7,05	-140	-250	2050	170	25	0,03	<0,1
	1,7	21.VII.1972	100	—	6,04	—	—	2050	85	—	—	—
	2,15	21.VII.1972	100	—	7,25	—	—	2150	100	6,5	—	—
	2,9	21.VII.1972	100	—	7,40	—	—	2120	133	7	—	—
P-9	0,25	VIII.1971	72	5,0	—	-80	-250	1340	230	—	18	2,2
	0,8	VIII.1971	96	6,8	—	—	—	2350	115	—	—	2,2
	2,5	VIII.1971	95	6,9	—	-170	-310	2510	96	7	0,8	<0,1
P-11	0,2	VIII.1971	67	5,6	—	-50	-235	1600	204	10	0,5	—
	1,0	VIII.1971	90	6,3	—	-140	-270	2490	86	6,3	0,2	<0,1

тельно обогащается летучими компонентами — в первую очередь H₂S, а также, вероятно, As. Последующая конденсация газовой фазы среди лежащих выше обводненных отложений в приповерхностной более холодной зоне приводит к накоплению этих компонентов.

Высокая летучесть трехвалентного мышьяка хорошо известна из аналитической практики. Кроме того, возможность переноса мышьяка в газовой фазе подтверждается его присутствием в искусственных газовых конденсатах, собранных на Центральном термальном поле (табл. 12). Содержание мышьяка достигает в них 0,2—0,4 мг/л. Это по крайней мере на порядок превышает концентрацию, которая могла бы получиться из-за загрязнения конденсатов за счет попадания брызг из окружающих термальных вод, что видно по соотношению мышьяка и хлора.

С этим же свойством — высокой летучестью мышьяка — связана, вероятно, еще одна обнаруженная интересная закономерность. Оказалось, что в диализных ячейках, закопанных на глубине 25—35 см и находящихся в равновесии с застойными поровыми растворами, содержание мышьяка много выше, чем в пробах воды, взятых из тех же закопшек при их раскопке (табл. 13). Очевидно, в относительно застойных условиях воды приповерхностной зоны каким-то образом при участии процессов испарения и конденсации, обогащаются мышьяком. Правда, не исключается и другая возможность — концентрация мышьяка вследствие растворения присутствующего на этой глубине реальгара.

Химические и потенциметрические измерения в котлах, источниках
и запусках в кальдере Узон

Номер точки	t, °C	pH	Eh, мВ	E _S ⁺ - мВ	Концентрация, мг/л					Характери- стика осадка
					Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As	H ₂ S+HC ⁻		
								потенц.	аналит.	
1	42	4,0	+165	-1400	2200	—	5	0,7	0,3	As ₂ S ₃
1	51	5,1	+50	-200	2200	106	6	0,4	—	S (1971)
2	73	6,2	-155	-300	230	—	0,4	2,5	1,5	FeS ₂
3	85	2	+150	+5	430	—	1	—	—	FeS ₂
4	88	5,0	-70	-220	1850	—	2,5	3,4	3,5	FeS ₂
4	88	5,75	-120	-270	1760	125	2,5	2,6	1,2	FeS ₂ (1971)
1	44	4,3	—	-110	2030	150	6	0,02	—	As ₂ S ₃ ? (1972)
5	52	4,25	+130	-120	1960	—	4,5	0,4	0,25	As ₂ S ₃
6	79	2,9	+165	-40	370	—	0,1	0,25	—	FeS ₂
6	80	2,85	+140	+30	—	—	—	0,01	—	FeS ₂ (1971)
8	58	5,4	-80	-270	110	—	0,05	13	1,5	S
14	82	4,0	+75	-140	1930	—	3	1,7	—	FeS ₂
15	35	4,35	+145	-200	1475	—	2	10	—	As ₂ S ₃
23	78	5,7	-140	-300	80	—	He обн.	17	7	S
24	66	5,7	-65	-270	85	—	—	4,5	2,5	FeS ₂
28	92	3,15	+15	-140	—	—	0,2	—	—	FeS ₂
28	85	4,7	-50	-215	—	—	—	12	—	FeS ₂ (1971)
29	89	3,05	+70	-80	—	—	—	4	—	FeS ₂
30	76	6,8	-30	+10	860	—	1,5	—	—	FeS ₂
31	67	3,85	+315	+270	1550	—	3	<10 ⁻⁶	He обн.	SiO ₂
32	74	2,8	+345	+310	700	—	1,5	<10 ⁻⁶	—	—
35	65	5,8	-65	-220	40	—	He обн.	<10 ⁻⁶	—	—
101	39	3,8	+85	-160	2440	130	0,5	0,06	—	S
101	48	4,15	+70	-155	2290	153	1,6	5,5	4,3	As ₂ S ₃
102	51	5,1	-55	-240	2120	96	>2	1,0	—	As ₂ S ₃ (1972)
102	42	4,8	0	-220	1890	150	>2	3	—	As ₂ S ₃
102	45	5,15	-75	-245	2000	116	1,5	5	—	As ₂ S ₃ (1972)
103	58	4,75	-30	-190	2280	125	>2	5	—	As ₂ S ₃ (1972)
104	72	4,4	-95	-270	—	—	—	0,9	—	S
104	59	4,4	+15	-170	2420	115	8	—	—	S
104	67	5,25	-100	-260	1740	148	2,5	1,3	1,8	As ₂ S ₃
105	51	4,85	-10	-225	2300	114	2,5	11	—	S (1972)
105	60	5,0	-65	-215	2160	155	2,5	7	—	As ₂ S ₃
106	37	3,6	+145	-120	2750	144	>2	1,9	—	As ₂ S ₃ (1972)
107	80	5,3	-70	-230	2380	106	—	0,8	—	As ₂ S ₃
108	75	2,75	+100	-80	—	—	—	1,5	1,1	FeS ₂
109	55	2,85	+155	-80	2270	192	3	7,5	—	S
110	83	5,95	-120	-280	—	—	—	2	—	S
110	84	5,05	-90	-220	—	—	—	2,2	0,3	FeS ₂
111	83	5,95	-120	-280	2260	106	>2	3	—	FeS ₂ (1972)
113	53	2,85	+140	-125	—	—	—	—	—	FeS ₂
114	60	3,25	+30	—	—	—	—	45(?)	—	As ₂ S ₃ (?)
115	37	2,7	+460	+70	—	—	—	—	—	As ₂ S ₃
116	90	4,85	-65	-170	—	—	—	10 ⁻³	—	S
117	62	4,8	-10	—	—	—	—	0,3	—	FeS ₂
117	42	4,9	+60	—	—	—	—	—	—	As ₂ S ₃
117										As ₂ S ₃

Таблица 11 (продолжение)

Номер точки	t, °C	pH	Eh, мВ	E _{S₂-мВ}	Концентрация, мг/л					Характеристика осадка
					Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As	H ₂ S + HC ⁻		
								потенц.	аналит.	
117	53	4,7	+ 20	—	—	—	—	—	—	As ₂ S ₃
118	45	5,15	+ 30	-250	1580	300	5,6	10	—	As ₂ S ₃
119	40	5,10	+ 65	-240	—	—	—	6	—	As ₂ S ₃
120	55	5,70	-100	-290	970	580	—	14	—	FeS ₂
121	82	5,7	- 55	-225	1840	173	5	0,2	—	FeS ₂
122	64	5,3	- 30	—	—	—	—	—	—	FeS ₂
123	40	3,3	+185	-140	1790	480	1	12	—	As ₂ S ₃
124	59	4,7	+ 50	-240	1250	175	12	40	27	As ₂ S ₃
125	35	2,75	+270	- 80	—	—	—	2	—	S
126	76	2,8	+190	- 60	—	—	—	2	—	S
127	70	4,0	+340	+190	2170	153	6	<10 ⁻⁶	—	—
127	73	4,1	+320	+190	—	—	—	<10 ⁻⁶	—	— (1970)
128	82	5,5	-105	-265	1520	198	7	6	—	FeS ₂
129	83	5,8	+ 25	-200	2160	77	5,3	0,2	—	FeS ₂
130	61	4,6	0	-205	1740	111	7,5	5	—	S, As ₂ S ₃ (?)
131	42	2,8	+150	- 90	1940	227	0,5	3	—	As ₂ S ₃
133	72	5,75	+ 95	-180	1720	105	3,5	0,01	—	S
134	65	5,2	- 55	-255	1700	95	3	12	—	S, As ₂ S ₃ (?)
134	62	5,0	- 50	-260	1650	88	4	38	—	As ₂ S ₃
136	82	3,6	+ 55	-155	1300	319	2,5	30	—	As ₂ S ₃ (?) глуб. 0,2 м
136	92	5,1	- 85	-190	1760	260	8,8	0,4	—	AsS, глуб. 0,5 м
139	75	3,7	+ 35	-150	910	92	10	10	—	AsS (?), глуб. 0,2 м
139	93	5,3	- 130	-270	1420	86	50	23	—	AsS, глуб. 0,45 м
140	49	4,0	+175	-120	1650	220	6	0,2	—	FeS ₂
140	50	4,1	+100	-150	1600	240	5	0,8	—	FeS ₂
141	65	5,25	-110	-285	1780	337	—	70 ?	—	AsS, глуб. 0,2 м
141	95	3,85	- 25	-150	1160	250	12	9,5	—	As ₂ S ₃ , глуб. 0,2 м*
141	95	6,15	-180	-310	1570	210	5	5	4,2	AsS, глуб. 0,5 м*
142	84	6,05	-190	-320	1280	106	10	19	11,5	AsS, глуб. 0,2 м*
142	93	6,45	-175	-310	1260	81	45	3	—	AsS, глуб. 0,5 м*
143	45	3,4	+225	- 90	1560	307	2,6	0,25	—	As ₂ S ₃
147	50	2,95	+135	-115	3140	462	2	21	—	As ₂ S ₃
147	61	3,45	+ 10	-140	1910	24	3,2	11	—	As ₂ S ₃ (1972)
148	79	3,2	+ 35	-135	2370	270	9	45	—	FeS ₂ (?) AsS (?)
148	73	3,3	+ 5	-135	1890	305	0,8	25	—	As ₂ S ₃ (1972)
149	35	2,75	+190	-200	3240	450	2	6,5	—	As ₂ S ₃
150	77	3,05	+115	-100	2410	250	8	9	—	As ₂ S ₃
152	46	5,9	- 30	-280	1420	146	<2	2,5	—	S, глуб. 0,1 м

Таблица II (продолжение)

Номер точки	t, °C	pH	Eh, мВ	E _{S₂⁻} , мВ	Концентрация, мг/л					Характеристика осадка
					Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As	H ₂ S+HC ⁻		
								потенц.	аналит.	
152	83	5,65	-130	-285	1400	—	12,5	15	—	AsS, глуб. 0,2 м
153	87	6,2	-175	-310	1420	—	9	7	—	AsS, глуб. 0,35 м*
153	59	5,8	-105	-275	1190	246	<2	3	—	S, глуб. 0,1 м
154	38	5,3	+ 5	-270	830	196	<2	25	—	S, глуб. 0,1 м
154	59	6,15	-135	-305	1290	—	—	5	—	FeS ₂ , глуб. 0,5 м
155	69	6,1	-150	-305	1150	117	<2	7,5	—	FeS ₂ , глуб. 0,1 м
155	85	6,25	-170	-315	1330	—	—	11	—	FeS ₂ , глуб. 0,5 м
156	45	3,65	+ 75	-160	1610	373	<2	1,5	—	As ₂ S ₃ (?), глуб. 0,1 м
156	86	6,0	-130	-275	1550	—	—	1,4	—	AsS, глуб. 0,5 м*
157	36	4,0	+240	- 85	1880	209	6	0,01	—	As ₂ S ₃
158	43	3,4	+180	-125	1650	225	5	7	—	FeS ₂
160	86	5,55	- 30	-245	1500	—	—	1,5	—	FeS ₂
161	77	5,35	- 10	-255	1570	—	—	6	—	FeS ₂
169	81	6,2	-160	-310	1720	—	17,5	5	—	AsS
170	84	5,45	-105	-270	—	—	15	12	—	AsS
171	95	5,65	-105	-235	—	—	—	0,5	—	Sb ₂ S ₃ *
172	97	3,9	+ 10	-140	—	—	—	4,5	—	Sb ₂ S ₃ *
173	86	2,9	+130	+ 5	—	—	—	0,1	—	Sb ₂ S ₃
174	98	4,8	0	-145	—	—	—	0,1	—	Sb ₂ S ₃ *
175	95	5,0	- 55	-180	—	—	—	0,35	—	FeS ₂ *
176	94	5,85	-120	-300	—	—	3,5	13	—	AsS*
177	84	3,6	+130	- 25	—	—	—	0,01	—	FeS ₂
178	69	2,9	+ 50	-115	—	—	—	50 ?	—	FeS ₂
179	47	3,75	+ 85	-160	—	—	—	0,8	—	As ₂ S ₃
180	67	4,2	- 25	-200	—	—	—	24	—	As ₂ S ₃
181	61	4,45	- 10	-225	—	—	—	45 ?	—	As ₂ S ₃
182	74	4,7	- 70	-230	—	—	—	21	—	FeS ₂
183	72	6,2	0	-205	—	—	—	0,03	—	—
184	87	5,6	- 40	-230	—	—	—	0,5	—	AsS, глуб. 0,35 м*
184	94	6,05	- 95	-260	—	—	—	0,45	—	Sb ₂ S ₃ , глуб. 0,45 м*
184	93	5,9	- 95	-250	—	—	—	0,45	—	FeS ₂ , глуб. 0,7 м*
206	50	4,65	—	—	—	121	0,8	—	—	As ₂ S ₃
207	53	3,95	+ 10	-160	1290	170	2	4	—	As ₂ S ₃
208	90	4,75	- 75	-235	2400	190	10	30	—	AsS, глуб. 0,2 м
208	92	5,35	- 85	-215	—	—	—	0,7	—	AsS, глуб. 0,6 м
208	92	5,75	- 65	-140	—	—	—	0,001	—	AsS, глуб. 0,6 м*

Таблица II (окончание)

Номер точки	t, °C	pH	Eh, мВ	ES ²⁻ , мВ	Концентрация, мг/л					Характеристика осадка
					Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As	H ₂ S+HC ⁻		
								потенц.	аналит.	
209	85	5,0	-90	—	1120	273	5,5	—	—	AsS, глуб. 0,2 м
209	95	5,9	-65	-220	520	192	1	0,1	—	AsS, Sb ₂ S ₃ , глуб. 0,5 м*
212	70	5,95	-65	-260	—	—	—	0,5	—	AsS

Примечание. 4 — источник Центральный; 8 — источник Малыш на ручье Мишин; 24 — Черное озеро (площадка Цепочка); 30 — источник Гейзеритовый; 31 — голубой грифон у Фумарольного озера; 32 — рыжий грифон там же; 35 — трещинный источник на берегу Фумарольного озера; остальные точки — котлы, источники и закопашки на Центральном термальном поле.

Точки 1—35 исследованы летом 1970 г., 101—184 — 1971 г., 206—212 — 1972 г.

В точках, отмеченных значком *, опробование и измерения производились при откачке.

В осадках с As₂S₃ и FeS₂ обычно присутствует S, а в осадках с AsS и Sb₂S₃—FeS₂.

Таблица 12

Состав искусственных газовых конденсатов, отобранных из закопашек на Центральном термальном поле (1972 г.)

Номер пробы	Дата отбора	Концентрация в конденсате, мг/л				Концентрация в воде, мг/л	
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	As
201	12.VII	2,5	75	0,3	9	1610	9
	28.VII	1	16	0,4	9	1430	10
203	22.VII	4,8	24	0,2	5,5	1060	10
	23.VII	2,7	17	0,25	9	2850	22,5
209	8.VIII	2	19	Не обн.	—	1120	5,5
210	8.VIII	2	16	0,2	60	1140	1,0

Таблица 13

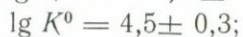
Сопоставление состава застойных поровых вод (по диализатам) и вод, вскрытых закопашками (в мг/л)

Параметр	Проба 201		Проба 203		Проба 208		Проба 209	
	закон.	диал.	закон.	диал.	закон.	диал.	закон.	диал.
t ⁰ , C	85	97	87	96	90	—	95	—
Cl ⁻	1430	1440	1910	2510	240	340	550	540
SO ₄ ²⁻	415	650	463	1020	190	274	247	200
As	10	60	12	22,5	10	30	13	20

Как уже отмечалось в методическом разделе, проведением диализа в самых разнообразных условиях, несомненно, установлено, что коллоидная форма переноса мышьяка на Узоне не имеет сколько-нибудь существенного значения. В пределах аналитических погрешностей весь мышьяк находится в истинном растворе.

Далее, говоря о предполагаемых формах, в которых мышьяк может находиться в гидротермальных растворах, следует иметь в виду три наиболее вероятные типа его комплексных соединений: сульфидный, хлоридный и гидроксокомплексный. Рассмотрим их последовательно.

Из сульфидных комплексов мышьяка в существующих на Узоне геохимических условиях наиболее вероятны комплексы HAs_2S_4^- и $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$. Согласно проведенным нами экспериментальным исследованиям первый комплекс преобладает в слабо кислой среде (рН 4,5—7), второй — при рН > 7 (при 90°C). Рассчитаны константы равновесия реакции образования соответствующих комплексов при 90°C :



По этим цифрам, зная кислотность и содержание сероводорода, можно оценить долю растворенного в природных термах мышьяка, которая может быть связана в сульфидные комплексы. Расчет показывает, что в водах, насыщенных по отношению к As_2S_2 (в зоне отложения аурипигмента) в форме HAs_2S_4^- может находиться лишь 0,01—1% As. Примерно такая же возможная доля сульфидных комплексов и в исходных хлоридно-натриевых термах, вскрытых скважинами, — не более 0,5—2%.

Кроме того, в пользу гипотезы о существенной роли несульфидных форм переноса свидетельствует факт существования в непосредственной близости от современных рудопроявлений горячих источников с высоким содержанием мышьяка, но совершенно лишенных сероводорода.

Перенос мышьяка в виде хлоридных комплексов при сравнительно низких концентрациях хлора (порядка 1—2,5 г/л) также маловероятен. Константами комплексообразования мы не располагаем, но известно, что способность к комплексообразованию с хлором в ряду Bi — Sb — As резко падает.

Таким образом, остается предположить, что основной формой мышьяка являются гидроксокомплексные соединения. В пользу этого предположения можно привести ряд соображений.

Результаты электродиализа в естественных условиях (1972)

Точки наблюдения	Анализируемые растворы (ячейки)	Концентрация, мг/л		
		Ca ²⁺	Cl ⁻	As
102 <i>t</i> = 42°C pH 4,8 <i>P</i> H ₂ S ≈ 10 ⁻³ атм.	+	2	1390	0,5
	—	30,5	120	0,5
	Нейтральный	9,5	480	0,5
	Исходный	48,5	2205	1,5
1 <i>t</i> = 44°C pH 4,35 <i>P</i> H ₂ S ≈ 10 ⁻⁵ атм	+	1,3	1610	1,3 (1,0)
	—	34,8	195	1,3 (1,0)
	Нейтральный	6,7	460	1,3 (1,0)
	Исходный	48,5	2030	— (6,0)
127 <i>t</i> = 73°C pH 4,1 Eh = +320 мв H ₂ S—He обн.	+	6,3	1900	1,5
	—			
	Нейтральный	48,7	170	1,0
	Исходный	12,0	690	1,0
		53,8	2060	— (5, 6)

Примечание. *V* = 90 В, *I* = 20 мА (начальные) и *V* = 30 В, *I* = 400 мА (конечные). Расстояние между электродами 18 см. Площадь поверхности электрода ~ 1 см².

Мышьяк определялся микрометодом по Гуцайту и гипофосфатным методом (в скобках).

1. Найденные значения pH и Eh соответствуют условиям существования гидроксиокомплекса трехвалентного мышьяка H₃AsO₃ (Шульгин и др., 1969; Сергеева и др., 1971).

2. Выводу о гидроксиокомплексах не противоречат результаты исследования знака заряда содержащих мышьяк соединений. Последний определялся посредством электродиализа в естественных условиях (табл. 14). Было установлено, что в точках 1 и 102 (в котлах с аурипигментом) мышьяк находится в растворе в виде незаряженных частиц, так как во все три камеры перемещается с одинаковой скоростью. В точке 127, отличающейся отсутствием сероводорода и ярко выраженными более окислительными условиями, наблюдается некоторая тенденция к обогащению мышьяком камеры с положительным электродом. Это можно интерпретировать как одновременное присутствие и нейтральных, и отрицательных частиц, т. е. появление наряду с H₃AsO₃ анионного комплекса пятивалентного мышьяка H₂AsO₄⁻ в соответствии с pH-Eh условиями.

3. Наиболее существенным доводом в пользу преимущественного развития в Узонских термах гидроксиокомплексных форм мышьяка являются результаты термодинамических расчетов. Возвращаясь к вопросу о конкурирующих лигандах, рассмотрим, основываясь на термодинамических данных, взаимоотношения сульфидных и гидроксиокомплексов мышьяка. На рис. 2 показаны поля преобладания соответствующих комплексных соединений при 90° С и общей концентрации мышьяка 10⁻⁴ г-моль/л, т. е. при условиях,

близких к узонским. Исходные термодинамические данные для ионов $\text{HAs}_2\text{S}_4^{-}$ и $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$ приняты по нашим экспериментальным данным для H_3AsO_3 и H_2AsO_3^- — согласно Г. В. Наумову и др. (1971). Сплошные линии отвечают равным концентрациям двух комплексов (в мг/л), пунктирные — 10% и штрих-пунктирные — 1% сульфидных комплексов. На эту же диаграмму нанесены точки, соответствующие растворам из скважин, а также некоторых котлов, источников и закопущек, где аналитически определялось содержание сероводорода. Отчетливо видно, что все полевые точки попадают в область преобладания гидроксокомплекса H_3AsO_3 . Наиболее заметно это проявляется на гидротермах, вскрытых скважинами и представляющих собой исходные растворы, в составе которых мышьяк поступает в зону рудоотложения.

Изложенные выше соображения относительно форм переноса мышьяка Узонскими гидротермами находятся в противоречии с представлениями Г. А. Карпова и А. Л. Павлова (1976) и данными в книге «Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование», 1974. По их мнению, в кальдере Узон мышьяк присутствует в растворах скорее всего в виде сульфидных комплексов. Основанием для такого взгляда служат известные экспериментальные данные относительно очень высокой растворимости сульфидов мышьяка в сильно щелочных растворах (Weissberg et al., 1969) и относительно большие значения рН (до 8—9), замеренные Г. А. Карповым и А. Л. Павловым на Узоне в зимний период. Однако, как следует из диаграммы (рис. 2), это никак не может являться аргументом в пользу преобладания сульфидных комплексов. Дело в том, что по мере увеличения щелочности (при постоянном содержании сульфидной серы) одновременно растет устойчивость сульфидных, и гидроксокомплексов. Причем устойчивость последних растет быстрее. Следствием этого является то, что максимальное развитие сульфидных комплексов (в сравнении с гидроксокомплексами) приходится не на щелочную область, а примерно на нейтральные растворы (рН 5—7).

Таким образом, нет оснований сомневаться, что в современных термальных растворах кальдеры Узон мышьяк содержится в виде гидроксокомплекса H_3AsO_3 .

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ МЫШЬЯКА В КАЛЬДЕРЕ УЗОН

Если мышьяк находится в гидротермальных растворах в форме гидроксокомплекса H_3AsO_3 , то важнейшим фактором, ведущим к осаждению мышьяка в виде сульфидов, будет увеличение содержания сероводорода. Как было показано в предыдущих разделах, на Центральном термальном поле такое обогащение растворов серо-

¹ Форма записи условна. Возможно, с точки зрения структуры правильнее будет $\text{As}(\text{OH})_3$, а в щелочной области вместо $\text{H}_2\text{AsO}_3-\text{As}(\text{OH})_4^-$.

водородом действительно происходит непосредственно в рудной зоне. Сходный процесс, только в миниатюре, можно наблюдать около трещинного источника (точка 35) на берегу Фумарольного озера. Вода в озере кислая, лишенная сероводорода, с небольшой концентрацией мышьяка ($\text{pH } 2,45$; $E_h = +660$ мВ; $E_{S^{2-}} = +355$ мВ; $T = 29^\circ$; $C_{As} = 1,2$ мг/л). Источник, напротив, сероводородный, но не содержит мышьяка ($\text{pH } 5,8$; $E_h = -65$ мВ; $E_{S^{2-}} = -220$ мВ; $T = 65^\circ$; $C_{H_2S} \approx 0,06$ мг/л; As — не обнаружен). В зоне смешения при впадении воды из источника в озеро выпадает желтый осадок As_2S_3 . Концентрация As в этой зоне 0,8 мг/л, т. е. часть его осаждается сероводородом (несмотря на повышение температуры и уменьшение кислотности).

Совпадение эмпирических и расчетных данных подтверждает, с одной стороны, предположение о форме нахождения мышьяка (H_3AsO_3) и, с другой — выбор принятого в справочнике (Наумов и др., 1971) значения ΔG_f^0 аурипигмента по Бартону (Barton, 1969)¹.

Увеличение константы равновесия этой реакции с падением температуры может быть причиной осаждения аурипигмента. Это соответствует полевым наблюдениям. Во-первых, в некоторых только что отобранных горячих пробах с высоким содержанием As (30 мг/л) видно, как при их охлаждении тотчас же выпадает хлопьевидный осадок сульфида мышьяка. Во-вторых, нередко рядом встречаются котелки, заполненные близкими по составу растворами, различающимися главным образом по температуре. Обычно в таких случаях в горячих котлах образуются только сульфиды железа и сера, в более холодных — сера и аурипигмент. И, в-третьих, мы наблюдали, как в одних и тех же котлах (точки 1 и 101) то начиналось (при охлаждении), то прекращалось (при нагревании) образование осадка As_2S_3 в ходе периодического колебания температуры воды в пределах $5-15^\circ$ в течение летних месяцев.

Снижение температуры обычно сопровождается некоторым подкислением растворов (примерно на половину единицы pH), однако изменение кислотности в этой области pH, по-видимому, существенно не влияет на осаждение аурипигмента. Это следует как из термодинамических соображений (см. рис. 2), так и из полевых наблюдений — образование As_2S_3 происходит в очень широких пределах pH.

Рассмотрим некоторые физико-химические особенности формирования сульфидов мышьяка (аурипигмента и реальгара) в кальдере Узоя.

Образование аурипигмента, точнее, тонкодисперсного желтого сульфида мышьяка As_2S_3 , наблюдается при сравнительно низких температурах ($35-75^\circ \text{C}$) в широком диапазоне pH от 2,5 до 5,5 (рис. 3, табл. 11). По измерениям в 24 пунктах парциального

¹ Значения ΔG_f^0 ,_{298,15} реальгара и аурипигмента по прежним калориметрическим определениям, принятые в ряде справочников (Wagman et al., 1968; Robie, Waldbaum, 1968), отличаются примерно на 7 и 16 ккал/моль.

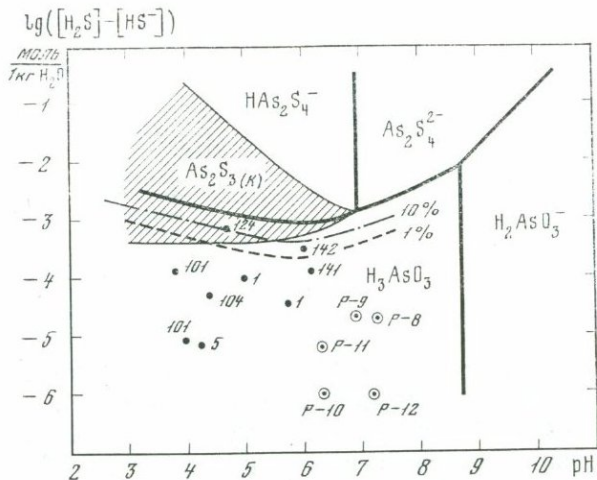


Рис. 2. Поля преобладания сульфидных и гидроксокомплексов мышьяка при 90° С и общем содержании мышьяка 10^{-4} моль/1000 г H_2O . Заштриховано поле устойчивости аурипигмента

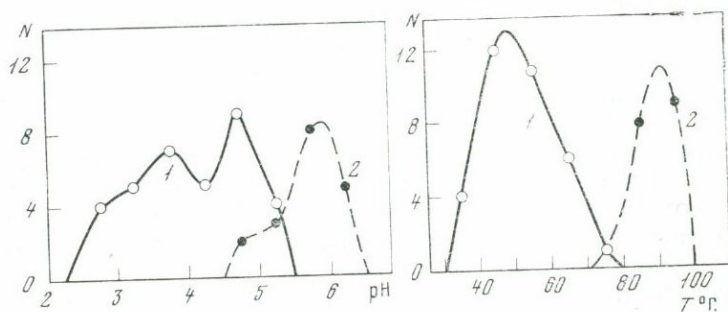


Рис. 3. Температура и кислотность растворов, из которых на Узоне осаждаются As_2S_3 (кривая 1) и реальгар (кривая 2). N — количество точек наблюдения

давления H_2S и концентрации As рассчитана константа равновесия реакции в предположении, что раствор находится в равновесии с образующимся свежим осадком, а преобладающей формой мышьяка является H_3AsO_3 :



В результате обсчета установлена прямая зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры в интервале 35—75° С (рис. 4). Найденная величина $lg K_{298,15}^0 = 20,3 \pm 1,2^1$ и сам

¹ Здесь и ниже доверительная вероятность 66%.

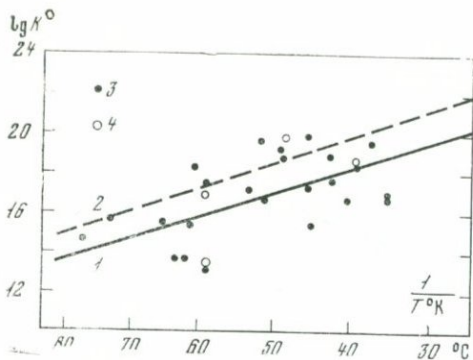


Рис. 4. Зависимость константы равновесия реакции $2\text{H}_3\text{As} \cdot \text{O}_{3(p-p)} + 3\text{H}_2\text{S}_{(г)} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{S}_{3(к)} + 6\text{H}_2\text{O}_{ж}$ от обратной температуры

- 1 — получена путем обчета полевых определений по методу наименьших квадратов;
- 2 — путем расчета по термодинамическим данным. $P_{\text{H}_2\text{S}}$ определялась: 3 — потенциометрически; 4 — иодометрическим титрованием

характер зависимости $d \lg K^\circ / d(1/T) = 0,126 \pm 0,041$ хорошо согласуются с расчетами по термодинамическим данным, взятым из справочника Г. Б. Наумова и др. (1971). Некоторое уменьшение полученной константы по сравнению с расчетной ($\lg K_{298,15}^\circ = 22,05$) скорее всего связано с тем, что в природных условиях раствор находится в равновесии не с аурипигментом, а с рентгеноаморфной фазой As_2S_3 , характеризующейся более положительным значением $\Delta G_{1f,298,15}^\circ$. Сравнительно большой разброс точек, по-видимому, объясняется возможными отклонениями от равновесия, а также погрешностями при потенциометрическом определении $P_{\text{H}_2\text{S}}$.

Реальгар по сравнению с аурипигментом возникает при более высокой температуре ($75\text{--}95^\circ\text{C}$), в узком интервале рН, как правило, $5,5\text{--}6$ (см. рис. 3, табл. 11) и в более восстановительных условиях. На последнее указывает приуроченность реальгара непосредственно к газовым сероводородным струям и отсутствие его в открытых котлах. Напротив, аурипигмент на Узоне обычно ассоциирует с самородной серой, вместе с которой реальгар не встречается.

На диаграмму рН — Eh (рис. 5) нанесены замеры окислительно-восстановительного потенциала природных растворов и линии некоторых рассчитанных равновесий с сульфидами мышьяка. Привлекает внимание общая тенденция к превышению измеренных значений Eh в зоне осаждения сульфидов над расчетными (до 100 мВ), хотя причина этого неясна. При сопоставлении окислительно-восстановительных условий образования реальгара и аурипигмента прямые замеры Eh использовать нельзя из-за различий в температуре. В таком случае как выражения нельзя использовать окислительно-восстановительных условий минералообразования целесообразно использовать парциальное давление кислорода или водорода. Мы в качестве характеристической величины выбрали P_{O_2} согласно реакции $\text{O}_{2(г)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, для которой

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{4F} \lg P_{\text{O}_2} - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH}.$$

E^0 рассчитывается по термодинамическим данным (Наумов и др., 1971), т. е. при условии, что E^0 стандартного водородного электрода равняется нулю при любой температуре. Поскольку наши полевые измерения окислительно-восстановительного потенциала приведены к той же шкале, полученные значения Eh природных систем соответствуют E в предыдущей формуле. Зная t , E , pH (по конкретным замерам) и E^0 (по расчету), можно выразить окислительно-восстановительное состояние изучаемых объектов через P_{O_2} . Практически это было сделано с помощью палеток в координатах $Eh - pH$ с нанесенными изолиниями P_{O_2} , построенных для разных температур через 10° .

Результаты такой обработки полевых измерений показаны на рис. 6. На эту же диаграмму нанесена рассчитанная линия равновесия между аурипигментом и реальгаром при заданном парциальном давлении сероводорода ($P_{H_2S} = 10^{-3}$ атм). По недостаточно ясным причинам (частично из-за того, что в реакции на самом деле участвует не аурипигмент, а рентгеноаморфная фаза As_2S_3) все природные точки располагаются на диаграмме ниже по сравнению с условием равновесия двух сульфидных фаз, т. е. в более окислительной обстановке. Однако наклон линии равновесия в этих координатах можно использовать для относительной оценки окислительно-восстановительных условий, в которых образуются реальгар и аурипигмент. Если сместить эту линию, сохраняя ее наклон (пунктирная линия на рис. 6), то отчетливо видно, что точки с реальгаром попадают в более восстановительную обстановку по сравнению с аурипигментными.

В целом же нанесенные точки в этих координатах образуют поле, вытянутое вдоль линии, наклон которой совпадает с наклоном линии равновесия реакции $H_2S_{(г)} + 1/2O_{2(г)} \rightleftharpoons S^0_{(к)} + H_2O_{(ж)}$ (тоже со смещением).

Если предположение, что именно такой реакцией задается окислительно-восстановительный потенциал в гидротермах приповерхностной зоны кальдеры Узон, справедливо, то охлаждение растворов (при том же содержании сероводорода) должно сдвигать окислительно-восстановительные условия в отношении сульфидов мышьяка в более окислительную сторону.

ЛИТЕРАТУРА

- Алехин Ю. В., Зотов А. В., Колпакова Н. Н. Ионные равновесия в современной гидротермальной системе кальдеры Узон на Камчатке.— Доклады I Международного геохимического конгресса. Гидротермальные процессы, т. II, М., 1973.
- Алехин Ю. В., Зотов А. В., Колпакова Н. Н. Потенциометрическое определение второй константы диссоциации H_2S с помощью сульфид-серебряного электрода.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии, вып. 6, М., «Наука», 1977.
- Васильев В. П. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений.— «Журн. неорган. химии», 1962, т. 7, № 8.
- Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М., «Наука», 1974.

- Зотов А. В., Котова З. Ю. Проведение электролиза в естественных условиях для определения формы нахождения компонентов в природных водах. Автореф. ИГЕМ АН СССР, 1973.
- Зотов А. В., Лапутина И. П., Чичагов А. В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о. Кунашир (Курильские острова).— «Геол. рудн. месторожд.», 1972, № 1.
- Карпов Г. А., Павлов А. Л. Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система (физико-химический очерк). М., «Наука», 1976.
- Картотека американской ASTM.
- Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке.— «Докл. АН СССР», 1970, 191, № 3.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная ртутно-сурьмяно-мышьяковая сульфидная минерализация на Узоне (Камчатка).— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
- Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Сергеева Э. И., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л. Условия образования сульфидов мышьяка в гидротермальных месторождениях.— В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971.
- Сретенская Н. Г. Электропроводность водных растворов сероводорода и первая константа диссоциации сероводородной кислоты при различной температуре.— «Геохимия», 1974, № 7.
- Шульгин Л. П., Давыдов Е. В., Козьмин Ю. А. Исследование системы As(V) и As(III) в нейтральных и щелочных растворах.— «Электрохимия», 1969, т. 5, вып. 1.
- Barton P. V. Thermochemical study of the system Fe—As—S.— «Geochim. et Cosmochim. acta», 1969, 67, N 3.
- Clark A. H. Alpha-arsenic sulfide from mina Alacran, Pampa Larga, Chile.— «Am. mineral.», 1970, 55, N 7—8.
- Criss C. M., Cobble J. W. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of the ions up to 200° and the correspondence principle.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1964₁, 86, N 24.
- Criss C. M., Cobble J. W. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°. Entropies and heat capacities above 200°.— «J. Amer. Chem. Soc.» 1964₂, 86, N 24.
- Noguchi K., Nakagawa R. Arsenic and arsenic-lead sulfides sediments from Tamagawa hot springs, Akita Prefecture.— «Proc. Japan, Acad.», 1969, 45, N 1.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— «Bull. Geol. Surv. Amer.» 1968, N 1259.
- Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Halow J., Baily S. M., Schumm R. H. Selected values of chemical thermodynamic properties.— Techn. News Bull. Nat. Standards US, 270-3, 1968.
- Weissberg B. G., Dickson F. W., Tunell G. Solubility of orpiment (As₂S₃) in Na₂S—H₂O at 50—200° C and 100—1500 bars. With Geological applications.— «Geochim. et cosmochim. acta», 1969, 67, N 3.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ
КОЛЧЕДАННОЙ ЗАЛЕЖИ
НА СЕВЕРО-ВОСТОЧНОМ СКЛОНЕ
ВУЛКАНА МЕНДЕЛЕЕВА

Колчеданные руды, локализованные в пределах четвертичной постройки вулкана Менделеева, привлекали внимание многочисленных исследователей прежде всего непосредственной связью с процессами вулканизма, с одной стороны, и своим молодым возрастом — с другой.

Изучению геологии, минералогии и геохимии колчеданной залежи Северо-Восточного сольфатарного поля посвящены работы Е. К. Мархинина (1959), С. И. Набоко (1959), Ю. Л. Неверова (1963), В. П. Логинова и В. Л. Русинова (1965, 1967), Н. А. Озеровой и др. (1969, 1971), Л. М. Лебедева (1970, 1975); и др.

Исследование особенностей минералогии колчеданной залежи, проявляющейся в пределах Северо-Восточного сольфатарного поля вулкана Менделеева, было начато авторами в 1968 г. и систематически продолжалось до 1974 г. Проведенными исследованиями было установлено, что помимо метасоматических руд, детально изученных и обстоятельно описанных В. П. Логиновым и В. Л. Русиновым, в пределах залежи широко развиты более поздние наложенные на нее гидротермально-седиментационные сажистые и оолитовые колчеданные руды, а также еще более молодые ртутные рудопроявления, приуроченные к зонам тектонических нарушений, тяготеющих к кольцевому разлому.

Колчеданная залежь располагается на северо-восточном склоне вулкана. Она хорошо обнажена в бортах долины ручья Кислого в его верхнем течении, а также в пределах Северо-Восточного сольфатарного поля. Кроме того, скважинами, пробуренными на этом же склоне в районах Нижне-Менделеевских и Верхне-Докторских источников, в интервале глубин 140—196 м вскрывается колчеданное оруденение, причем в отдельных участках оно представлено массивными разностями, в которых количество дисульфидов железа достигает 90% и более. Таким образом, площадь колчеданного оруденения на вулкане Менделеева не ограничивается Северо-Восточным сольфатарным полем и может быть расширена на 1,5—2 км в северо-восточном направлении.

В пределах Северо-Восточного сольфатарного поля колчеданная залежь, как отмечают В. П. Логинов и В. Л. Русинов, формировалась в приповерхностных условиях при незначительной мощности перекрывающих толщ. Более того, многие элементы колчеданного оруденения в пределах этого поля имеют отчетливые черты сугубо поверхностных гидротермально-седиментационных образований. Морфологические особенности колчеданного оруденения Северо-

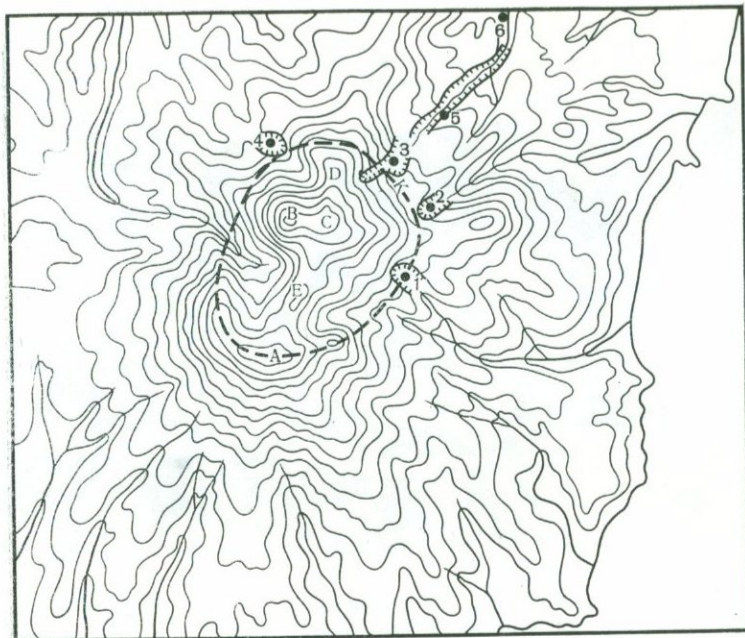


Рис. 1. Схема размещения сольфатарных полей на вулкане Менделеева по Е. К. Мархинину (1959)

А — гора Мечникова (остатки соммы), В — вершина купола Менделеева (экструзивный купол дацитов); С, D, Е — отдельные вершины; цифры на карте 1 — Юго-Восточное сольфатарное поле; 2 — Восточное сольфатарное поле; 3 — Северо-Восточное сольфатарное поле; 4 — Северо-Западное сольфатарное поле; 5 и 6 — гидросольфатары ручья Кислый. Замкнутый пунктир — кольцевой разлом, ограничивающий площадь древней кальдеры

Восточного сольфатарного поля во многом отражают как происхождение последнего, так и некоторые процессы, протекавшие после его образования.

Северо-Восточное поле совместно с другими сольфатарными полями, расположенными полукольцом вокруг сводовой г. Менделеева, приурочено к кольцевому разлому (рис. 1). По данным Е. К. Мархинина (1959) депрессии сольфатарных полей возникли первоначально как воронки взрыва вулканических газов у подножья сводовой горы и их образование связывается с внедрением не вышедшей на поверхность дацитовый магмы.

Проведенные исследования определенно показывают, что Северо-Восточное сольфатарное поле представляет собой, по крайней мере, три слившиеся между собой крупные воронки взрыва. Эти воронки после своего образования превратились в значительный очаг разгрузки кислых сульфатно-хлоридных гидротерм и долгое время существовали как кипящие озера. По берегам этих озер также проявлялась весьма активная газо-гидротермальная деятельность —



Рис. 2. Общий вид центральной части Северо-Восточного сольфатарного поля. Обнажения белого цвета — опалиты; черные обособления в них — выходы колчеданных руд

в непосредственной близости от береговой кромки располагались группы активно действующих грязевых котлов и, по-видимому, достаточно высокотемпературных фумарол. В озерах происходило отложение серы и дисульфидов железа. В береговых, так называемых грязевых котлах накапливались сульфидные и сульфидно-опаловые осадки. Длительное существование очага разгрузки кислых (а, возможно, и ультракислых) сульфатно-хлоридных и сульфатных гидротерм способствовало интенсивной метасоматической переработке андезито-базальтовой и дацитовый пирокластики в зонах фильтрации этих гидротерм.

При прекращении разгрузки и осушении гидротермальных озер воронок их борта, а также и накопленные в них осадки подверглись интенсивной эрозии, что и привело к формированию современного вида депрессии Северо-Восточного сольфатарного поля (рис. 2). Значительный отпечаток наложила также и техническая деятельность человека¹.

Таким образом, наблюдающееся в настоящее время колчеданное оруденение Северо-Восточного сольфатарного поля, отражая указанные выше процессы, представлено различными рудами: серно-колчеданными (с опалом и алунином) кратерно-озерного типа; сульфидно-опаловыми образованиями кипящих котлов и колчеданными

¹ Японскими промышленниками здесь разрабатывались отложения самородной серы (месторождение Раусу-1).

Химический состав массивной сульфидной руды (данные В. П. Логинова и В. Л. Русинова, 1967)

Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества	Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества
SiO ₂	5,38	122	K ₂ O	0,07	1
TiO ₂	0,66	9	H ₂ O ⁺	1,10	61
Al ₂ O ₃	Не опр.	—	H ₂ O ⁻	1,04	—
Fe	42,06	755	CO ₂	Нег	—
MnO	0,04	0,5	S	49,98	1560
MgO	0,10	3	Cl	0,04	—
CaO	0,02	—			
Na ₂ O	0,13	2			
			Сумма	100,62	—

Анализ производился в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР химиком-аналитиком А. И. Гусевой.

Спектральным анализом отмечаются: Pb—0,0п; Zn—0,0п; Co—0,01; Ni—0,01; Cu—0,00п; Mo—0,00п и Cr—0,00п.

метасоматитами. В различных участках сольфатарного поля на колчеданное оруденение наложены ртутные рудопроявления, приуроченные к тектоническим нарушениям, оперяющим кольцевой разлом. Как правило, основная часть ртутных рудопоявлений представлена минерализованными зонами дробления или сериями тонких крутопадающих прожилков. И, наконец, на все перечисленные рудопоявления накладываются современные сольфатары.

По данным В. П. Логинова и В. Л. Русинова, метасоматическое колчеданное тело характеризуется пологим залеганием (падая на северо-восток под углом 10—20°) и линзообразной формой. Сложено оно мелкозернистыми агрегатами пирита и марказита, образующими различной густоты вкрапленность в опалитовых и опал-алунитовых породах, а местами массивные руды. Особенности химического состава массивной колчеданной руды приведены в табл. 1.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ
КИПАЩИХ ГРЯЗЕВЫХ КОТЛОВ

В пределах колчеданной залежи, обнажающейся в бортах депрессии, было установлено, что она неоднородна по своему строению. Помимо метасоматических колчеданных руд выявлены более поздние, наложенные на нее, специфические минеральные образования, связанные с деятельностью грязевых котлов.

В обнажениях указанные образования имеют форму карманов различной конфигурации и выполнены пирит-марказитовыми, опаловыми и опал-алунитовыми пизолитами. Количество подобных образований достаточно велико. К настоящему времени их выявлено более 20. Большая часть их располагается в пределах более или

Химический состав темно-фиолетовой киновари (аналитик А. И. Цепин)

Компонент	Содержание, %		Атомные количества	
	анализ 1	анализ 2	анализ 1	анализ 2
Hg	85,20	83,69	0424	0417
Pb	Нет	—	—	—
Zn	»	—	—	—
Fe	0,02	—	—	—
Cu	Нет	—	—	—
As	»	—	—	—
Sb	»	—	—	—
S	13,10	12,45	0408	0388
Se	0,29	1,72	0004	0021
С у м м а	98,61	97,86	—	—

менее одного гипсометрического уровня и некоторые несколько выше его (от 3 до 5 м). В плане эти минерализованные котлы образуют цепочкообразные выходы, фрагментарно очерчивающие серую залежь.

Наиболее детально подобные образования были изучены в пределах северо-восточной части залежи, в левом борту ручья Северного. Здесь, по бровке обрывов и на террасообразном уступе на протяжении 150 м было обнаружено около 12 минерализованных котлов различных размеров и конфигураций. Чаще это тела воронко- и карманообразной формы, иногда клиновидные и щелеобразные, отвечающие корневым участкам воронкообразных форм.

Одно из отмеченных на этом участке, наиболее крупное карманообразное углубление (размером около 6 м в диаметре и видимой мощностью более 3 м) выполнено крупными опаловыми пизолитами, цементирующимися сажистыми и тонкозернистыми агрегатами пирита и марказита (рис. 3, табл. XII, 1). Указанный карман приурочен к толще гидротермально-измененных вулканокластов, местами почти нацело замещенных пиритом. Вблизи кармана эти породы лишены пирита и представлены серыми пористыми опалитами. В порах наблюдаются довольно крупные (до 4 мм) кристаллы серы, многочисленные очень мелкие (0,3—0,5 мм) кристаллики марказита и более редкие кристаллы киновари размером от 0,1—0,2 до 1 мм. Характерной чертой их является очень темная окраска, варьирующая от темно-вишнево-красной с фиолетовым оттенком до черной. Отдельные хорошо образованные кристаллы представлены комбинацией двух ромбоэдров — (1011) и (2021), находящихся в равном развитии (табл. XII, 2). Грани кристаллов характеризуются признаками скелетного роста. Наиболее часто встречаются закономерные сростки многочисленных ромбоэдрических кристал-

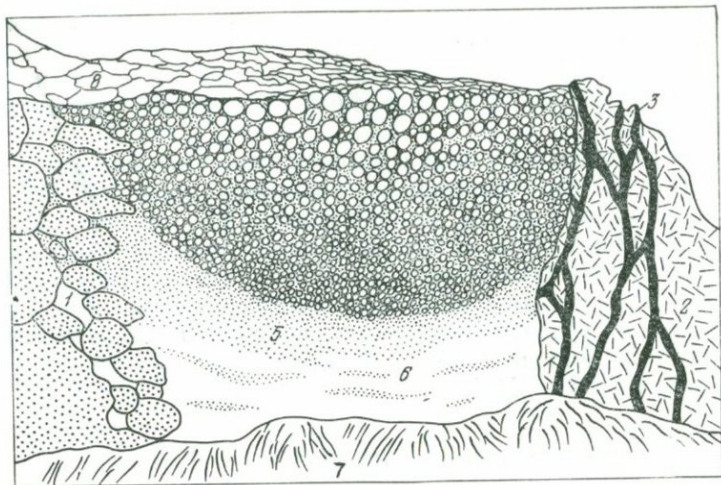


Рис. 3. Схематическая зарисовка котла, выполненного опаловыми оолитами и сажистыми дисульфидами железа. Уменьш. 80

1 — пористые опалиты; 2 — плотные кремнистые породы; 3 — сольфатарные каналы, выполненные самородной серой; 4 — опаловые оолиты (даны в увеличенном масштабе); 4 — сажистые дисульфиды железа; 6 — рыхлый диатомитовидный опал; 7 — нижняя осыпь; 8 — фланговый участок верхней осыпи

лов. Химический анализ темно-фиолетовой киновари, выполненный с помощью рентгеновского микроанализатора фирмы «Сатеса» (табл. 2), показал, что эта киноварь характеризуется повышенным содержанием селена. Ранее отмечалось неравномерное распределение селена в кристаллах киновари. Поэтому при выполнении анализа предварительно сделаны профильные определения селена в зерне, выявлены участки с его минимальным (1) и максимальным (2) содержанием, для которых и проводился полный анализ.

Отмеченное выше карманообразное углубление представляет собой своеобразный котел, донные части которого, к сожалению, скрыты мощной осыпью. Нижняя, вскрытая обнажением, придонная часть этого котла выполнена белоснежным диатомитовидным опалом, отдельные участки которого обогащены сажистыми дисульфидами железа. По направлению к поверхности количество дисульфидов железа в тонкодисперсной опаловой массе возрастает (до 15—20%). Равномерно распределяясь, они обуславливают темно-серую окраску этой массы.

Верхние две трети котла выполнены хорошо отсортированными опаловыми оолитами и пизолитами, слабо сцементированными рыхлой сульфидно-опаловой массой, в которой дисульфиды железа несколько преобладают над дисперсным опалом. Размеры оолитов варьируют от 0,1 мм до 5 см в диаметре. Все они, за редким исключением, характеризуются идеальной сферической формой и отчетливо выра-

женным концентрически-зональным строением. В центральных частях крупных пизолитов наблюдаются комочки опало-алунитовых пород. Во всех концентрах опала присутствуют включения зерен терригенного кварца, а в отдельных — обильная вкрапленность пирита.

Цементирующая опаловые оолиты и пизолиты масса сажистых дисульфидов железа представлена преимущественно пиритом. Количество марказита в ней не превышает 10%. Пирит отмечается в виде мельчайших (десятые и сотые доли миллиметра) кристалликов кубического и кубооктаэдрического облика (табл. XIII, 1). Значительная часть кристаллов пирита характеризуется скелетным развитием. Марказит образует комковатые скопления мельчайших пластинчатых кристаллов. Изредка отмечаются единичные кристаллики киновари (табл. XIII, 2).

Таблица 3

Химический состав пирита (аналитик А. И. Цепин)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Fe	46,28	0828	Cu	0,02	—
Ni	0,01	—	S	52,15	1626
Co	Нет	—	Se	0,03	—
V	0,01	—			
			Сумма	98,50	—

В табл. 3 приведены данные химического анализа пирита из цементирующей массы, выполненный на рентгеновском микроанализаторе фирмы «Самеса». Из анализа следует, что для описываемого пирита характерны примеси меди, никеля, ванадия и селена.

В цементирующей опаловые пизолиты массе сажистых дисульфидов железа неоднократно отмечаются прожилки ярко-красной киновари. Мощность их варьирует от 0,5 до 3 мм, но всегда постоянна для каждого отдельного прожилка. Киноварь, нацело выполняющая прожилки, представлена рыхлыми агрегатами уплотненных по главной оси ромбоэдрических (табл. XIV, 1) кристаллов. Однозначная ориентировка последних, придает этим агрегатам коротко-шестьугольный облик. Характерной особенностью этих прожилков является их отчетливая прямолинейность в цементирующей массе и обязательное ветвление при пересечении скоплений оолитов. По выходу из оолитовых участков они снова приобретают прямолинейность.

В целом эти прожилки явно секущие по отношению к оолитовым агрегатам опала сцементированных дисульфидами железа.

В табл. 4 приведены результаты химического анализа описываемой киновари, выполненного на микронзонде фирмы «Самеса». Так же, как и в темно-фиолетовой киновари, в ее кристаллах отмечается

Химический состав красной киновари (аналитик А. И. Цепин)

Компонент	Содержание, %		Атомные количества	
	анализ 1	анализ 2	анализ 1	анализ 2
Hg	85,14	85,35	0424	0425
Pb	Нет	Нет	—	—
Fe	»	»	—	—
Cu	»	»	—	—
S	12,63	12,78	0393	0398
Se	0,13	0,95	0002	0012
Сумма	97,90	99,08	—	—

неравномерное распределение селена, изоморфно замещающего серу. В связи с этим полный анализ этой киновари выполнен из двух мест исследуемого кристалла — с минимальным (анализ 1) и максимальным (анализ 2) содержанием селена. Следует отметить, что количество селена в красной киновари вдвое меньше, чем в фиолетовой

С северо-северо-западной стороны к «карману» примыкает почти угасшая сольфатара. Обычно пористые и рыхлые опалиты в этом участке превращены в очень плотные темно-серые кремнистые породы (см. рис. 3, б). Эти породы пронизаны многочисленными сольфатарными каналами, выполненными самородной серой. Из единичных каналов, выходящих на поверхность, выделяется газ. Кремнистые породы в отдельных участках значительно прогреты (до 50°).

В этих породах наблюдаются крупные (до 5 см в диаметре) округлые, реже неправильных очертаний полости, нацело заполненные растворами (табл. XIV, з). Химический состав этих растворов приведен в табл. 5, из которой следует, что содержимое полостей представляет собой довольно высокоминерализованные ультракислые растворы. Среди анионов в этих растворах преобладает сульфат-ион, среди катионов — железо. Ионные силы растворов составляют соответственно $\mu = 2,80$, $\mu = 1,47$; коэффициенты активности ионов рассчитывались по формуле Дэвиса, применяемой при высоких значениях ионной силы раствора. Особенный интерес представляют высокие концентрации халькофильных компонентов (Zn, Pb, Sb и As) в исследуемых растворах. Ртуть не определялась ввиду незначительного количества материала.

В полостях в больших количествах были обнаружены кристаллы марказита, галенита, антимонита и киновари, а также обильные почковидные образования воднопрозрачного кристобалита. Сульфидов цинка и меди в полостях не обнаружено. Их выделению препятствует, по-видимому, высокая кислотность растворов.

Химический состав растворов, извлеченных из макропор в окремненных глыбах дацита (аналитик И. Б. Никитина)

Компонент	Проба 1 (июль 1968 г.)			Проба 2 (октябрь 1972 г.)		
	Зона в 0,7 м от сольфатарных каналов, $t=50^{\circ}\text{C}$, рН 0,28			Зона в 3 м от сольфатарных каналов; $t=20^{\circ}$, рН 1,10		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв	мг/л	мг-экв/л	%-экв
Cl ⁻	30,0	0,85	0,08	7,51	0,21	0,04
HSO ₄ ⁻	27900	287,63	28,21	5658,40	58,33	9,99
SO ₄ ²⁻	35090	731,00	71,71	25258,00	525,67	89,97
Сумма анионов	63020,0	1019,48	100,00	30923,91	584,21	100,00
H ⁺	260,00	260,00	25,09	49,60	49,60	8,62
Na ⁺	120,00	5,21	0,52	15,40	0,67	0,13
K ⁺	140,00	3,59	0,36	3,50	0,09	
Ca ²⁺	Не опр.	—	—	—	—	—
Mg ²⁺	»	—	—	—	—	—
Fe _{общ}	13360,00	716,98	71,98	9550,00	518,99	90,06
Al	90,00	10,10	1,01	56,90	6,35	1,10
Cu	Следы	—	—	3,90	0,11	0,05
Zn	10,00	0,31	0,04	6,25	0,20	
Pb	3,00	0,003		Не опр.	—	—
Sb	3,00	0,07	»		—	—
Сумма катионов	13985,00	996,29	100,00	9806,97	576,11	100,00
H ₄ SiO ₄	600,00	—	—	110,0	—	—
H ₃ AsO ₄	3,46	—	—	Не опр.	—	—
Сумма минеральных веществ	77609,40	—	—	40840,88	—	—

Марказит представлен очень мелкими (до 0,5 мм), но хорошо образованными таблитчатыми по (010) кристаллами. В одних полостях отмечаются неравномерно распределенные одиночные кристаллы марказита, в других они образуют друзовые корочки.

Галенит постоянно наблюдается в виде дендритных скелетов плоско ориентированных на стенках полостей. В плоскости скопления дендритных скелетов галенита характеризуются округлыми очертаниями (табл. XV, 1). По отношению к марказиту галенит является более поздним и в полостях, где наблюдаются друзовые корочки марказита, скопления дендритов галенита располагаются на их поверхности.

Химический состав галенита (аналитик А. И. Цепин)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Pb	87,62	0,422	As	Нет	—
Ag	Нет	—	S	13,44	0,419
Bi	Нет	—	Se	0,40	0,005
Sb	0,08	—			
			Сумма	101,54	—

Таблица 7

Значения межплоскостных расстояний галенита

Галенит (исследуемый)		Галенит (исследуемый)		Галенит (Berry, Thomson, 1962)		Галенит (Berry, Thomson, 1962)	
<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å
2	6,19	8	1,783	—	—	5	1,791
1	5,52	2	1,705	—	—	3	1,710
7	4,94	2	1,476	—	—	2	1,486
5	4,24	3	1,358	—	—	—	—
5	3,77	4	1,193	—	—	4	1,321
10	3,41	—	—	9	3,44	4	1,205
7	2,98	2	1,138	10	2,98	—	—
2	2,62	—	—	—	—	2	1,050
4	2,30	—	—	—	—	3	1,003
9	2,10	—	—	8	2,10	3	0,989
3	1,955	—	—	—	—	—	—

Химический анализ, выполненный на микроанализаторе (табл. 6), показал, что в нем в качестве изоморфных примесей присутствует селен и ничтожное количество Sb. В табл. 7 приведены значения межплоскостных расстояний дендритного галенита.

С галенитом, как правило, тесно ассоциирует антимонит, который в виде тончайших синевато-серых игольчатых кристаллов нарастает на поверхность галенитовых дендритов (табл. XV, 2). Кроме того, антимонит в виде отдельных кристаллов отмечается на поверхности почек водяно-прозрачного кристобалита. В целом антимонит редок. В табл. 8 приведены значения межплоскостных расстояний антимонита, ассоциирующего с кристобалитом.

Киноварь в полостях выделяется определенно позже марказита и галенита — во многих случаях ее кристаллы наблюдались на поверхности указанных минералов. Тесных взаимоотношений с антимонитом не отмечается; не исключено, что выделения антимонита и киновари близки к одновременному. Киноварь в описываемых полостях представлена большим многообразием форм. Отмечаются

Межплоскостные расстояния антимонита

Антимонит (исследуемый)		Антимонит (исследуемый)		Антимонит (Berry, Thomson, 1962)		Антимонит (Berry, Thomson, 1962)	
<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å
—	—	—	—	3	5,64	1	2,26
3	5,06	1	2,225	4	5,07	2	2,22
—	—	2	2,107	2	4,00	3	2,10
8	3,55	—	—	10	3,58	1/2	1,994
1	3,46	4	1,932	—	—	5	1,933
1	3,35	—	—	—	—	1/2	1,881
1	3,138	—	—	2	3,14	1/2	1,852
8	3,05	3	1,731	2	3,06	1/2	1,781
8	2,768	3	1,731	3	2,76	3	1,728
—	—	3	1,690	1	2,67	4	1,692
4	2,532	—	—	4	2,52	—	—

как многообразные плоские ромбоэдры, так и нормальные, реже острые ромбоэдры (табл. XVI, 1). Широко развиты пластинчатые формы, представленные комбинацией двух ромбоэдров и шинакоида с преобладающим развитием последнего. Нередко отмечают игольчатые кристаллы киновари. Агрегаты подобных кристаллов образуют пленочные пятнообразные выделения на стенках полости; нередко обособляются в виде сферолитов (табл. XVI, 2). Размеры кристаллов не превышают 1 мм по главной оси; в поперечном сечении варьируют от 0,05 до 0,1 мм. Эти мельчайшие игольчатые кристаллы киновари поликристалличны — при малейшем надавливании на них стальной иглой они рассыпаются на еще более мелкие игольчатые индивиды. В силу этого с большим трудом удалось отобрать ничтожное количество веществ на рентгеноструктурный анализ (табл. 9). В силу малых количеств вещества в шарике проявились лишь основные характерные линии киновари. Данные химического анализа этой киновари, выполненного с помощью рентгеновского микроанализатора М-46, приведены в табл. 10. Следует отметить ничтожно малое содержание селена в этой разновидности киновари.

Ранее отмечалось, что на стенках полостей киноварь часто выделяется в виде сферолитов и их сложных сростаний. Окристаллизованная поверхность сферолитов, как правило, представлена плоскими ромбоэдрами киновари, на которые нередко нарастают ее более крупные таблитчатые кристаллы и тетраэдрические кристаллики метациннабарита (табл. XVII, 1). Иногда мелкозернистые агрегаты метациннабарита нацело покрывают всю поверхность сферолитов киновари. Ввиду тонкокристалличности агрегатов киновари и метациннабарита, отобрать для рентгеновского анализа чистый метациннабарит не представилось возможным и поэтому была проана-

Межплоскостные расстояния киновари

Темно-фиолетовая киноварь		Игольчатая киноварь		Киноварь (Berry, Thompson, 1962)		Темно-фиолетовая киноварь		Игольчатая киноварь		Киноварь (Berry, Thompson, 1962)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
3	3,69	—	—	—	—	4	1,565	—	—	1	1,558
10	3,35	10	3,35	9	3,34	6	1,434	—	—	3	1,429
6	3,13	5	3,15	4	3,14	1	1,397	—	—	1/2	1,395
10	2,832	10	2,85	10	2,85	2	1,358	—	—	—	—
3	2,372	—	—	1	2,33	7	1,344	—	—	5	1,339
3	2,292	—	—	—	—	8	1,303	—	—	4	1,304
3	2,171	—	—	—	—	1	1,265	—	—	—	—
7	2,063	—	—	5	2,05	2	1,259	—	—	3	1,256
4	2,011	—	—	1	2,01	1	1,245	—	—	—	—
7	1,967	10	1,985	5	1,969	—	—	—	—	1/2	1,196
2	1,937	—	—	—	—	3	1,182	—	—	2	1,181
3	1,892	—	—	1/2	1,895	2	1,163	—	—	1	1,160
3	1,838	—	—	—	—	1	1,142	—	—	—	—
7	1,764	5	1,779	4	1,759	3	1,130	—	—	—	—
8	1,728	5	1,737	5	1,725	3	1,120	—	—	1	1,123
8	1,680	5	1,689	6	1,672	5	1,108	—	—	3	1,105
4	1,577	—	—	1	1,578	—	—	—	—	—	—

Таблица 10

Химический состав игольчатой киновари (аналитик А. И. Цепин)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Hg	84,04	0418	S	13,04	0407
Pb	Her	—	Se	0,07	—
Fe	"	—			
Cu	"	—			
			Сумма	97,14	—

лизирована смесь этих двух минералов (табл. 11). Химический состав метациннабарита был исследован с помощью рентгеновского микроанализатора М-46, фирмы «Сатеса» (табл. 12). В небольших количествах в нем отмечается медь. Отличительной особенностью исследуемого метациннабарита является очень высокое содержание селена, в связи с чем он может рассматриваться как селенистая разновидность — онофрит.

Таким образом, в полостях окремненных дацитовых туфов, заполненных ультракислыми сульфатными растворами, содержащими значительные количества тяжелых металлов, как продукты кристаллизации из этих растворов постоянно присутствуют и тесно ассоциируют друг с другом марказит, киноварь, метациннабарит, галенит и антимонит.

Межплоскостные расстояния метациннабарита

Исследуемый метациннабарит с примесью киновари		Исследуемый метациннабарит с примесью китовари		Метациннабарит из Калифорнии (Минералы, 1960)		Метациннабарит из Калифорнии (Минералы, 1960)		Киноварь из Никитовки (Минералы, 1960)		Киноварь из Никитовки (Минералы, 1960)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	c/n	I	d/n	I	d/n
5	3,74	1	1,636	4	3,769	3	1,621	—	—	—	—
—	—	3	1,588	—	—	—	—	3	3,70	3	1,582
10	3,37	1	1,573	10	3,396	—	—	10	3,372	3	1,561
—	—	1	1,476	4	3,250	4	1,484	—	—	1	1,481
4	3,15	5	1,437	—	—	4	1,455	8	3,163	5	1,432
9	2,860	1	1,407	8	2,943	—	—	—	—	1	1,400
9	2,860	9	1,351	—	—	5	1,343	10	2,869	5	1,343
1	2,381	8	1,310	—	—	4	1,307	1	2,380	5	1,305
3	2,292	1	1,276	5	2,294	—	—	1	2,294	—	—
—	—	2	1,264	—	—	4	1,247	1	2,189	4	1,255
10	2,080	7	1,205	10	2,071	9	1,191	8	2,074	—	—
1	2,030	2	1,185	—	—	—	—	2	2,028	2	1,178
4	1,992	1	1,168	4	1,955	—	—	8	1,980	—	—
1	1,903	7	1,135	—	—	9	1,122	2	1,908	3	1,126
—	—	8	1,114	3	1,871	4	1,099	—	—	3	1,104
1	1,859	1	1,087	—	—	—	—	2	1,852	2	1,082
9	1,770	1	1,078	10	1,765	—	—	8	1,765	2	1,069
3	1,746	4	1,044	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	4	1,037	—	—	4	1,030	8	1,732	3	1,031
8	1,689	—	—	4	1,690	—	—	8	1,678	—	—

В 10 м севернее и 3,5—4 м вверх по склону от описанного выше оолитового котла наблюдается аналогичное образование, несколько отличающееся по строению. Это также бывший «грязевой» котел, характеризующийся относительно правильной воронкообразной формой. Выполнен он преимущественно дисульфидами железа и характеризуется более или менее симметричным расположением различных по строению и морфологии агрегатов пирита и марказита (рис. 4).

Прилегающие к стенкам воронки зоны сложены массивными и плотными тонкозернистыми агрегатами пирита и марказита. Мощность этих зон варьирует от 6 до 35 см. По направлению к центральной части тела указанные выше зоны сменяются менее плотными, слабо расслоенными, также тонкокристаллическими агрегатами дисульфидов железа (рис. 4). Их мощность колеблется от 3—5 см в приконтактной части воронки и до 20—35 см в верхней расширенной ее части. Под микроскопом в отраженном свете установлено, что описываемые расслоенные образования дисульфидов железа представлены пирит-марказитовыми агрегатами, в которых отчетливо отмечается чередование преимущественно пиритовых или марказитовых сегрегаций. Центральная часть воронки выполнена хорошо отсортированными пизолитами (табл. XVII, 2), представленными

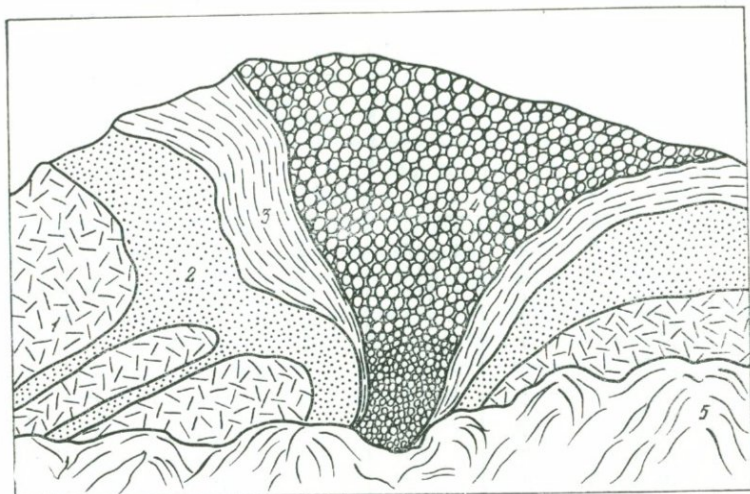


Рис. 4. Схематическая зарисовка котла, выполненного массивным и оолитовым пиритом. Уменьш. 60

1 — плотные, неоднородноокремненные опалиты; 2 — массивный тонкозернистый пирит; 3 — массивный слоистый пирит; 4 — оолиты пирита (иногда с концентрами опала, алунита и сфалерита); 5 — осыпь

дисульфидами железа и более сложными по составу образованиями (пирит-опаловые, пирит-сфалерит-опаловые). Следует подчеркнуть, что для оолитовых колчеданных руд Северо-Восточного сольфатарного поля крайне характерны повышенные содержания сфалерита. Как уже отмечалось, он или слагает отдельные концентры и ядра оолитов и пизолитов, или выделяется в цементирующей массе дисульфидов железа в виде редких, иногда относительно крупных (до 1,5 мм) округлых вкрапленников (табл. XVIII, 1). В последнем случае он ассоциирует с мельчайшими пластинчатыми кристаллами марказита, образуя тесные сростания с ними в периферических зонах вкрапленников. В табл. 13 приведены значения межплоскост-

Таблица 12

Химический состав метациннабарита (аналитик А. И. Цепин)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Hg	80,16	0395	As	Нет	—
Pb	Нет	—	Sb	"	—
Zn	"	—	S	10,72	0334
Fe	"	—	Se	4,34	0054
Cu	0,03	—			
			С у м м а	95,25	—

Межплоскостные расстояния сфалерита

Сфалерит исследуемый		Сфалерит исследуемый		Сфалерит (Минералы, 1960)		Сфалерит (Минералы, 1960)	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
4	3,460	2	1,487	4	3,458	—	—
1	3,176	2	1,446*	1	3,168	—	—
9	3,119	1	1,374	10	3,116	2	1,372
2	2,969	2	1,352	—	—	2	1,350
2	2,710	5	1,248	2	2,705	4	1,245
3	2,698*	—	—	—	—	1	1,226
2	2,426*	1	1,218	—	—	1	1,215
1	2,289	1	1,158	—	—	1	1,156
2	2,211*	4	1,107	—	—	5	1,104
3	2,119	3	1,049	4	2,115	3	1,045
10	1,906	4	1,039*	9	1,908	—	—
3	1,804	1	1,012	3	1,805	1	1,014
9	1,633	2	0,957	8	1,630	2	0,960
4	1,628*	1	0,946	—	—	1	0,949
1	1,559	2	0,914	1	1,560	3	0,917
1	1,492	—	—	1	1,496	—	—

* Линии пирита.

ных расстояний выделенного из цементирующей массы сфалерита. В отдельных участках тела сфалерит, особенно в оолитовых агрегатах, нередко замещается смитсонитом.

Таким образом, на метасоматические колчеданные руды в поверхностных условиях Северо-Восточного сольфатарного поля вулкана Менделеева наложены несколько более поздние сульфидно-опаловые образования со специфическими текстурами, характерными для метаколлоидов, а генетически связанные с фацией «кипящих котлов».

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ КОЛЧЕДАНЫХ РУД ВУЛКАНА МЕНДЕЛЕЕВА НА ГЛУБИНЕ

Как уже отмечалось, скважинами, пробуренными в районах Нижне-Менделеевских и Верхне-Докторских источников, вскрыта мощная толща вулканокластических пород, подвергшихся интенсивному гидротермальному изменению под воздействием кислых сульфатно-хлоридных гидротерм.

Трещинная зона циркуляции этих гидротерм находится в интервале глубин от 50 до 200 м. Вулканокластические породы здесь в значительной степени каолинизированы, опализированы или (ниже) превращены в алунитсодержащие опалиты. На глубинах 160 и 180 м среди опал-алунитовых пород отмечаются довольно мощные практически мономинеральные прослои алунита мощностью от

0,5 м до 1,7 м. Они представлены однородными тонкоячеистыми агрегатами мелких (от 0,5 до 2 м) пластинчатых кристаллов алунита, различно ориентированных в пространстве и тесно срастающихся друг с другом (табл. XVIII, 2). Пространство между ними, как правило, ничем не заполнено, что и придает породе своеобразный тонкоячеистый облик. Изредка пространство между тонкотаблитчатыми кристаллами алунита заполняется тонкодисперсной массой опала и тонкокристаллическим пиритом (табл. XIX, 1) и значительно реже крупнозернистым энаргитом (табл. XIX, 2). Среди крупных выделений последнего нередко отмечаются радиально-ориентированные сростки кристаллов алунита, почти нацело замещенные пиритом. В отдельных случаях на кристаллах алунита отмечались хорошо ограненные кристаллики пирита, полностью обрастающие алунит и образующие микродрузовые образования пентагондодекаэдрических кристаллов пирита. В интервалах глубин 149—158 м и 187—196 м скв. 33 вскрываются очень плотные колчеданные руды, сложенные тонкозернистым пиритом, составляющим до 95% всей массы породы. В многочисленных мелких полостях этих руд отмечаются мелкие кристаллики энаргита и люционита, а также единичные — халькопирита. Отличительной особенностью люционита в этой зоне является его постоянная ассоциация с ангидритом.

В зонах фильтрации металлоносных сульфатно-хлоридных гидротерм, содержащих повышенные количества меди, цинка, мышьяка и сурьмы, при температурах 100—120° С и значениях рН от 2,4 до 4 образуются сульфосоли меди — энаргит и люционит. Максимальные количества их наблюдались в керне скв. 33 (глубина 170—185 м), представленном пористыми опализированными и алунитизированными туфобрекчиями базальтов.

Энаргит наблюдается в виде корочек довольно крупных (до 3 мм) таблитчатых кристаллов, чаще всего на поверхности опализированных обломков. Частично он представлен скоплениями столбчатых кристаллов в прожилках переротированного алунита (табл. XX, 1, 2). Более редки хорошо образованные кристаллы энаргита, как правило, в мелких полостях опалитов.

Цвет энаргита серо-черный с очень сильным полуметаллическим блеском; спайность весьма совершенная в одном и менее ясная в других направлениях, на гранях кристаллов — характерная вертикальная штриховка. Под микроскопом в отраженном свете минерал розовато-коричневый; характерно сильное двуотражение от серовато-розового до фиолетового. Выделения энаргита представлены, как правило, однороднозернистыми агрегатами изометричных зерен (табл. XXI, 1). Отчетливо анизотропен, погасание прямое в диагональном положении (по отношению к оси *c*) — яркого красно-фиолетового цвета. В массе пластинчатых кристаллов алунита нередко отмечаются толстотаблитчатые кристаллы энаргита, тесно ассоциирующие с пиритом. Последний образует в одних случаях обильные включения мельчайших кристаллов (гексаэдры и пентагондодекаэдры) в крупных таблитчатых зернах энаргита

Межплоскостные расстояния энаргита

Энаргит, вулкан Менделеева		Энаргит, вулкан Менделеева		Энаргит, район Тэйн (Япония)		Энаргит, район Тэйн (Япония)	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
2	3,49	—	—	3	3,54	1	1,415
10	3,20	8	1,264	10	3,16	6	1,258
1	3,05	—	—	2	3,01	3	1,193
10	2,83	6	1,188	9	2,827	6	1,182
6	2,21	3	1,151	7	2,183	2	1,145
5	2,04	—	—	6	2,030	2	1,125
—	—	4	1,071	1	1,906	3	1,063
10	1,838	10	1,046	9	1,842	7	1,041
8	1,728	3	1,012	8	1,714	3	1,005
9	1,584	3	1,008	8	1,581	2	0,975
6	1,549	2	0,934	5	1,543	3	0,926

Таблица 15

Химический состав энаргита (аналитик Т. И. Голованова)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Cu	48,59	784	Sb	3,42	28
Fe	0,05	1	S	31,13	970
Ag	0,11	1			
As	16,80	224			
			Сумма	100,11	—

(табл. XXI, 2), и других образует с ними сростания. Характер границ сростания свидетельствует об одновременном росте кристаллов энаргита и пирита. В этих же участках наблюдаются единичные зерна халькопирита в сростании с энаргитом. Характер взаимоотношений их свидетельствует о более позднем выделении энаргита.

В табл. 14 приведены значения межплоскостных расстояний энаргита.

Анализ энаргита, выполненный на микрозонде М-46 приведен в табл. 15.

Люционит наблюдается преимущественно в виде тонкозернистых агрегатов, слагающих тонкие (от 0,5 до 2,5 мм) ветвящиеся прожилки в кремнистых вулканокластических породах (табл. XXII, 1). Аналогичные агрегаты его выполняют отдельные пустотки в измененных породах.

Цвет люционита серый с желтоватым оттенком, блеск металлический, спайность отсутствует. Под микроскопом коричневатожелтый с розоватым оттенком. Сильно анизотропен, с пестрыми цветовыми

Межплоскостные расстояния люцитита

Люцитит, вулкан Менделеева		Люцитит, вулкан Менделеева		Люцитит, район Тэйи (Япония)			Люцитит, район Тэйи (Япония)		
I	d/n	I	d/n	hkl	I	d/n	hkl	I	d/n
1	4,18	3	1,203	—	—	—	(316)	3	1,212
1	3,32	1	1,189	—	—	—	(420)	2	1,191
9	3,06	5	1,079	(112)	10	3,08	(424)	6	1,084
5	2,66	2	1,072	(200), (004)	6	2,665	(228)	3	1,079
10	1,879	3	1,027	(220)	10	1,886	(512)	3	1,027
8	1,864	5	1,018	(204)	8	1,878	(336)	5	1,024
9	1,600	—	—	(312)	8	1,606	(1.1.10)	2	1,016
6	1,591	3	0,238	(116)	6	1,593	(440)	3	0,942
1	1,533	2	0,929	(224)	2	1,537	(408)	2	0,932
2	1,331	5	0,900	(400)	4	1,333	(532), (516)	4	1,903
2	1,318	—	—	(008)	3	1,321	(3.1.10)	3	0,894
5	1,210	—	—	(332)	6	1,218	—	—	—

Таблица 17

Химический состав люцитита

Компонент	Cu	Fe	Ag	As	Sb	S	Сумма
Содержание, %	48,59	0,06	0,11	16,80	3,42	31,13	100,11
Атомные количества	764	1	1	224	28	970	—

Формула: $(\text{Cu, Ag, Fe})_{0,04} (\text{As, Sb}) \text{S}_{2,88}$.

эффектами. Зерна изометричны, состоят из сдвойникованных тонких пластинчатых индивидов с различной оптической ориентировкой (табл. XXII, 2).

В табл. 16 приведены значения межплоскостных расстояний оптического люцитита.

Анализ люцитита, выполненный на микрозонде MS-46, приведен в табл. 17.

Таким образом, наряду с формированием колчеданных тел на вулкане Менделеева в более глубоких зонах циркуляции металлоносных сульфатно-хлоридных гидротерм образуются сульфосоли меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные показывают, что колчеданные руды вулкана Менделеева, обнажающиеся в депрессии Северо-Восточного сольфатарного поля, гораздо более сложного происхождения, чем это

считалось ранее. В их формировании значительную роль играют гидротермально-седиментационные процессы, проявляющиеся в поверхностной зоне в виде образований типа кратерно-озерных отложений и минеральных формирований кипящих котлов, а на глубине в виде коагулятивно-седиментационного выполнения пор. Роль метасоматических образований невелика и выражается в основном в замещении пиритом и марказитом титаномагнетита и темноцветных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Лебедев Л. М.* Новые данные по минералогии колчеданных руд вулкана Менделеева.— «Докл. АН СССР», 1970, 191, № 5.
- Лебедев Л. М., Дудинская Е. Г., Голованова Т. И.* О рудных новообразованиях в опализированных пирокластических породах вулкана Менделеева.— «Докл. АН СССР», 1975, 223, № 5.
- Логинов В. П., Русинов В. Л.* Серноколчеданная залежь среди вулканогенных толщ четвертичного возраста вулкана Менделеева на о. Кунашир.— В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., «Наука», 1967.
- Мархинин Е. К.* Вулканы острова Кунашир.— «Труды Лабор. вулканол.», 1959, вып. 17.
- Набоко С. И., Сильниченко В. Г.* Образование сульфидов и сульфатов на вулкане Менделеева.— «Бюл. вулканол. станции» 1959, № 28.
- Неверов Ю. Л.* О находке киновари на вулкане Менделеева (о. Кунашир.— «Труды Сахалинск. компл. науч.-исслед. ин-та», 1963, вып. 15.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Добровольская М. Г., Шпеталенко М. А., Мартинова А. Ф., Зубов В. М., Лапутина И. П.* Современное ртутное рудообразование на вулкане Менделеева (Курильские острова).— «Геол. рудн. месторожд.», 1969, № 5.
- Озерова Н. А., Добровольская М. Г., Дудыкина А. С.* К вопросу об условиях формирования ртутно-колчеданной залежи вулкана Менделеева.— В кн.: Вулканизм и глубины земли. М., «Наука», 1971.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ С ПОРОДАМИ

В. В. НАСЕДКИН

ТИПИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ И СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

В последние годы все большее значение придается исследованию процессов современного минералообразования в вулканических областях. Этот интерес вызван, с одной стороны, попыткой проникнуть в тайны процессов палеовулканизма, с другой — использовать продукты современной гидротермальной деятельности в качестве полезного ископаемого.

В программе изучения продуктов современного минералообразования вулканическое стекло имеет особое положение. Вулканические стекла могут занимать весьма значительные площади на территории современных гидротермальных полей и зон. Например, пемзовые отложения образуют значительную часть донных отложений кальдеры вулкана Узон (Камчатка), ими выполнена кальдера Головинна (о. Кунашир). Витрокластические туфы участвуют в строении стратифицированных толщ, выполняющих геотермические впадины (Паужетка, Паратунка на Камчатке, Вайракей в Новой Зеландии). Вулканические стекла могут контактировать с действующими фумаролами кратерной зоны, например вулканы Безымянный, Карымский и др.

Так как структура вулканического стекла отличается от структуры поликристаллических агрегатов, какими являются горные породы, то, естественно, механизм изменения вулканического стекла отличается от механизма изменения горной породы или отдельного минерала.

В результате изменения стекла в тех или иных условиях поствулканической деятельности образуются многие полезные ископаемые: перлит, монтмориллонитовая глина, цеолиты, вторичные кварциты и связанные с ними образования.

В данной работе описываются продукты изменений кислых стекол, состав которых варьирует от дацита до липарита. Исследование продуктов изменения кислых вулканических стекол, проведенное в долине р. Гейзерной, кальдерах Узон, Головнина, на склонах вулкана Безымянный, позволило выделить следующие ассоциации: безводное стекло — водосодержащее стекло, стекло — (каолинит + гидрослюда) — (опал + алунит) — опал; стекло — гидратированное стекло — цеолит + монтмориллонит.

Ассоциация безводное стекло — водосодержащее стекло. В условиях современного минералообразования названная ассоциация наблюдалась вблизи слабо пульсирующей вторичной fumarола в туфовом потоке вулкана Безымянный. Образование fumarола, вероятно, связано с испарением погребенных вод р. Хапицы. Известно, что русло р. Хапицы было перекрыто отложениями пирокластического потока извержений 1955 и 1961 гг. Непосредственно у выхода водяных струй (температура менее 100° С) были отобраны образцы андезитодацита со стекловатой основной массой. Содержание стекла в породе достигало 20%. Стекло кислое. Состав его был определен на микроанализаторе. Содержание SiO₂ составляет 72%. Показатель преломления стекла порядка 1,504. В образце, взятом из непосредственного контакта с водным раствором fumarола, стекло несколько изменено. Оно имеет отчетливое двупреломление, что однозначно свидетельствует о гидратации в твердом состоянии. Показатель преломления стекла 1,506. Повышение показателя преломления также может быть связано с вхождением воды в стекло. Зона гидратированного стекла весьма небольшая, около 5—6 мм. Некоторые образцы имеют слабо пористое строение. Выщелачивание стекла могло происходить на более ранней высокотемпературной стадии гидратации. Ассоциация двух стекол с разным содержанием воды свидетельствует о гидратации в твердом состоянии. Аналогичные ассоциации наблюдаются и в более древних образованиях. Например, образование перлита по трещинам наблюдалось нами в раннечетвертичных стеклах Арteni (Наседкин, Панеш, 1967).

Ассоциация стекло — (каолинит + гидрослюда) — (опал + алунит) — опал. Вулканическое стекло может замещаться всеми перечисленными выше минералами. В одних случаях удастся наблюдать реликты стекла в гидрослюдисто-каолинитовой массе (береговой обрыв к северо-западу от оз. Кипящего, кальдера Головнина, о. Кунашир). В других стекло полностью замещается вторичными гидротермальными минералами и о первичной стекловатой природе породы можно судить лишь на основании косвенных данных, в частности реликтам пемзовой структуры. Полные псевдоморфозы опала и опала с алунитом от пемзы мы наблюдали в обнажениях южного берега оз. Кипящего. Оз. Кипящее расположено в центральной части кальдеры Головнина. С севера к озеру подходят скалистые выходы экструзивного купола, сложенного дацитом. С юга, востока

и запада склоны озерной долины сложены пемзовыми отложениями дацитового состава. Низменная часть озерной долины сложена зернистыми илами. Выше илов залегают белые кварцитовидные породы иногда с небольшим количеством алунита. В северо-западном направлении от озера наблюдается переход кварцитовидных опаловых пород в неизменные пемзы. Граница между неизменными пемзами и опализированными породами, как правило, резкая.

При взаимодействии кислых сульфатных вод с вулканическим стеклом на первой стадии изменения образуются минералы группы каолинита, при более интенсивном изменении последние замещаются опалом и алунитом и далее опалом. Характерно, что промежуточная зона между каолинитом и неизменным стеклом, представленная гидратированным стеклом, как правило, отсутствует. Аналогичная зональность была описана Г. Г. Храмовой в толще гидротермально измененных пород вулкана Кошелева (Храмова, 1969).

Рассмотрим более подробно петрографические особенности измененных пород.

Пемза, частично замещенная минералами группы каолинита, имеет пористую текстуру. Тонкозернистый агрегат каолинита сравнительно равномерно замещает стекловатую часть породы. Среди каолинита довольно часто встречаются прожилки опала ($N = 1,440 \pm 0,002$). Суммарное содержание щелочей в измененной пемзе не превышает 1—1,5 вес. %.

Опалово-алунитовая порода также имеет пористую текстуру. Местами видны реликты порфириной структуры. Вкрапленники замещены агрегатом каолинита и галлуазита, реже — алунитом и опалом. Основная масса состоит из тонкозернистого агрегата алунита и опала. В виде примеси может присутствовать каолинит. Иногда центральные части пор выполняются зернистым алунитом.

Опалолит залегают в нижней части пемзового горизонта, непосредственно выше слоя сернистых илов. Это плотная порода белой, кремовой и желтовато-розовой окраски. Иногда она имеет пятнистое строение, что, вероятно, обусловлено первично пористым строением породы. Химический состав показывает, что опалолит на 98% состоит из SiO_2 . Под микроскопом криптозернистый агрегат опала обнаруживает слабую анизотропию. Кроме опала, в виде примеси присутствует каолинит, иногда алунит.

Последовательная смена зон аргиллизации, алунитизации и опализации довольно часто наблюдается среди полей гидротермально-измененных пород.

Ассоциация стекла — гидратированное стекло — (монтмориллонит + морденит). Ассоциация монтмориллонита и морденита, развивающихся по стеклу липарито-дацитового состава, наблюдалась нами среди стекловатых пород водораздела рек Гейзерная и Узон. Современное образование морденита и монтмориллонита описано С. И. Набоко и С. Ф. Гловатских в пемзовых туфах Горячего Пляжа (о. Кунашир). Авторы связывают минералообразование с натро-хлоридными растворами с температурой порядка 100° .

Изменение стекла начинается с обогащения последнего H_2O , на более поздней стадии гидротермального изменения вдоль трещин образуется монтмориллонит. Образование монтмориллонита сопровождается выделением кремнеземистого гидрогеля, из которого происходит впоследствии кристаллизация морденита. При интенсивном гидротермальном изменении вулканическое стекло целиком превращается в цеолитово-монтмориллонитовую породу.

Нами изучались породы, на 60—65% состоящие из минералов группы монтмориллонита, 25—30% метаколлоидного вещества и 8—12% морденита. Минералы группы монтмориллонита образуют агрегаты, развивающиеся вдоль перлитовых и других трещин. Вдоль трещин, как правило, образуется монтмориллонит с повышенной железистостью. Стекло замещается менее железистыми разновидностями.

Пространство между агрегатами монтмориллонита может быть представлено метаколлоидным веществом или цеолитами. Среди последних наиболее часто встречаются морденит и клиноптилолит. Гидрогель, вероятно, представляет сильно гидратированное частично выщелоченное стекло с характерной оптической анизотропией. На последней стадии гидрогель распадается на опаловидное вещество и морденит или клиноптилолит. Иногда кристаллизация морденита происходит по характерным трещинам дегидратации. Существуют разновидности, в которых 70% от объема образца сложены клиноптилолитом.

Сходные породы, вероятно, связанные с аналогичными процессами, известны и в районах относительно древней вулканической деятельности. Например, все стадии изменения стекла наблюдались нами в меловых стеклах Восточного Забайкалья, в верхнемеловых стеклах Охотско-Чукотского вулканического пояса.

Процессы цеолитизации могут иметь и региональное распространение. Образование морденита и других цеолитов отмечалось в образцах, поднятых с глубины 100—150 м в геотермических впадинах района Паужетки и Вайракей. Вероятно, аналогичное явление в третичное время представляла Солотвинская впадина в Закарпатье.

ДРУГИЕ ТИПЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

(выщелачивание, ионообменные реакции)

Выше было показано, что в сернокислотной обстановке из вулканического стекла выносятся все компоненты кроме SiO_2 и оно превращается в опалолит. В том случае, если стекло подвергается действию хлоридно-натровых растворов, происходит вынос щелочей и кальция. Минералообразование носит характер монтмориллонитизации и цеолитизации.

В других районах геотермической деятельности происходит интенсивный вынос кремнезема. Вынос кремнезема, по-видимому, воз-

Различные стадии изменения вулканического стекла вблизи галоидно-кислотной фумаролы

Компонент	1	2	3	Компонент	1	2	3
SiO ₂	59,08	72,21	72,67	K ₂ O	2,41	2,65	2,64
TiO ₂	0,16	0,24	0,30	Na ₂ O	2,47	3,12	4,01
Al ₂ O ₃	26,88	12,53	12,88	SO ₃	0,44	0,15	0,01
Fe ₂ O ₃	1,22	1,99	1,33	F	0,14	0,14	0,08
FeO	0,58	0,90	1,38	Cl	0,22	0,27	1,50
MgO	0,59	0,57	0,82	H ₂ O ⁻	1,01	3,51	—
CaO	1,47	1,50	1,98	H ₂ O ⁺	4,89	—	—

Примечание: 1 — измененная липаритовая пемза; 2 — слабо измененная липаритовая пемза; 3 — неизменная липаритовая пемза.

можен в двух случаях: 1) если растворы носят отчетливо выраженный щелочной характер, 2) растворы носят галоидно-кислотный характер. По-видимому, первый случай мы имеем в долине р. Гейзерной, которая прорезает мощную толщу пемзового туфа. Термальные источники, выходящие на поверхность в бортах этой долины, выносят весьма значительное количество кремнезема, который отлагается в виде гейзерита.

Второй случай описан Ловерингом в долине Десяти Тысяч Дымов. Им были взяты ряд проб на различных расстояниях от галоидно-кислотной фумаролы (табл. 1). Из таблицы видно, что в галоидно-кислотной обстановке выносятся кремнезем, титан, железо, кальций и натрий, накапливаются алюминий, магний, фтор и хлор.

Исследование стекол из различных районов СССР и зарубежных стран показало, что в процессе изменения может резко меняться соотношение щелочей, в частности натрия и калия. В некоторых разновидностях резко уменьшается количество калия, но возрастает количество цезия. В то же время названные образцы не содержали вторичных минералов.

Таким образом, в этом случае изменение соотношения между щелочами мы связываем с реакцией катионного обмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Изучение природных ассоциаций показало, что стекло может подвергаться воздействию следующих процессов: а) гидратации, б) изменению в сернокислотной обстановке, в) изменению в щелочной и галоидной среде и г) катионному замещению.

Существуют несколько методов экспериментального изучения минералообразования. Один из методов основан на изучении процессов минералообразования в природной обстановке. Для этого об-

разцы в специальных контейнерах погружаются в термальный источник или буровую скважину на определенную глубину с известной температурой. Второй метод основан на использовании в качестве среды минералообразования природных вод. Однако сам процесс проводится в автоклаве в лабораторных условиях. И третий метод основан на использовании в качестве среды минералообразования искусственных растворов. Проводится он также в автоклаве в лабораторных условиях.

Пытаясь моделировать природные процессы изменения вулканических стекол, мы использовали третий метод.

Методика эксперимента. Эксперименты по гидратации вулканического стекла проводились в экзоклаве, эксперименты для исследования характера изменения стекла в щелочных растворах — в автоклаве. Работы проводились совместно с Н. А. Козыриным.

Давление в экзоклаве (конструкция ВНИИСИМС) создается при помощи мультипликатора. После того как создано давление, на реакторы надеваются нагреватели и производится разогрев печи до заданной температуры (T). Скорость нагрева $150\text{--}200^\circ$ в ч. При заданной температуре производится точная установка необходимого давления. После завершения эксперимента отключается ток и снятием нагревателя производится воздушная закалка.

Регулировка и регистрация температуры производится автоматически потенциометром типа ПСР. При определении температуры использовались хромель-алюмелиевые термопары, вставленные в имеющиеся на каждом реакторе канавки. Давление фиксировалось через каждый час по манометру. Исследуемое вещество помещалось в ампулу из нержавеющей стали. Длительность опытов 3—10 сут.

Как уже было упомянуто, для изучения реакций взаимодействия стекла со щелочным раствором использовались автоклавы. Объем автоклава 0,125 л. Автоклавы изготавливались из жаропрочной стали ЭИ-579. Для создания изотермических условий во время опыта автоклав помещался в ячейку алюминиевого термоблока. Сверху он закрывался алюминиевой заглушкой и покрывался листовым асбестом. В этих условиях колебания температуры между низом и верхом автоклава не превышали $\pm 2^\circ$ С. Термоблок состоит из шести ячеек. Нагрев автоклавов производился с помощью наружных электрических нагревателей, состоящих из нижней и верхней спиралей. Верхняя спираль состоит из шести равных по сопротивлению секций, соединенных между собой параллельно. Мощность, подаваемая на верхнюю спираль, регулируется через трансформатор. Нижняя спираль положена горизонтально и обогревает днища всех шести ячеек для автоклавов. Ток на нижнюю спираль также подается через отдельный трансформатор. Скорость разогрева автоклавов во всех опытах составляла 50° в ч, а охлаждение производилось одновременным отключением нагревателя и раскрытием теплоизоляции с последующим помещением автоклава в холодную воду.

Температура определялась тем же способом, который изложен выше. Ошибка в измерении температуры составляла $\pm 1\%$. Темпе-

ратура и количество залитой в автоклав жидкости определяли величину давления внутри автоклава.

Для опытов использовался порошок обсидиана, фракция 0,1—0,15 мм. Химический состав обсидиана (в вес. %): SiO_2 — 73,15; TiO_2 — не обн.; Al_2O_3 — 15,79; Fe_2O_3 — 1,21; FeO — сл.; MnO — 0,02; MgO — 0,08; CaO — 0,45; Na_2O — 4,45; K_2O — 4,16; H_2O^+ — 0,48; H_2O^- — не обн. Сумма 99,91 (аналитик М. Г. Замуруева).

Гидратация твердого стекла. Процесс гидратации исследовался в диапазоне температур от 200 до 800°. В зависимости от температуры меняется агрегатное состояние воды. Ю. Е. Горбатый (1971) с соавторами показали, что до 300° в системе преобладают молекулы H_2O , связанные между собой водородными связями. Повышение температуры приводит к уменьшению числа водородных связей и возрастанию количества одномерных молекул. При 350—450° появляется большое количество одномерных молекул. Это состояние названо флюидным или переходным от жидкости к газу. При 450—500° вода переходит в газообразное состояние, в ее составе при этих температурах преобладают мономерные группы OH . По-видимому, характер воды должен влиять на скорость реакции гидратации и в особенности взаимодействия воды с силикатным каркасом стекла.

Гидратация обсидианов разных петрографических типов протекает неодинаково (табл. 2). Поэтому сопоставлять можно практически однотипные образцы. С возрастанием температуры скорость гидратации возрастает. Этот вывод хорошо согласуется с правилом Ле-Шателье о влиянии температуры на скорость реакции.

Таблица 2

Условия и результаты гидратации вулканического стекла при низких давлениях

Номер опыта	t , °C	Время, сут	P , атм	H_2O , вес. %	N ($\pm 0,002$)
624	300	6	50	2,58	1,501
653	400	6	40	3,5	1,492
672	500	6	66	6,49	1,490
743	600	6	60	7,25	—
801	800	6	66	8,15	—
901	850	6	66	8,35	—
945	900	6	66	6,40	—

Результаты гидратации представлены в табл. 2 и на рис. 1. Давление водяного пара в экспериментах порядка 50—66 атм вполне возможно в природе в близповерхностных условиях. На рис. 2 светлыми кружками обозначены наши эксперименты, черными — результаты экспериментов других авторов. Черные точки характеризуют равновесные содержания воды в расплаве при низких давлениях и высоких температурах. Давление в этих экспериментах мы принимаем за постоянную величину. Мы видим, что по мере возрастания

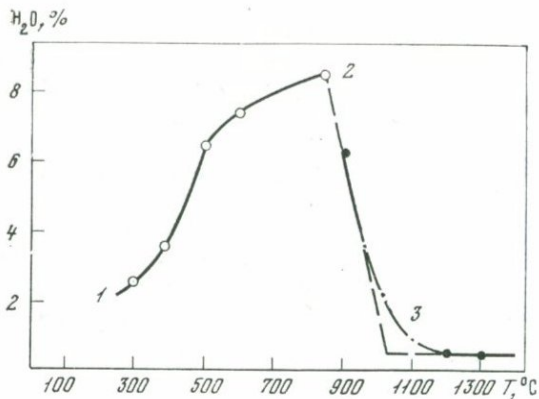


Рис. 1. Изобара гидратации вулканического стекла в условиях эксперимента. Светлые кружки — результаты эксперимента, черные — результаты экспериментов по насыщению расплава водой, полученные путем экстраполяции данных Н. И. Хитарова и др.; 1—2 — гидратация твердого стекла, 2—3 — гидратация пластинчатого стекла, штрих-пунктирная линия — возможное направление кривой гидратации

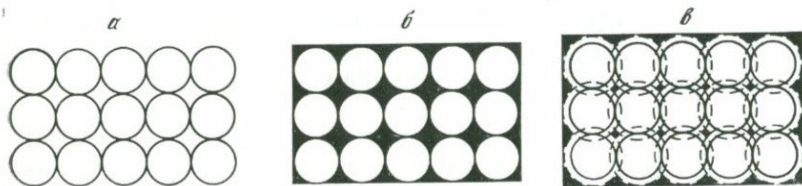


Рис. 2. Различные стадии гидратации вулканического стекла

a — условное изображение структуры негидратированного стекла; *б* — первая стадия гидратации (заполнение межмолекулярных пустот), *в* — стадия глубокой гидратации, линией показано образование гидратных оболочек вокруг комплексов SiO_4 и AlSiO_4

температуры количество воды в стекле возрастает, при температуре 850° достигает максимума и затем уменьшается. Интервал 1—2 соответствует гидратации твердого стекла, 2—3 по температуре отвечает интервалу размягчения стекла. Это состояние является промежуточным между твердым и жидким и поэтому, естественно, для пластичного стекла характерны и промежуточные содержания воды.

Максимальное содержание в стекле воды — 8,35 вес. % получено при температуре 850° . Среди природных разновидностей мы не встречали стекол, содержащих более 9% воды. Вероятно, для стекол липаритового состава это количество воды близко к предельному.

Восходящая ветвь 1—2 не является равновесной. Эту кривую следует рассматривать как кинетическую. В то же время для каждой температуры должны существовать и частные равновесия.

Зависимость характера гидратации от времени

P , атм	t , °C	Время, сут	Содержание H_2O , вес. %
10	200	5	2,6
10	200	10	2,6

Примером достижения частного равновесия являются наши эксперименты при температуре 200° (табл. 3). Мы видим, что при увеличении времени опыта от 5 до 10 сут, количество воды в стекле остается постоянным. Оно не превышает 2,6%.

Изучая под микроскопом различные стадии гидратации стекла, мы заметили, что вначале вдоль края обломка возникает каемка гидратированного стекла, которая имеет более высокий рельеф. Соответственно стекло имеет более высокий показатель преломления и является анизотропным. Перемещение фронта гидратации от краев к центру происходит постепенно.

На стадии глубокой гидратации можно наблюдать распадение обломка на несколько участков. Это явление, вероятно, связано с микрогетерогенным строением стекла, наличием флуктуаций.

На первой стадии гидратацию, вероятно, можно отнести к явлениям диффузионного типа. В этом случае мы можем подсчитать скорость диффузионного процесса, если знаем ширину каемки гидратированного стекла и время, за которое она образовалась. Данные для подсчета скорости диффузии представлены в табл. 4.

Для расчета использовалась формула $V_{дф} = l/t$.

В соответствии с полученными нами данными гидратированный слой толщиной 1,3 м может быть получен в течение 1 млн. лет.

В то же время ранее проведенные нами эксперименты показали, что при длительной гидратации характер реакции меняется. Это хорошо видно по изменению показателя преломления. На первой диффузионной стадии наблюдается возрастание показателя преломления. В дальнейшем по мере протекания реакции он начинает умень-

Таблица 4

Зависимость толщины гидратационного слоя (l) и скорости гидратации ($V_{дф}$) от времени эксперимента

Номер опыта	P , атм	t , °C	Время, сут	Концентрация H_2O , вес. %	$N_{ст}$ ($\pm 0,002$)	l , мк	$V_{дф}$
967	10	200	5	1,7	1,499	16	$2 \cdot 10^{-3}$
1003	10	200	10	2,7	1,500	38	$2,5 \times 10^{-3}$

шаться. Это свидетельствует о возникновении в стекле химических соединений. Общеизвестным является факт понижения показателя преломления минерала при гидратации в том случае, если вода образует с минеральным компонентом химическое соединение.

В рассматриваемом нами случае могут возникать соединения между радикалами типа SiO_4 и AlSiO_4 . Различные стадии реакции гидратации стекла показаны на рис. 2.

В щелочной среде реакция гидратации, вероятно, протекает несколько иначе. Для опытов использовалась разновидность обсидиана того же типа, что и в предыдущем случае.

Длительность эксперимента соответствовала 13 сут, поэтому мы не имели возможности наблюдать первую промежуточную стадию гидратации, названную диффузионной. Результаты этих опытов показаны в табл. 5. В этих опытах температура, давление и время

Таблица 5

Результаты исследования продуктов взаимодействия обсидиана со щелочными натровыми растворами

Номер опыта	t, °C	P, атм	Время, сут	Щелочи, моль/л	H ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	Сумма R ₂ O	N _{ст} (±0,002)
					вес. %				
101	100	350	13	0,1	3,2	4,2	5,35	9,55	1,492
1015	100	350	13	0,5	4,29	3,94	5,96	9,90	1,489
1014	100	350	13	1,0	5,0	3,85	6,31	10,16	1,487

были постоянными, менялось только содержание в растворе щелочи, т. е. ее концентрация. Из таблицы видно, что с возрастанием концентрации NaOH в стекле возрастает общее количество щелочей. В первом опыте оно составляет 9,55 и в последнем 10,16. В исходном образце сумма щелочей равна 8,16. Мы видим, что увеличение содержания щелочей, с одной стороны, идет за счет общего возрастания, с другой — за счет замены части калия на натрий. Параллельно с возрастанием натрия увеличивается и содержание воды в стекле. Следовательно, мы можем говорить, что увеличение активности щелочи или ее концентрации, вызывает увеличение активности воды.

Все процессы, о которых мы говорили, протекают в твердом стекле. Детальное изучение продуктов эксперимента под микроскопом показало отсутствие среди них вновь образованных гидротермальных минералов. Таким образом, все изменения, наблюдаемые в стекле, можно относить за счет реакции гидратации силикатных и алюмосиликатных комплексов стекла.

Аналогичные опыты проводились нами по взаимодействию обсидиана и растворов CsNO₃ и CsCl (табл. 6).

Под 0 номером в табл. 6 приведена характеристика исходного образца. В опытах 1 и 2 обсидиан гидратировался в твердом состоя-

Результаты опытов по взаимодействию обсидиана с раствором (в вес. %)

Номер опыта	P , атм	t , °C	Время, сут	H_2O	K_2O	Na_2O	Li_2O	Cs_2O	Rb_2O
0	—	—	—	0,10	4,10	4,43	0,008	0,001	0,012
1	300	400	10	8,5	3,89	4,16	0,0082	0,15	0,015
2	300	500	10	8,73	3,82	4,12	0,0084	0,23	0,012
3	300	600	10	—	4,07	4,41	0,0095	0,25	0,013
4	300	700	10	—	4,19	4,52	0,011	0,14	0,012

нии. Замещение стекла вторичными минералами не наблюдалось. Стекло после опытов приобрело зеленоватый оттенок. Показатель преломления неизменного обсидиана 1,485, после гидратации (опыт 1) — 1,484, т. е. несколько ниже, чем в исходном образце.

Сравнивая результаты опытов 1 и 2, можно отметить некоторое уменьшение содержания щелочей Na_2O и K_2O . Характерно, что уменьшение K_2O более значительно. По-видимому, К имеет большую избирательность по отношению к Cs, чем Na.

Аналогичным образом протекает реакция между обсидианом и раствором $CsCl$.

Сопоставляя результаты гидратации стекла в воде и растворе (см. табл. 2 и 6), мы видим, что в цезиевом растворе стекло при относительно низких температурах поглощает значительно больше воды, чем при гидратации в воде. Вероятно, в этих опытах отмечается тот же эффект, что и в предыдущих случаях.

Следует подчеркнуть, что природные цезиевые стекла, содержащие до 0,5% Cs_2O , также отличаются высоким содержанием воды — порядка 9—10%.

Поглощение относительно больших количеств воды при гидратации в щелочной среде дает основание предполагать, что группы H_2O связаны со щелочным металлом.

Снятые с обр. 1014 и 2 (табл. 5 и 6 соответственно) термические кривые свидетельствуют об образовании водосодержащих химических соединений. Следовательно, можно предположить, что в рассмотренных случаях мы имеем дело не с реакцией гидролиза типа $H \rightarrow Na$, а образование гидрата с участием Na и Cs по схеме $Na, Cs \dots O-H$.

В процессе гидратации в щелочной среде, по-видимому, могут образовываться химические соединения типа $xSiO_2yNa_2O \cdot zH_2O$ или $xSiO_2yCs_2O \cdot H_2O$.

О возможности образования химических соединений также свидетельствует факт понижения показателя преломления, что характерно для кристаллогидратов.

При взаимодействии воды со стеклом в составе стекла наблюдаются изменения (табл. 7).

Состав остаточного раствора после длительной гидратации
в системе обсидиан — H₂O

P, атм	t, °C	Время, ч	Компонент, г/л			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
350	100	72	0,26	0,0064	0,4	0,08
350	200	72	0,30	0,014	0,8	0,025

Таблица 8

Химические составы зон (1, 2, 3) гидратированного обсидиана

Компонент	1	2	3	Компонент	1	2	3
SiO ₂	75,2	74,3	73,14	CaO	0,40	0,40	0,40
TiO ₂	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Na ₂ O	2,18	2,61	4,45
Al ₂ O ₃	14,12	15,0	15,79	K ₂ O	3,71	3,93	4,16
Fe ₂ O ₃	0,77	0,80	1,21	H ₂ O ±	4,00	2,50	0,48
MgO	0,02	0,02	0,02				
				С у м м а	100,40	99,56	99,91

При взаимодействии воды со стеклом в раствор переходят не все компоненты в одинаковых количествах. Растворение стекла происходит инконгруентно. Наибольшей растворимостью обладают SiO₂ и Na₂O. По мере увеличения щелочности раствора процесс растворения стекла начинает протекать более интенсивно.

Нами в совместной работе с Н. В. Троневой изучался состав гидратированных стекол. На рис. 3 видно, что при гидратации стекло распадается на зоны. Химические составы зон представлены в табл. 8.

Определение воды производилось как потери при прокаливании.

Из табл. 7 видно, что данный эксперимент был сравнительно кратковременным, всего 3 сут. Следовательно, в данном случае мы наблюдаем начальную стадию гидратации. Мы видим, что 1 наиболее гидратированная зона обедняется натрием и калием. Эти данные хорошо согласуются с результатами определения состава остаточного раствора (см. табл. 7).

Если состав раствора, взаимодействующего со стеклом, щелочной, то растворение стекла происходит значительно интенсивней.

В начальную стадию интенсивнее растворяется обсидиана (табл. 9). В щелочных условиях наиболее интенсивно растворяется кремнезем. Разрушение силикатного каркаса стекла вызывает увеличение концентрации и других компонентов.

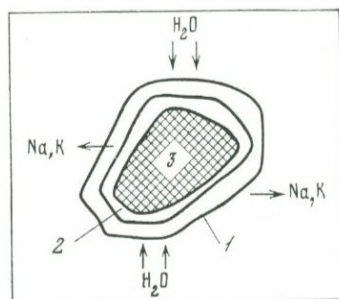
характер растворимости обсидиана в щелочном растворе (изменение состава раствора в зависимости от продолжительности эксперимента) при начальной концентрации 0,5 моль/л

P, атм.	t, °C	Время, ч	Компонент, г/л			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
350	300	72	9,65	1,125	17,70	0,87
350	300	216	18,70	0,06	—	—
350	300	408	23,90	0,017	11,62	1,16
350	300	720	91,60	0,22	36,50	3,20
350	300	864	10,7	0,008	8,00	1,20
350	300	900	10,2	0,01	7,5	1,00

Методика эксперимента была следующей. Опыт продолжался 72, 216, 408 ч и т. д. По истечении заданного периода опыт останавливался и следовала закалка. Затем из автоклава извлекался раствор, твердые фазы и анализировались. Сопоставляя результаты опытов, мы можем воспроизвести общую картину растворения обсидиана.

Рис. 3. Изменение состава обломка стекла в начальную стадию гидратации

- 1 — первая зона гидратированного стекла,
2 — вторая зона,
3 — неизменное стекло



Мы видим, что по мере увеличения времени эксперимента от 3 до 30 сут состав раствора непрерывно меняется, причем содержание SiO₂, Al₂O₃, Na₂O и K₂O последовательно возрастает.

Дальнейшее увеличение времени эксперимента приводит к резкому падению содержания минерального вещества в минерализованном паре. При дальнейшем возрастании времени количество компонентов в паре практически не меняется.

Параллельно с растворением в автоклаве происходит синтез твердых фаз. Фазы, образующиеся в течение 72, 216, 408 и 720 ч, растворяются как только изменяется концентрация раствора. Они представлены главным образом цеолитами и гидросиликатами. Таким образом, минералообразование в эту стадию эксперимента мы считаем метастабильным.

Резкое падение концентрации минерального вещества в паре после 30 сут опытов свидетельствует об интенсивном минералообра-

зовании. Дальнейшее увеличение выдержки не влияет на характер минералообразования и состав минерализованного пара. Минералы, синтезированные в эту стадию эксперимента, мы считаем стабильными, а соотношения между твердым телом и паром равновесными. Преобладающим минералом в продуктах эксперимента является анальцит.

ВЫВОДЫ

1. Исследование природных ассоциаций показало, что характер изменения стекла в зависимости от изменения химизма среды протекает по-разному. В кислой среде с сульфатным анионом происходит накопление кремнезема и образование ассоциаций, характерных для вторичных кварцитов. Имеются петрографические признаки, свидетельствующие о замещении стекла опалом, алунином, каолинитом и другими гидротермальными минералами вторичных кварцитов.

В щелочной среде происходит растворение и вынос кремнезема. Характерной ассоциацией является морденит или клиноптилолит + + монтмориллонит. Минералообразованию предшествуют реакции гидратации и ионного обмена.

2. Гидратация стекла в современных условиях происходит под действием слабощелочных растворов. Известны случаи гидратации стекла в щелочно-галогидных растворах как промежуточный этап перед минералообразованием.

3. В щелочной среде вулканическое стекло не устойчиво. Оно разлагается инконгруэнтно. Ряд избирательной растворимости минеральных компонентов в порядке уменьшения можно представить в следующем виде: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O . Эксперименты показали, что в относительно слабощелочных растворах может растворяться до 91 г SiO_2 на 1 л раствора. В условиях циркуляции гидротермальных растворов возможно выпадение кремнезема в виде осадка. Причинами, вызывающими уменьшение растворимости, могут быть резкое изменение температуры, давления, химизма окружающей среды. Разложению стекла предшествует его гидратация. В процессе гидратации вода не только заполняет межмолекулярные пустоты, но и образует химические соединения с силикатными и алюмосиликатными компонентами стекла.

ЛИТЕРАТУРА

- Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б., Бондаренко Г. В. Инфракрасные спектры воды в окологкритической области.— «Труды VIII Весоюз. совещ. по экспер. и техн. минералогии и петрографии». М., «Наука», 1971.
- Набоко С. И., Гловатских С. Ф. Гидротермальные минералы Горячего Пляжа (о. Кунашир).— В кн.: Минералы гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1970.
- Наседкин В. В., Панеш В. И. Гидроксил и вода в некоторых разновидностях природных и искусственных силикатных стекол.— В кн.: Водные вулканические стекла и связанные с ними поствулканические минералы. М., «Наука», 1967.
- Храмова Г. Г. Гидротермально-измененные породы вулкана Кошелева.— В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.

К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА СОВРЕМЕННЫХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

(в связи с гидротермальным метаморфизмом пород)

В настоящее время современные гидротермальные системы все больше привлекают внимание исследователей различных профилей геологической науки. Однако чаще всего изучение ведется узко специализированно и не было попытки обобщения процессов в энергетическом выражении. Именно эта проблема является целью настоящей работы.

Прежде всего необходимо рассмотреть структуру энергетического баланса. Автор предлагает выделять четыре основные статьи баланса: 1) конвективный вынос тепла, 2) кондуктивный теплопоток, 3) энергетический (тепловой) эффект геохимических процессов, 4) потери тепла с водных поверхностей и прогретых площадок. Представляется, что последняя статья баланса незначительна по сравнению с тремя первыми. Конвективный вынос тепла складывается из выноса его горячими водами, пароводяной смесью и паром при рассредоточенном и сосредоточенном парении. Конвективные и кондуктивные теплопотери определяются сравнительно легко, сложнее обстоит дело с энергетикой геохимических процессов. Непосредственное измерение их энергетического эффекта на природных объектах невозможно, при экспериментальных же исследованиях в основном рассматриваются простые системы. Следовательно, в зависимости от сделанных допущений при расчетах могут возникать соответствующие ошибки. Рассмотрим основные, наблюдающиеся в современных гидротермальных системах процессы и попробуем оценить возможную ошибку расчетов.

Одним из важнейших в энергетическом отношении геохимических процессов является процесс гидратации-дегидратации минералов. Гидротермальное преобразование пород на кремнисто-алунитовом месторождении Угусу по данным Ш. Ивао (1965) сопровождалось привнесом и переходом в связанное состояние 63 млн. т. воды. Этот процесс должен сопровождаться генерацией тепла.

Другим важным с энергетической точки зрения процессом является процесс девитрификации стекловатых пород. А. Дж. Эллис (1965, 1970) показал, что нормальная теплота девитрификации и последующего изменения стекловатого игнимбрита или пемзы вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия) должна составлять около 75 кал/г. При этом каждый кубический километр породы должен выделять тепло, достаточное для поддержания природного источника тепла на такой площади, как Вайракей, в течение 100 лет.

В. П. Зверевым (1971, 1972) показана возможность генерации тепла вследствие метасоматического изменения плагиоклазов (52,4 кал/г) в гидротермальном процессе.

Рассматривая динамику выноса тепла современными гидротермальными системами, необходимо отметить, что часть его отдается приповерхностными частями систем, здесь же наблюдается и наиболее интенсивное изменение пород. Подходя с термодинамических позиций, можно думать, что именно в верхних частях гидротермальных систем должны идти процессы, генерирующие тепло. Кроме указанных выше процессов (девитрификации и метасоматоза пород), к таким процессам относятся растворение и кристаллизация минералов из растворов, смешение глубинного флюида высокой минерализации с поверхностными водами (гидролиз), растворение газов, отделяющихся от магмы, и их окисление в приповерхностных условиях, комплексобразование, конденсация летучих в слабопроницаемых породах и др. К сожалению, в настоящее время мы не можем достаточно надежно оценить энергетический эффект большинства из этих процессов либо в силу отсутствия термодинамических данных, либо в силу неопределенности хода процесса. Так, рассматривая кристаллизацию минералов из раствора, мы знаем только конечное состояние; отсутствуют данные о составе и минерализации глубинного раствора перед смешением с поверхностными водами. Оценивая гидролиз, мы сталкиваемся с отсутствием термодинамических данных для высоких температур, то же относится и к процессам комплексобразования. Приведем один из примеров. Процесс растворения таких газов, как HCl (490 кал/г), HF (723 кал/г), CO₂ (97 кал/г), H₂ (135 кал/г), H₃ (73 кал/г), считающихся магматическими, как следует из экспериментальных данных, характеризуется при стандартных условиях высоким экзотермическим эффектом. Однако мы не можем надежно оценить его величину при высоких, порядка 700° С, температурах вследствие отсутствия термодинамических данных.

Учитывая возникающие трудности и сравнивая имеющиеся (хотя и неполные) данные по энергетическому эффекту указанных процессов, представляется, что ведущим среди них в суммарном выражении окажутся все же процессы гидротермального изменения пород, особенно в близповерхностных условиях. Вместе с тем мы не можем отрицать энергетического вклада других, рассмотренных выше, процессов, оценка роли которых не приводится по указанным выше причинам.

В последнее время к геологическим объектам все чаще стали применяться термодинамические методы. Д. С. Коржинский (1962) сформулировал закон, согласно которому метасоматическая порода и поровый раствор представляет собой — в пределах элементарного объема — равновесную систему с вполне подвижными компонентами. Изменение состава раствора вызывает соответствующие изменения породы. Принцип мозаичного равновесия может быть применен и к процессам, идущим в современных гидротермальных системах.

Согласно этому принципу можно говорить о термодинамическом равновесии в каждом отдельном элементарном участке системы.

Законы равновесной термодинамики позволяют определить направление реакции и вычислить ее тепловой эффект, т. е. подойти к количественной оценке процесса. Знак минус изобарно-изотермического потенциала реакции (ΔZ_p) означает, что реакция сдвинута вправо.

Нами вычислялись стандартные изобарно-изотермические потенциалы (ΔZ_p^0), которые равны разности потенциалов продуктов реакции (ΔZ_2^0) и веществ, вступивших в реакцию (ΔZ_1^0): $\Delta Z_p^0 = \Delta Z_2^0 - \Delta Z_1^0$.

Тепловой эффект реакции (ΔH_p^0) определялся по аналогичной формуле $\Delta H_p^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0$. Знак плюс указывает на эндотермичность реакции (поглощение тепла). Тепловой эффект может быть также определен из изобарно-изотермического потенциала: $\Delta H_p^0 = -\Delta Z_p^0 - \Delta S_p^0 T$, где ΔS_p^0 — изменение энтропии реакции ($\Delta S_p^0 = \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0$), T — абсолютная температура.

Гидротермально-измененные породы в областях современного вулканизма занимают большие площади. Изучению их посвящен ряд работ отечественных и зарубежных авторов (С. И. Набоко, М. М. Василевский, Г. М. Власов, Н. А. Наковник, Г. А. Карпов, А. Стейнер, Ш. Ивао, Г. Сигвалдасон, Д. Уайт и др.). Всеми авторами отмечается наличие закономерной вертикальной и горизонтальной зональности минеральных ассоциаций. Ч. Мейер и Д. Хемли (1970) предложили все процессы метасоматоза разделить на две группы: катионный метасоматоз, когда привносятся и выносятся катионы, и анионный — с перемещением анионов.

Порядок замещения минералов определяется соотношением произведений растворимости их в данной термодинамической и геохимической обстановке. Минерал с меньшей растворимостью всегда замещает минерал с большей растворимостью.

Охарактеризуем реакциями некоторые гидротермальные изменения пород, отмеченные в районах современного вулканизма.

КАТИОННЫЙ МЕТАСОМАТОЗ

К этой группе метасоматических процессов относятся аргиллизация, серицитизация, альбитизация, хлоритизация, цеолитизация и пропицитизация. В принципе альбитизация, хлоритизация и цеолитизация могут рассматриваться как единый процесс пропицитизации, но в природе каждый из них часто приобретает самостоятельное значение.

Аргиллизация в зависимости от геохимической обстановки характеризуется ассоциацией минералов группы каолинита (каолинитизация) или монтмориллонита (монтмориллонитизация), которые возникают за счет замещения плагиоклазов. Обычно присутствует серицит и кварц, нередко устанавливается алунит, пирит, калиевый полевой шпат и аморфные глины. Как правило, этот процесс идет в

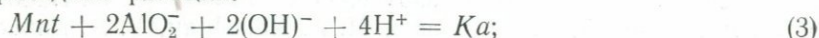
приповерхностных частях современных гидротермальных систем на глубинах от первых метров до десятков и сотен метров. Обычно зона каолинизации сменяется на глубину зоной монтмориллонитизации, если последняя существует, или же каолиниты сменяются пропилинитами.

Характеризуя обстановку современного аргиллитобразования, С. И. Набоко (1963) отмечает, что процесс идет при pH 4—7, причем для зон каолинизации характерно присутствие в растворе сульфат-иона и углекислого газа, для зон монтмориллонитизации — гидрoкарбонат-иона и сероводорода. В обоих случаях температура около 100° С. Исследователи рудных месторождений отмечают развитие каолинита при температурах 200—250° С.

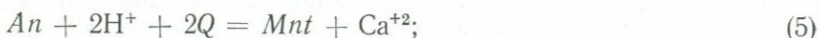
Процесс каолинизации можно представить следующими реакциями¹:



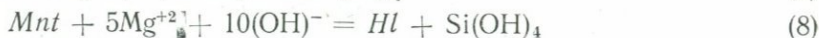
Поскольку обычно резких границ между зонами каолинизации и монтмориллонитизации в природе не наблюдается, то вероятны и переходные реакции:



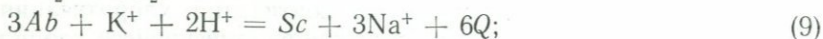
Образование монтмориллонита по плагиоклазу возможно при следующих реакциях:



Часто монтмориллонит замещается на глубину серицитом или хлоритом, например в Долине Гейзеров на Камчатке:

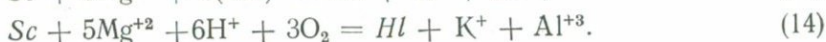


Серицитизация характеризуется появлением ассоциаций серицита с кварцем и нередко с пиритом. Развивается серицит чаще всего по плагиоклазу, а иногда и по пироксенам (Горячий Пляж). Реакции идут при температуре от 100 до 200° С, pH 6, в присутствии H_2 и CO_2 :

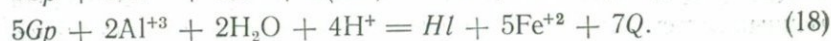
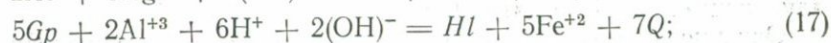
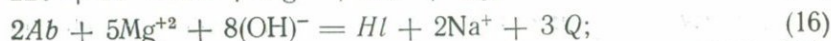
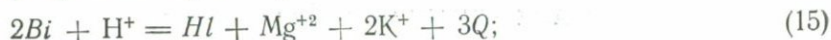


¹ Принятые сокращения: *An* — анортит, *Ab* — альбит, *Ka* — каолинит, *Mnt* — монтмориллонит, *Sc* — серицит, *Hl* — хлорит, *Ort* — ортоклаз, *Q* — кварц, *Gp* — гиперстен, *Bi* — биотит, *Lm* — ломонтит, *Anl* — анальцит, *Gl* — гейландит, *Ap* — эпидот, *Klc* — клинозоизит, *Lbr* — лабрадор, *Al* — алунит, *Kal* — кальцит.

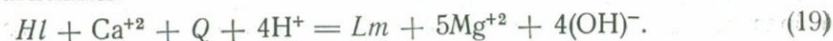
Переходные реакции к нижележащей зоне хлоритизации можно выразить следующими уравнениями:



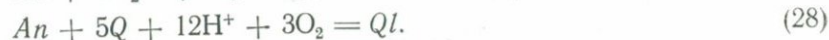
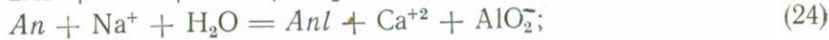
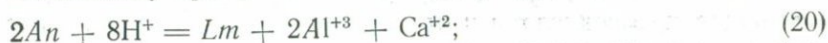
Хлоритизация проявлена ассоциацией хлорита с альбитом, серицитом и реже с эпидотом и карбонатами. Иногда присутствуют хлоритоид, тальк, амфиболы, пирит и пирротин (рудные месторождения). Метасоматозу чаще всего подвергаются слюды и плагиоклазы. Условия протекания процесса: pH 6 ÷ 4 и 100—200° С, обычно в присутствии H₂ и CO₂:



Переходная реакция к зоне цеолитизации может быть выражена уравнением:



Цеолитизация в областях разгрузки современных гидротерм чаще всего происходит вблизи уровня вскипания их и характеризуется ассоциацией цеолитов с хлоритом, серицитом, кварцем. В зонах разгрузки современных гидротерм большим развитием пользуются цеолиты с низким и средним содержанием SiO₂, образующейся по плагиоклазу при pH 5 ÷ 8 и температуре от 100 до 150° С.

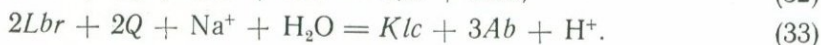
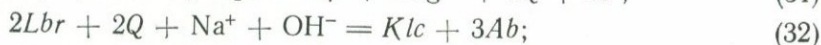
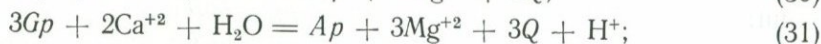
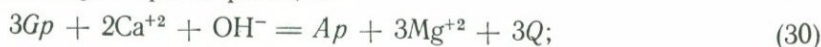


Поскольку в глубинных частях зоны цеолитизации преобладают ломонит, то переходная реакция к нижележащей зоне может иметь следующий вид:



Пропилитизация характеризуется, как правило, ассоциацией минералов цеолитовой, хлоритовой и серицитовой зон. Весьма ти-

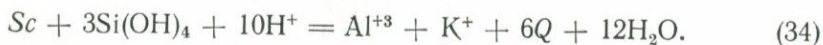
пичны эпидот, кальцит, иногда доизит и клиноцоизит. В областях разгрузки современных гидротерм зона пропилитизации самая глубинная из вскрытых в настоящее время бурением. Процессы идут при температурах 70—200° С и рН 6. Укажем лишь некоторые наиболее характерные реакции:



АНИОННЫЙ МЕТАСОМАТОЗ

К этому типу относятся процессы окварцевания (опализации), алунизация, карбонатизация и др.

Окварцевание широко развито в приповерхностных частях современных систем (Власов, Василевский, 1959) и древних рудных месторождений (Наковник, 1964, 1965). Часто наблюдается полный вынос всех петрогенных элементов из пород и образование на их месте монокварцитов (Срединный Камчатский хребет, вулкан Эбеко и др.). Образование кварцитов в приповерхностных условиях, как правило, сопровождается увеличением пористости и происходит при температуре около 100° С, рН ~ 1 ÷ 4 в присутствии CO₂. Процесс окварцевания в зоне серитизации можно представить следующим уравнением:

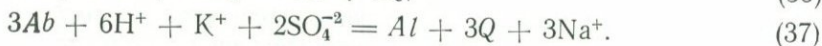
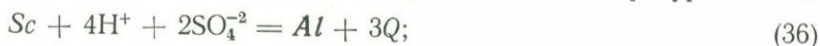


Реакции способствует повышением температуры, высокая концентрация кремнекислоты и присутствие сильных кислот. Особенностью окварцевания является то, что осуществляется вынос катионов, но эквивалентной фиксации водорода нет. Собственно, сам процесс — это одна из форм выноса оснований.

Осаждение опалитов (гейзерит) из раствора при соприкосновении с атмосферой и остывании характеризуется реакцией



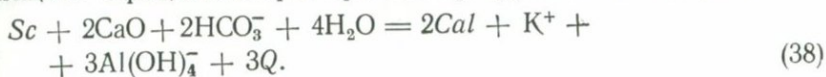
Алунизация развита также в приповерхностных условиях (Узон, вулкан Менделеева). Для развития процесса необходимы высокая активность сульфат-иона, рН ~ 2 и температура 100° С.



В отличие от процессов окварцевания при алунизации происходит эквивалентная фиксация водорода и накопление алюминия и калия.

Карбонитизация развивается в зоне пропилитизации, а на рудных месторождениях часто является самостоятельным процессом.

В районах современных гидротермальных систем карбонаты часто замещают серицит и хлорит при температуре 70—100° С, рН 6 + 7.



Из анализа этой реакции следует, что она будет происходить в близнейтральных — слабощелочных условиях при высоких концентрациях сильных оснований и углекислоты.

Для расчета тепловых эффектов реакций и изобарно-изотермических потенциалов табличные данные брали из справочников (Карпов и др., 1968; Кларк, 1969; Наумов и др., 1971).

Изменение теплового эффекта с увеличением температуры незначительно и может колебаться в зависимости от типа реакции от 4 до 12,5% при участии газовой фазы. Так, для реакции серпентинизации форстерита при 700° С тепловой эффект увеличивается на 4% (Зверев, 1974), для реакции разложения кальцита — на 5,5% (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961), а при образовании ларнита — на 12,5% (Керн, Вайсброд, 1966). Во всех этих реакциях участвует углекислый газ. В приведенных нами реакциях газовая фаза не рассматривается, поэтому следует ожидать, что максимальная величина изменения теплового эффекта при температурах, наблюдающихся в современных гидротермальных системах (100—390° С), не превысит 10%. Такое отклонение не изменит порядка величин при расчете суммарного теплового эффекта.

Произведенные расчеты (табл. 1) позволяют прийти к заключению, что реакции, характеризующие близповерхностные зоны (аргиллизацию, окварцевания, алунизацию и др.), должны идти с выделением тепла и на глубину смениться эндотермическими реакциями. Ниже мы приводим сопоставление зональности измененных пород некоторых изученных современных гидротермальных систем.

Сравнение измененных пород в областях разгрузки современных гидротерм с колонками молодых и древних гидротермальных рудных месторождений также указывает на их близкое соответствие, а порой и повторяемость.

Еще В. В. Аверьев подчеркивал поразительное сходство в длительности современного и древнего гидротермальных процессов. По его мнению, современный геотермальный район соответствует древнему рудному, гидротермальная система — рудному полю, геотермальное месторождение — рудному.

По представлению А. Дж. Эллиса (1972) корни современных гидротермальных систем находятся ниже 5 км, где господствуют субкритические, а возможно, и надкритические температуры и давления порядка 1000 атм. Это находится в согласии с исследованиями геологов-рудников. Так, установленные Б. Стрингхемом кислотнo-щелочные и температурные условия образования минералов группы каолинита, монтмориллонита, цеолитов и гидрослюд вполне согласуются с современными. Пропилитовые ассоциации минералов расположены в субкритической и надкритической областях. По данным изу-

Термодинамическая характеристика реакций гидротермального изменения пород в современных системах

Номер реакции по тексту	$-\Delta H_p^0$ ккал/моль	$-\Delta Z_p^0$ ккал/моль	Номер реакции по тексту	$-\Delta H_p^0$ ккал/моль	$-\Delta Z_p^0$ ккал/моль
1	73,70	47,50	20	32,77	99,78
2	56,13	47,24	21	-92,42	8,51
3	447,60	381,2	22	-39,22	84,51
4	437,00	367,00	23	-92,42	8,51
5	-350,74	-282,62	24	-1,38	-9,25
6	-359,52	-282,78	25	-2,24	-2,95
7	395,82	305,84	26	-581,40	-498,83
8	226,56	397,92	27	-543,20	-511,80
9	28,35	27,17	28	-192,80	-171,70
10	-8,28	17,08	29	-84,83	-166,49
11	45,08	33,83	30	-101,41	23,04
12	36,20	62,52	31	-244,57	4,16
13	-6,60	39,91	32	-17,87	-76,00
14	148,70	267,60	33	-56,49	-85,08
15	201,82	230,95	34	97,56	18,29
16	-96,38	142,92	35	4,90	5,02
17	-77,75	92,02	36	33,92	41,87
18	-83,40	64,00	37	62,30	169,46
19	114,48	2,89	38	88,74	

чения современной вертикальной минералогической зональности пропилитовая зона является нижней на всех известных месторождениях (рис. 1)

Результаты, полученные Г. М. Власовым (1959, 1965_{1,2}, 1971); М. М. Василевским (1968), М. М. Василевским, В. К. Ротман (1965) и другими позволяют составить картину изменения пород Срединного Камчатского хребта (область недавней гидротермальной деятельности). В верхнем ярусе (N₂ — Q) широко развита формация серных кварцитов — пропилитов (рис. 2). Зональность этой формации вполне сопоставима с зональностью, описанной С. И. Набоко (1963) для месторождения Серное кольцо, с зональностью алунитовых месторождений района Угусу в Японии, низкотемпературных месторождений золота и серебра.

Зональность измененных пород юга Срединного хребта Камчатки, описанная М. М. Василевским (1968), во многих чертах сходна с зональностью пород в областях разгрузки современных гидротерм. Кварциты сменяются на глубину алунитами, каолинитами, серицитолитами и пропилитами. Такой порядок смены подзон (до серицитовой) характерен для Центральной термоаномалии кальдеры Узон и Северо-Восточного сольфатарного поля вулкана Менделеева.

Сходная зональность описана Р. Д. Харвеем и К. И. Виталиано (Harvey, Vitaliano, 1964) для округа Голдфильд (Невада), где в направлении от рудных тел наблюдаются смены зон с алунитом, квар-

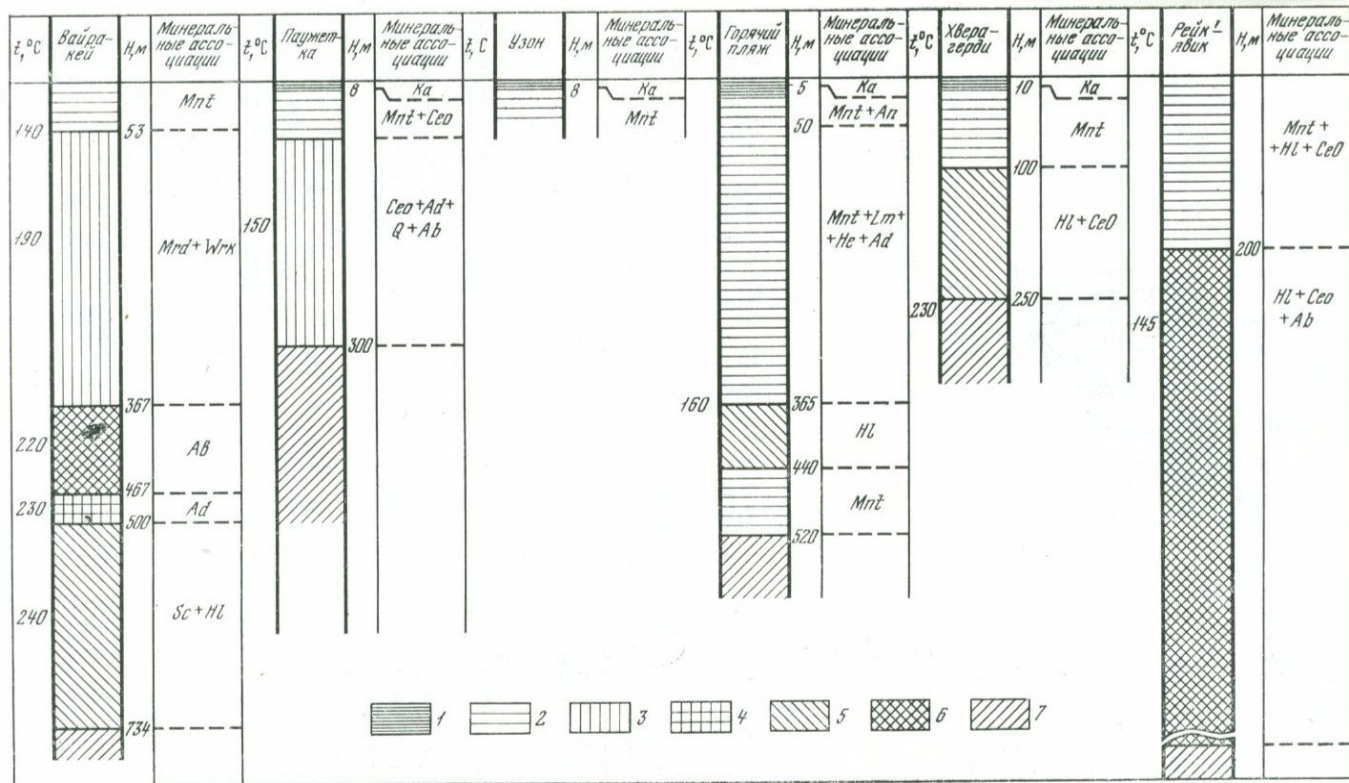


Рис. 1. Зональность измененных пород некоторых изученных современных гидротермальных систем

Подзоны: 1 — интенсивной аргиллизации; 2 — умеренной аргиллизации; 3 — цеолитизации; 4 — адуляризации; 5 — хлоритизации; 6 — альбитизации; 7 — зона пропилитизации

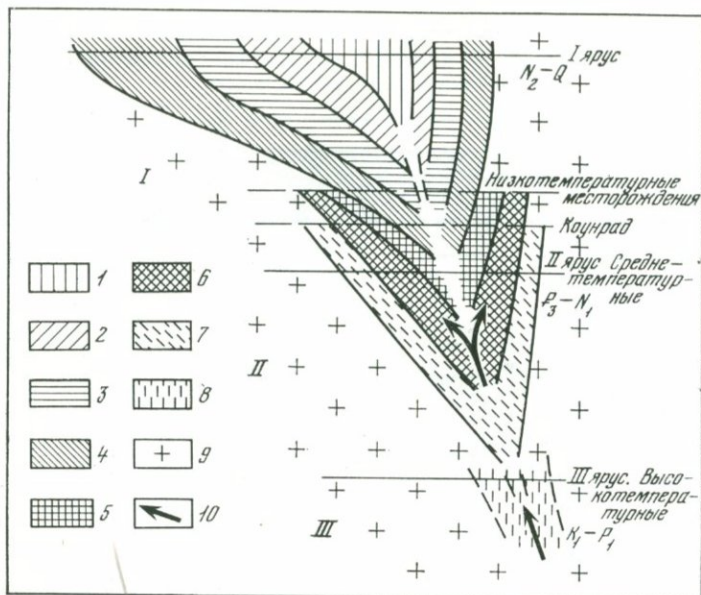


Рис. 2. Обобщенная схема зональности гидротермально-измененных пород Срединного хребта Камчатки (по Власову, Василевскому, 1964; с дополнениями автора)

I — серные кварциты и алуниты; 2 — тоже с Hg, Sb, As; 3 — каолиновые кварциты с Hg, Sb, As; 4 — серицитовые кварциты; 5 — серицитолиты и гидрослюдастые породы с Ag; 6 — хлористо-серицитовые пропилиты с полиметаллами; 7 — эпидот-актинолитовые пропилиты с Mo, Cu; 8 — ортоклазовые метасоматиты с Cu; 9 — неизменные породы; 10 — направление движения растворов; I — кварциты; II — пропилиты; III — ортоклазовые метасоматиты

цем, каолинитом, монтмориллонитом, минералами пропилитовой ассоциации.

На золото-серебряном месторождении Касуге в префектуре Касогима вторичные кварциты на глубине сменяются алунитами и пропилитами.

Можно было бы привести еще ряд примеров по месторождениям во вторичных кварцитах, подробно описанных в ряде работ Н. И. Наконника (1964, 1965) и других, но, на наш взгляд, и без этого очевидно, что наблюдаемое сходство колонок измененных пород не случайно и, вероятно, указывает на аналогичный механизм их образования. Гидротермально-измененные породы второго структурного яруса ($P_3 - N_1^2$) представлены пропилитами (см. рис. 2), самой глубинной зоной, вскрытой на современных месторождениях гидротерм (см. рис. 1). Большое сходство с метасоматической колонкой Срединного хребта Камчатки во втором ярусе обнаруживают среднетемпературные гидротермальные рудные месторождения более древнего возраста.

В третьем структурном ярусе ($K_1 - P_1$) Срединного хребта развиты ортоклазовые метасоматиты (см. рис. 2). Фрагменты этой ассоциации как указание на высокую температуру недр развиты во всех современных гидротермальных системах. Кварц-адуляровая ассоциация обнаружена в кальдере Узон, хотя глубина изучения здесь невелика. Очевидно, она будет обнаружена и в Долине Гейзеров (Камчатка), поскольку это не случайное явление, а закономерность.

Проведенное сопоставление колонок измененных пород современных, молодых и древних гидротермальных систем выявляет их значительное сходство. Следовательно, закономерности, отмеченные для молодых и древних месторождений, применимы и к современным. Эти закономерности следующие (по Власову и Василевскому, 1959): 1) происходит перемещение компонентов из центральных и глубинных зон в боковые, а также одновременное обогащение периферических зон рудными компонентами; 2) наблюдается выклинивание на глубину верхних зон и увеличение мощности зоны пропилитизации; 3) отмечается тенденция качественного и количественного изменения рудных веществ с глубиной. Указанные закономерности частично уже подтверждены исследованиями на современных месторождениях (Набоко, Главатских, 1971; Дуничев, 1971; и др.), но изучение их связано с большими трудностями, обусловленными недостаточной эродированностью. Тем не менее очевидно, что измененные породы области разгрузки современных гидротермальных систем в сопоставлении с измененными породами молодых и древних месторождений представляют собой результат развития процессов от близповерхностных до гипабиссальных условий. Как отмечает В. А. Жариков (1959), формация вторичных кварцитов отвечает субвулканическим условиям, а пропилитов — гипабиссальным,

Необходимо отметить, что горизонтальная зональность характерная для молодых и древних месторождений, в областях разгрузки современных гидротерм проявлена очень слабо. Вероятно, это следует объяснять молодостью, слабой эродированностью и незаконченностью гидротермального процесса. Требуется объяснения и порядок смены зон — на периферии выходит пропилитовая зона, самая глубинная и вероятно, самая высокотемпературная. Такую зональность можно объяснить последовательным наложением на высокотемпературную зону все более низкотемпературных. Этот механизм логичен и может быть связан с постепенным затуханием гидротермального процесса. Г. М. Власов (1971) объясняет образование такой зональности уменьшением глубины магматического очага и, как следствие этого, появление над пропилитами вторичных кварцитов.

Не вдаваясь в подробности проблемы происхождения гидротерм, отметим, что указанные закономерности смены метасоматических зон на глубину и к периферии должны наблюдаться и в современных гидротермальных системах. Площадное развитие зон, возможно, свя-

Структура теплового баланса гидротермальной системы

Глубинность	Минералогическая		Фазовое состояние растворов	Пути трансформации и расхода энергии
	зона	подзона*		
Приповерхностная	Окварцевания		Зона фазовых переходов Преимущественно конденсации пара	Рассредоточенное парение, вынос тепла водой, кондуктивный тепловой поток, прогрев пород и погружающихся вод, тепло конденсации пара и экзотермических реакций Вскипание и дегазация раствора, прогрев пород, экзотермические реакции
	Алунитизации			
	Аргиллизации	Каолини-товая Монтмориллонитовая		
Субвулканическая и гипабиссальная	Пропилитизации	Серичитовая	Преимущественно кипения	Прогрев пород, смешение теплоносителя с водами глубокой циркуляции, эндотермические химические реакции
		хлоритовая		
		цеолитовая		
		Цеолит-альбит-эпидот-карбонатная		
Корни гидротермальной системы (более 5 км)	Эпидот-альбитовая? актинолоит-эпидотовая?	Перегретый жидкоподобный флюид	Превращение глубинного вещества (?), генерация теплоносителя (?), эндотермические реакции	

* В названии подзоны указываются лишь ведущие минералы.

зано также с влиянием инфильтрационных вод атмосферного происхождения.

На основании описанных выше фактов можно создать идеализированную колонку измененных пород, в которой верхнее положение занимают приповерхностные зоны окварцевания, алунитизации и аргиллизации, а нижние — зона пропилитизации: характеризующая субвулканические и, возможно, гипабиссальные условия, где расположены корни современных гидротермальных систем (табл. 2). Такая колонка может быть использована для расчета теплового баланса гидротермальных систем. В табл. 2 указаны пути трансформации энергии, учет которых составляет структуру энергетического баланса гидротермальных систем. Расчет заключается в последовательном суммировании энергетического эффекта отдельных процессов, характеризующих ту или иную зону. В результате получается величина теплового потока, подводимая к корням гидротермальной системы.

В настоящее время невозможно точно составить энергетический баланс системы, поскольку многие пути трансформации глубинной энергии, указанные в таблице, изучены недостаточно полно. Так,

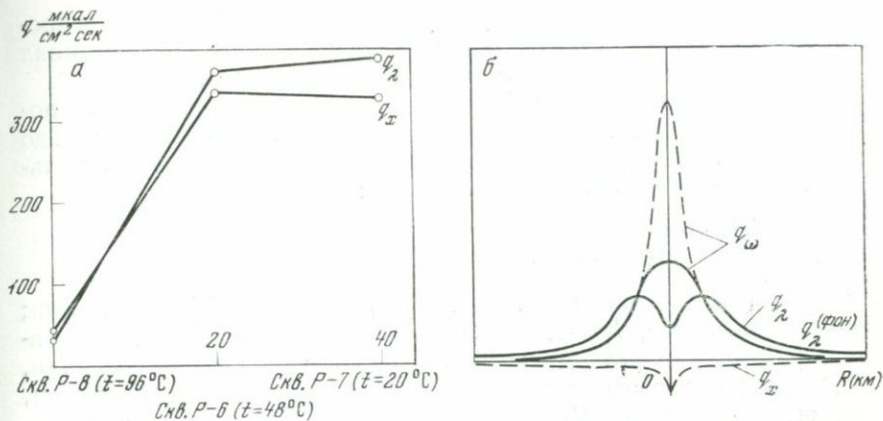


Рис. 3. Распределение составляющих теплового потока в современных гидротермальных системах

а — фактически полученные составляющие для Центральной термоаномалии кальдеры Узон (Камчатка); *б* — предполагаемые для гидротермальной системы в целом; q_λ — кондуктивный теплоток, q_ω — конвективный тепловой поток, q_x — теплоток, возникающий в результате геохимических процессов

нам неизвестны точно границы гидротермальных систем и распространение метасоматических зон на глубину и по площади. Недостаточны сведения о распространении по глубине кондуктивного и конвективного тепловых потоков. На рис. 3, *а* показаны фактические сведения о распределении кондуктивного и «хемогенного» потоков от центра к периферии Центральной термоаномалии кальдеры Узон. По аналогии с этими данными построены предполагаемые кривые распределения кондуктивного и конвективного потоков в пределах гидротермальных систем (см. рис. 3, *б*). Граница системы, вероятно, должна проводиться по фоновому кондуктивному потоку в том месте, где конвективный поток равен нулю.

Привлекает внимание сходство форм кривых распределения кондуктивного теплового потока в гидротермальных системах и на срединных океанических хребтах — минимум потока наблюдается в осевой части хребта (Смирнов, 1972) и в центре гидротермальной системы. Второй минимум, по данным Я. Б. Смирнова (1972), наблюдается на срединных океанических хребтах на расстоянии 100—300 км от их оси. Такой точки мы не можем точно указать для современных гидротермальных систем, но можно полагать, что она соответствует зоне разломов, ограничивающих систему. Для гидротермальных систем, локализованных в кольцевых структурах, судя по площадям наблюдаемых аномалий в последних (Зубин и др., 1971), это расстояние, по нашим расчетам, равно 10—30 км. Так, для Узон-Гейзерной аномалии, наблюдающейся на площади $45 \times 50 \text{ км}^2$, это расстояние должно быть около 27 км. Однако в настоящее время площади гидротермальных систем определяют по структурным и

геологическим данным, что нередко создает неоднозначность в проведении границ. Автор специально этот вопрос не рассматривал и площади систем приняты по литературным данным.

При оценке теплового эффекта гидротермального изменения пород за основу принята модель, приведенная в табл. 2, причем до пропилитовой зоны расчет производился с учетом реальной зональности. Применялась следующая формула:

$$q_x = \frac{\Delta H_p^0 d \cdot h \cdot n}{r} \text{ (кал/см}^2 \cdot \text{с)},$$

где q_x — «хемогенная» энергия, ΔH_p^0 — тепловой эффект реакции; d — объемный вес, h — мощность зоны (подзоны); n — интенсивность развития гидротермальных минералов; r — скорость реакции.

Расчеты произведены для гидротермальных систем Вайракея, Паужетки и вулкана Менделеева (табл. 3). Поскольку для Узон-Гейзерной системы нет достаточных данных для подобных расчетов, то предполагалось, что тепловой эффект минералообразования в ней аналогичен Паужетской и Вайракейской. Основанием для такого предположения послужило следующее: 1) одинаковый их возраст, 2) независимые расчеты для Паужетской гидротермальной системы и системы Вайракея показали близкие величины интенсивности поглощения глубинного тепла за счет процессов минералообразования (44,76 и 48,76 мккал/см²·с соответственно, табл. 3). Принимая это во внимание, для Узон-Гейзерной гидротермальной системы принята средняя величина, равная 46,76 мккал/см²·с.

Анализируя данные табл. 3, следует обратить внимание на интересное обстоятельство, а именно — интенсивность поглощения тепла за счет гидротермального изменения пород в системе вулкана Менделеева, имеющей возраст в 2,5 раза меньше, чем в трех остальных, примерно в 3 раза больше. Такая корреляция еще раз подтверждает правомочность нашего предположения, что одновозрастные системы должны характеризоваться примерно одинаковой интенсивностью поглощения тепла.

Приведенные выше данные по энергетическим характеристикам рассмотренных гидротермальных систем позволяют вплотную подойти к их тепловому балансу. Вынос тепла при скрытой разгрузке в ближайшие реки и озера принимался в среднем 20—25% от выноса на поверхность гидротермами и паром. Примерно такое соотношение определено В. М. Сугробовым для Паужетского термального поля.

Теплопотери при рассредоточенном парении рассчитаны исходя из минимальной величины, определенной нами для Узон-Гейзерной системы и вулкана Менделеева (100 мккал/см²·с), полагая, что парящие площадки занимают не более 10% общей площади системы.

Рассматривая структуру теплового потока (см. табл. 3), обнаруживаем еще большую корреляцию между общим теплом, подводимым к корням гидротермальных систем, и затратами его на гидротермальное изменение пород. Если в Паужетской, Узон-Гейзерной

Энергетический эффект гидротермального преобразования пород

Гидротермальная система и ее возраст (лет)	Минералогическая зона (подзона) и ее мощность, см	Принятая величина теплового эффекта, ккал/г	Интенсивность гидротермального изменения пород, %	Суммарный удельный тепловой эффект, мккал/см ³ ·с
Паужетская * (10 000)	Каолинитовая — 800	—88,3	70	—0,61
	Хлоритовая — 4000	1,6	30	0,016
	Неолитовая — 4000	374,7	30	3,85
	Кварц-адуляровая — 3700	—95,5	50	1,60
	Цеоцит-альбитовая — 16000	300,0	20	8,27
	Серицитовая — 4500	—46,6	50	—0,91
	Цеоцит-альбитовая — 200	300,0	20	1,04
	Пропилитовая — 460000	87,3	10	34,70
				44,76
Вайракей ** (10 000)	Монтмориллонитовая — 5300	502,5	50	11,50
	Цеоцитовая — 31.400	374,5	20	5,87
	Кварц-альбитовая — 10 000	—95,5	30	—2,30
	Кварц-адуляровая — 3300	—95,5	30	—0,24
	Серицит-хлоритовая — 23400	—46,5	40	—1,37
	Пропилитовая — 426600	87,3	10	33,00
				48,76
Вулкан Менделеева ** (4000)	Каолинитовая — 500	—88,3	70	—0,62
	Монтмориллонит-цеолитовая — 100	438,0	50	0,43
	Монтмориллонитовая — 10500	502,5	40	40,00
	Монтмориллонит-хлоритовая — 24500	151,0	40	11,80
	Хлоритовая — 5000	1,6	30	0,05
	Монтмориллонитовая — 8000	502,5	20	16,00
	Пропилитовая — 448000	87,3	10	71,50
				139,16

Примечание. * Плотность пород 2,7 г/см³; ** Плотность пород 2,5 г/см³. Тепловой эффект принимается по ведущему минералу, а в случае значительного развития минералов ассоциации вычисляется по их процентному соотношению.

и Вайракейской системах эти затраты в среднем равны около 10%, то в системе вулкана Менделеева — около 25%. Установленная корреляция, возможно, является закономерностью, поскольку отвечает требованиям законов термодинамики, в частности принципу Ле-Шателье. Действительно, так как теплообмен глубоких частей гидротермальных систем с поверхностью затруднен, то именно развитие эндотермических процессов является ответной реакцией на возникновение источника тепла. Представляется, что такие процессы должны быть развиты более полно на первых этапах существования системы и затухать с развитием конвективного тепло-

Соотношение некоторых энергетических характеристик современных гидротермальных систем

Современная гидротермальная система	Площадь, км ²	Возраст, лет	Тепловой эффект, 10 ⁸ ккал/с				Энергетический эффект изменения пород 10 ⁸ ккал/с	Интенсивность теплового питания корневых систем, мккал/см ² ·с
			кондуктивного теплотока	разгрузки пара и гидротерм	скрытой разгрузки	раскредоточного парения		
Паужетская	15	10000	5,90*	25,00*	8,00*	13,80	6,70	326,00
Вулкан Менделеева	6	4000	1,80	15,50 ^{2*}	3,10	0,60	8,35	478,91
Узон-Гейзерная	120	10000	31,50	134,00 ^{3*}	33,50	108,00	51,00	298,00
Вайракей ^{4*}	20	10000	2,80	69,70	3,00	27,00	9,75	688,00

* Рассчитано по данным В. М. Сугрובה (1965); В. И. Белоусова, В. М. Сугрובה (1971); ^{2*} Рассчитано по данным В. И. Белоусова (1967); ^{3*} Рассчитано по данным В. М. Дуничева (1971); ^{4*} Рассчитано по данным Dauson (1904); Fisher (1964); Robertson, Dauson (1964).

обмена. Этот тезис подтверждается и расчетами. В Вайракейской системе самый большой конвективный вынос тепла (~ 500 мккал/см²·с), поглощение же тепла при гидротермальном преобразовании пород составляет около 7% от величины, подводимой к корням системы, т. е. меньше, чем в других ($\sim 11\%$ — Паужетка, $\sim 14\%$ — Узон-Гейзеры).

Таким образом, произведенная оценка роли гидротермального преобразования пород позволяет наметить тенденции развития систем и, по всей видимости, одну из причин их затухания.

С другой стороны, из табл. 4 следует, что средняя интенсивность питания корней гидротермальных систем равна около 460 мккал/см²·с и более близка к этой величине оценка, произведенная для молодой системы (вулкан Менделеева). Возможно, что близкие величины теплового питания гидротермальных систем свидетельствуют об одинаковом источнике энергии. Природа этой энергии — одна из ключевых проблем современной геотермии. Если этим источником является тепло кристаллизации магмы, то сделанная нами оценка позволяет говорить лишь о том, что кристаллизация магмы под системой вулкана Менделеева идет в 2—3 раза быстрее, чем под другими рассмотренными системами. Если это эндогенный пар, то тоже можно сказать о его теплосодержании или скорости поступления.

Возможен ли пересмотр сделанной оценки? При рассмотрении структуры энергетического баланса мы указали на трудности, возникающие при его составлении вследствие отсутствия или ненадежности термодинамических данных, первичных концентраций и форм переноса элементов, первичных соотношений вода-газ и др. Не-

сомненно, что дальнейшее уточнение энергетического баланса гидротермальных систем должно идти по пути учета всех, указанных нами ранее, процессов. Однако, вероятно, и в этом случае значительного изменения сделанной нами оценки не произойдет, по крайней мере, порядок цифр не изменится.

Возможность пересмотра сделанной оценки автор видит в том, что расчет дан в предположении возникновения существующей зональности за один акт, т. е. дана минимальная оценка теплового эффекта. Такое предположение вынужденное, поскольку мы не знаем абсолютного возраста каждой ассоциации, возраст же системы определен геологическими методами. Тем не менее важным остается то, что изменение пород не может быть причиной возникновения гидротермальной системы, а является следствием. Внесенная же поправка только уменьшит или увеличит величину интенсивности теплового питания ее корней.

Исходя из данных табл. 4, средняя плотность теплового потока, подводимого к корням современных гидротермальных систем, может быть принята $460 \text{ мккал/см}^2 \cdot \text{с}$. Около 10% выносится на поверхность кондуктивно. Примерно столько же поглощается при метаморфизме пород, остальная же часть выносится конвективно.

Таким образом, конвективный вынос тепла на поверхность в современных гидротермальных системах является доминирующим механизмом. Рассмотренные геохимические процессы не только не могут быть источником тепла, выносимого вулканическими водами, но и сами требуют определенных затрат его для своего прохождения.

Считая приведенную выше оценку величины затрат энергии на гидротермальное изменение пород справедливой и для других систем, поглощение тепла при таких процессах в пределах Курило-Камчатского региона будет составлять величину порядка $9,5 \cdot 10^7 \text{ кал} \cdot \text{с}$, что сопоставимо с известной оценкой потребления энергии при региональном метаморфизме.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании термодинамического анализа гидротермального преобразования пород в очагах разгрузки современных гидротермальных систем выявлен экзотермический характер указанных процессов в приповерхностной части разреза (зона окварцевания, зона алунизации, зона аргиллизации) и эндотермический — в более глубоких горизонтах (в зоне пропилизации).

2. Сопоставление изученных автором и известных из литературы оценок выноса тепла в различных формах и расчеты теплового эффекта преобразования пород позволили оценить тепловой баланс современных гидротермальных систем. Интенсивность глубинного теплового питания исследованных систем близка к $460 \text{ мккал/см}^2 \cdot \text{с}$, примерно 80% этой величины выносится на поверхность конвектив-

ным путем, 10% — кондуктивным и около 10% поглощается в разрезах гидротермальных систем вследствие рассмотренных геохимических процессов. В молодых системах поглощение тепла более интенсивно (в 2—3 раза) и коррелируется с их возрастом.

3. Не рассматривая природы источника тепла в гидротермальных системах очевидно, что причины затухания их деятельности обусловлены конвективным выносом тепла на поверхность и поглощением его в процессе изменения пород, затраты на которые сопоставимы с затратами на региональный метаморфизм.

4. В процессе развития современных систем и конвективных факторов выноса тепла на поверхность поглощение глубинной энергии вследствие гидротермального преобразования пород уменьшается и, вероятно, сводится к нулю, свидетельствуя о прекращении гидротермального процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Белоусов В. И., Сугробов В. М. Геологические аспекты связи Паужетских гидротерм и термальных полей Камбального хребта на юге Камчатки.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Недра», 1971.
- Василевский М. М. Пропилитизация и оруденение. Автореф. докт. дис. Л., 1968.
- Василевский М. М., Ротман В. К. Мезокайнозойские вулканогенно-рудные формации Охотско-Ниппонской геосинклинальной области.— В кн.: Рудоносность вулканогенных формаций. М., «Недра», 1965.
- Власов Г. М. Вулканические отложения серы и некоторые вопросы рудообразования.— «Труды Лабор. вулканол.», 1959, вып. 14.
- Власов Г. М. О двух типах гидротермальной аргиллизации.— «Геол. рудн. месторожд.», 1965₁, № 5.
- Власов Г. М. Условия образования серебряных месторождений пропилитовой формации и их отношение к интрузивным и эффузивным породам. В кн.: Рудоносность вулканогенных формаций. М., «Недра», 1965.
- Власов Г. М. Геологические аспекты проблемы геотермии.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Власов Г. М., Василевский М. М. Генезис и взаимоотношение вторичных кварцитов и пропилитов Срединного Камчатского хребта.— В кн.: Проблемы вулканизма. Ереван, 1959.
- Дуничев В. М. Описание маршрутов о. Кунашир.— В кн.: Особенности геологии и металлогении Курильской островной дуги. Владивосток, 1971.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара.— «Труды ИГЕМ АН СССР», 1959, вып. 14.
- Зверев В. П., Поляк Б. Г. Роль геологических процессов в энергетике земной коры. Тепловой режим недр СССР.— «Труды ГИН АН СССР», 1970, вып. 218.
- Зверев В. П. О роли постмагматических процессов в тепловом режиме вулканических областей.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Зверев В. П. Об энергетическом эффекте геохимических процессов.— В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов. М., «Наука», 1972.
- Зубин М. И., Мелекесцев И. В., Таракановский А. А., Эрлих Э. Н. Четвертичные кальдеры Камчатки.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Ивао Ш. Геохимическое изучение кремнистых и алунитовых пород месторождений района Угусу.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968.
- Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир», 1966.

- Кларк С. ма. Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1969.
- Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.
- Коржинский Д. С. Теория процессов минералообразования. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Мейер Ч., Хемли Д. Околорудные изменения вмещающих пород.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная ртутно-сурьмяно-мышьяковая сульфидная минерализация на Узоне.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971.
- Наковник Н. И. Вторичные кварциты и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. М., «Недра», 1964.
- Наковник Н. И. Вулканогенно-метасоматическая формация вторичных кварцитов СССР и полезные ископаемые, связанные с ней.— В кн.: Рудоносность вулканогенных формаций. М., «Недра», 1965.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. А. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Поляк Б. Г. Геотермические особенности области современного вулканизма. М., «Наука», 1966.
- Смирнов Я. Б. Земной тепловой поток и проблемы энергетики геосинклиналей.— В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов. М., «Наука», 1972.
- Сугробов В. М. Химический состав термальных вод, вскрываемых скважинами.— В кн.: Паужетские термальные воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.
- 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 месторождений. М., «Мир», 1970.
- Dauson G. B. The nature and assessment of heat flow Hydrothermal areas.— «N. Z. J. Geol., Geophys.», 1964, N 2.
- Fisher R. G., Dauson G. B. Diurnal and seasonal ground temperature variations at Waikakey.— «N. Z. J. Geol., Geophys.», 1964, N 7.
- Fisher R. G. Geothermal heat flow at Wairakey during 1958.— «N. Z. J. Geol., Geophys.», 1964, N 7.
- Harvey R. D., Vitaliano G. I. Wall rock alteration in the Goldfield district.— Nevada.— «J. Geol.», 1964, N 7.
- Robertson E. I., Dauson G. B. Geothermal heat flow through the soil at Wairakey.— «N. Z. J. Geol., Geophys.», 1964, N 7.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ

ВАЙРАКИТ И ЕГО ПАРАГЕНЕЗИС В ПРОПИЛИТОВОЙ ЗОНЕ ПАУЖЕТСКИХ ГИДРОТЕРМ НА КАМЧАТКЕ

Парогидротермы, насыщающие водовмещающие комплексы туфогенных пород в процессе разгрузки, интенсивно изменяют эти породы. Как уже указывалось, основные закономерности гидротермального метаморфизма туфогенных пород Паужетки освещены в работах С. И. Набоко (1963), В. И. Белоусова (1963), Г. А. Кар-

пова (1970). С. И. Набоко детально охарактеризована вертикальная зональность гидротермального изменения туфогенных пород Паужетки и выделены следующие основные зоны: 1) аргиллизации (от поверхности до 30 м); 2) цеолитизации (от 30 до 250 м); 3) пропилитизации (от 250 до 800 м).

Вайрацит на этом месторождении отмечается как в цеолитизированных, так в пропилитизированных породах, но хорошо образованные кристаллы наблюдались автором лишь в верхней зоне пропилитов.

Верхняя зона пропилитизированных вулканокластов вскрыта многочисленными скважинами и детально изучена. Пропилитизации подверглись породы в интервале 560—260 м, представленные туфобрекчиями андезито-базальтов, спекшимися плотными витрокристаллокластическими туфами дацита и пористыми агломератовыми туфами андезито-дацита с обильными обломками андезито-базальтов.

Химический состав воды и конденсата пара из толщи андезито-базальтовых туфобрекчий (интервал глубин 300—400 м) приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав воды и конденсата пара (скв. Р-1, интервал 300—400 м, данные С. И. Набоко)

Компонент	Вола			Конденсат пара		
	г/л	мг-экв	экв %	г	мг-экв	экв %
Катионы						
NH ₄	0,0007	0,04	0,08	0,0030	0,20	11,17
Na ⁺ +K ⁺	0,9398	40,86	86,14	0,0200	0,87	77,52
Ca ²⁺	0,1192	5,96	12,56	0,0012	0,06	5,31
Mg ²⁺	0,0070	0,58	1,22	—	—	—
Сумма	1,0667	47,44	100,00	0,0242	1,13	100,00
Анионы						
Cl ⁻	1,4700	41,46	87,40	0,0158	0,44	38,94
SO ₄ ²⁻	0,1642	3,42	7,21	0,0048	0,10	8,85
HSO ₃ ⁻	0,0121	0,20	0,42	0,0237	0,39	34,51
CO ₃ ²⁻	0,0708	3,86	4,97	0,0060	0,20	17,70
Сумма	1,7171	47,44	100,00	0,0503	1,13	100,00
H ₂ SiO ₃	0,1703	—	—	0,0015	—	—
pH	8,4	—	—	8,2	—	—
Общая минерализация	3,0766	—	—	0,0760	—	—

Вулканокласты в пределах пропилитовой зоны в значительной мере хлоритизированы и в меньшей — карбонатизированы. В порах и трещинках пород широко развиты деллесит и селадонит; в значительных количествах встречаются кварц, халцедон, кальцит, гейландит, морденит и другие цеолиты.

В гидротермально-измененных породах верхней части пропилитовой зоны отмечается значительное количество довольно крупных полостей, выполненных кальцитом, томсонитом, ломонитом и вайрацитом.

Полости, выполненные вайрацитом, на Паужетском месторождении наблюдались автором неоднократно в самых верхних горизонтах пропилитовой зоны. Большинство обнаруженных образцов вайракита не выходили за пределы очень узкого интервала глубин, ограниченного горизонтами 250 и 280 м. Однако из этого не следует делать каких-либо категорических выводов, поскольку вайрацит, несомненно, может быть найден и в более глубоких горизонтах пропилитовой зоны. В гидротермально-измененных породах цеолитовой зоны он, хотя и в незначительных количествах, но отмечался неоднократно.

Наиболее крупные кристаллы вайракита были найдены в одном из образцов керна скв. 17 с горизонта 256 м, представленного хлоритизированными агломератовыми туфами андезито-дацита. В указанном образце наблюдалась довольно крупная, неправильной формы полость, состоящая из трех сообщающихся камер, выполненных хлоритом, ангидритом, кальцитом, ломонитом и вайрацитом.

В первой, и самой большой, камере размером $4,5 \times 3 \times 2,5$ см вайрацит ассоциирует с крупными кристаллами кальцита, ангидрита и ломонита. Последовательность выделения минералов в камере следующая. На стенки полости нарастает тонкокристаллический шестоватый кварц, образующий корочку толщиной в 0,5—0,7 мм, который перекрывается тонкой (0,2—0,3 мм) оторочкой темно-зеленого хлорита ($N = 1,611 \pm 0,002$, плеохроирует от зеленого по N_g до светло-зеленого по N_p). На хлорит под различными углами к стенке полости нарастают крупные (до 1,5 см) толстотаблитчатые кристаллы ангидрита. На хлорите располагаются также и кристаллы ломонита, которые выделяются несколько позже ангидрита — в ряде случаев отчетливо наблюдается нарастание ломонита на ангидрит в прикорневых участках кристаллов последнего. На ангидрит и ломонит нарастают кристаллы кальцита и вайракита. Образование вайракита начинается значительно позже кальцита, но при нарастании кристаллов вайракита на кальцит кристаллы последнего еще некоторое время продолжали свой рост, о чем свидетельствует наличие индукционных граней у кальцита и вайракита (табл. XXIII, 1).

Вторая, средняя по размерам ($2,5 \times 2 \times 1,5$), камера, также выстланная по стенкам кварц-хлоритовой корочкой, выполнена практически одним вайрацитом, представленным идеально образо-

Химический состав паужетского вайракита

Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества	Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества
SiO ₂	53,53	0,891	Na ₂ O	1,03	0,032
Al ₂ O ₃	25,09	0,246	K ₂ O	Не обн.	—
Fe ₂ O ₃	0,79	0,010	H ₂ O [±]	7,52	0,394
MgO	0,54	0,012			
CaO	11,56	0,207			
			Сумма	100,06	—

Таблица 3

Пересчет химического анализа паужетского вайракита

Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества	Атомные количества кислорода	Атомные количества катионов	Число атомов катионов
SiO ₂	54,18	902	1804	902	31
Al ₂ O ₃	25,40	249	747	498	17,1
MgO	0,55	015	15	—	0,51
CaO	11,70	209	209	209	7,18
Na ₂ O	1,04	016	16	32	1,13
H ₂ O	7,13	384	384	768	13,20
Сумма	100,00	—	2791	—	—

Общий делитель $2791 : 96 = 29,07$.

Формулы $Na_{1,13} Ca_{7,18} Al_{17,1} Si_{31} O_{96} \cdot 13,2 H_2O$ — паужетский вайрацит.

$Na_{1,32} Ca_{7,25} Al_{15,62} Si_{22,33} O_{96} \cdot 14H_2O$ — новозеландский вайрацит¹.

¹ Рассчитан анализ вайракита из Вайраки (Новая Зеландия), заимствованный у Стейнера (Stelner 1955).

ванными кристаллами. Только на одной из стенок камеры наблюдались три небольших кристалла ломонтита.

Третья небольшая ($2,5 \times 1,5 \times 0,8$ см) щелевидная камера была выполнена вайрацитом и кальцитом. Любопытным оказалось распределение этих двух минералов в камере. Поскольку последняя щелевидна, то основная площадь ее внутренней поверхности составляется двумя противоположащими стенками. При этом одна из них покрыта друзовой корочкой вайракита, а другая — соответствующей корочкой ромбоэдрических кристаллов кальцита. Кальцит и вайрацит слабо ожелезнены, по-видимому, за счет окисления пирита, образующего сеть тончайших прожилков в хлоритизированном андезито-базальте вблизи этой камеры.

Химический состав вайракита из Вайраки, Новая Зеландия (по А. Стейнеру)

Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества	Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества
SiO ₂	55,9	0,932	Cs ₂ O	0,017	—
Al ₂ O ₃	23,0	0,225	Rb ₂ O	0,0003	—
CaO	11,7	0,209	H ₂ O+	8,35	0,472
SrO	0,05	0,0005	H ₂ O-	0,15	—
Na ₂ O	1,06	0,017			
K ₂ O	0,16	0,002			
			С у м м а	100,39	—

Таблица 5

Пересчет химического анализа вайракита из Вайраки (Новая Зеландия)

Компонент	Содержание, %	Молекулярные количества	Атомные количества кислорода	Атомные количества катионов	Число атомов катионов
SiO ₂	55,90	932	1864	932	32,33
Al ₂ O ₃	23,00	225	675	450	15,62
CaO	11,70	209	209	209	7,25
Na ₂ O	1,06	017	17	34	—
K ₂ O	0,16	002	2	4	1,32
H ₂ O+	8,35	472	472	944	16,37
С у м м а	100,17	—	2767	—	—

Общий делитель 2767 : 96 = 28,82.

Формула (Na, K)_{1,82} Ca_{7,25} Al_{15,62} Si_{22,33} O₉₆ · 16,37 H₂O.

Вайрацит, как правило, образует друзовые корки на стенках полостей (табл. XXIV, 1). Кристаллы его размером от 0,2 до 0,6 см полупрозрачны и водянопрозрачны. Представлены двумя типами: тетрагонтриоктаэдрами (211) и комбинацией тетрагонтриоктаэдра с кубом при преобладающем развитии тетрагонтриоктаэдра. Тесно ассоциируя с ломонитом, кальцитом и ангидритом, он является самым поздним минералом данной ассоциации. Взаимоотношения вайракита с указанными минералами иллюстрируются (см. табл. XXIII, 1 и 2).

Под микроскопом вайрацит изотропен и не обнаруживает даже признаков двойникового, что отличает его от новозеландского вайракита, для которого Стейнер (Steiner, 1955) отмечает отчетливую анизотропию и сложное двойникование. Показатель преломления описываемого вайракита $1,498 \pm 0,002$; удельный вес, определенный пикнометрически, равен 2,28.

Межплоскостные расстояния вайракита

Паужетка		Новая Зеландия		Паужетка		Новая Зеландия	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
6,78	4	6,85	40	—	—	1,732	5
6,05	4	—	—	1,720	9	1,722	40
5,57	10	5,57	80	—	—	1,708	5
4,73	5	4,84	40	—	—	1,696	2
4,43	1	—	—	1,677	3	1,680	5
4,00	1	—	—	—	—	1,660	10
3,74	5	—	—	1,607	2	1,612	5
3,62	5	3,64	30	—	—	1,595	20
—	—	3,42	60	1,574	4	1,586	10
3,39	10	3,39	100	1,480	3	1,487	10
3,20	4	3,21	5	1,451	3	1,465	5
3,02	3	3,04—3,06	10	—	—	1,437	—
2,88	10	2,909	50	1,423	3	—	—
—	—	2,897	30	1,402	8	1,407	20
—	—	2,783	10	1,367	1	—	—
2,74	4	2,770	10	1,349	5	1,354	10
2,65	5	2,68	40	1,337	5	1,343	10
—	—	2,67	10	1,301	4	—	—
—	—	2,50	5	1,279	4	—	—
2,475	5	2,489	40	1,268	4	—	—
2,40	4	2,418	30	1,257	1	—	—
2,33	2	2,35	5	1,227	1	—	—
2,26	1	2,26	10	1,211	8	1,215	20
2,20	5	2,215	50	1,173	1	—	—
—	—	2,17	5	1,166	2	—	—
2,13	—	2,147	10	1,159	1	—	—
—	—	2,115	10	1,153	1	—	—
2,07	2	2,095	5	1,140	1	—	—
2,03	3	1,995	20	1,128	1	—	—
1,988	1	—	—	1,111	4	—	—
—	—	1,93	5	1,103	2	—	—
—	—	1,886	30	1,084	1	—	—
1,877	6	1,895	—	1,075	2	—	—
—	—	1,867	10	1,067	2	—	—
—	—	1,857	30	1,058	2	—	—
1,885	5	1,844	10	1,050	2	—	—
—	—	1,822	5	1,032	1	—	—
				1,018	1	—	—
				1,014	4	—	—

Химический анализ паужетского вайракита (табл. 2), выполненный в химической лаборатории Института вулканологии СО АН СССР аналитиком И. М. Бендер, показал, что по своему составу он близок к новозеландскому (см. табл. 4 и 5).

В табл. 3 приводится расчет данных химического анализа, пересчитанных на 100%, после вычета содержания Fe_2O_3 , обусловленного механической примесью.

Химический состав ангидрита (крупные кристаллы в ассоциации с вайрацитом)

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
SiO ₂	0,10	MnO	Не обн.	H ₂ O-	0,00
TiO ₂	Не обн.	MgO	0,25	H ₂ O+	0,39
Al ₂ O ₃	0,28	CaO	40,95	SO ₃	57,67
Fe ₂ O ₃	0,32	Na ₂ O	0,11		
FeO	Не обн.	K ₂ O	Не обн.		
				Сумма	100,07

Значения межплоскостных расстояний паужетского и новозеландского вайрацитов приведены в табл. 6.

Ломонтит, ассоциирующий с вайрацитом является одним из ранних минералов, кристаллизуясь после ангидрита. Он представлен обычно короткопризматическими клиновидными кристаллами снежно-белого цвета. Характерен специфический близкий к перламутровому блеск. Грани кристаллов покрыты грубой штриховкой. Спектральным анализом в ломонтите отмечается 1% магния.

Ангидрит, как уже отмечалось, в виде крупных таблитчатых кристаллов желтовато-серого цвета нарастает на хлорит-кварцевую корочку, выстилающую полость. Полупрозрачный до прозрачного; хорошо проявлена спайность в трех направлениях по (001), (010) и (100). Удельный вес, определенный пикнометрически, равен 2,948. Кристаллы представлены комбинацией форм: (010), (100), (001) и {011}. Преобладающей формой является (010), слабее развиты (100) и (001); (011) — в подчиненном развитии.

Показатели преломления, измеренные в иммерсионных жидкостях, следующие: $Ng = 1,614$; $Nm = 1,578$; $Np = 1,569$; $Ng - Np = 0,045$.

В табл. 7 приведен химический анализ ангидрита, выполненный в химической лаборатории Института вулканологии СО АН СССР аналитиком И. М. Бендер.

Кальцит, тесно ассоциирующий с вайрацитом, представлен желтовато-белыми непрозрачными кристаллами. Размеры их колеблются от 0,2 до 1,5 см. Представлены они ромбоэдрами (1011), изредка вершины ромбоэдров притуплены слабо развитым пинакоидом. Грани ромбоэдров покрыты грубой штриховкой; на их поверхности изредка наблюдаются мелкие (0,5—1,5 мм) хорошо образованные кристаллы вайракита.

Спектральным полуколичественным анализом в описываемом кальците помимо кальция отмечаются следующие элементы: Mg — 1%; Fe — 0, *n*; Sr — 0,0 *n*⁻; Ba — 0,00 *n*; Be — 0,000 *n*⁺ %.

Таким образом, в верхней части пропилитовой зоны Паужетского месторождения широко развит вайрацит, образующийся из растворов, рН среды которых варьирует в пределах 8,20—8,40, и тесно ассоциирующий с ломонтитом, кальцитом и ангидритом.

ЛИТЕРАТУРА

- Белоусов В. И.* Вторичное минералообразование на Паужетском месторождении термальных вод.— В кн.: «Геологические и геофизические исследования в вулканических областях». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Карпов Г. А.* Экспериментальное минералообразование в геотермальных скважинах.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1970.
- Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Набоко С. И., Карпов Г. А., Розникова А. П.* Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование.— В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.
- Лебедев Л. М.* Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М., «Наука», 1965.
- Steiner A.* Wairakite the calcium analogue of analcime a new zeolite mineral.— «Mineral. Mag.», 1955, N 30.

МИНЕРАЛОГИЯ СОВРЕМЕННЫХ И МОЛОДЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ В РАЙОНАХ АКТИВНОДЕЙСТВУЮЩИХ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ И ВУЛКАНИЗМА

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, Л. П. ШУРМАНОВ

РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ОКСИХЛОРИДОВ СВИНЦА И МЕДИ НА ЧЕЛЕКЕНЕ

Металлоносные рассолы Челекена в процессе технической разгрузки выносят в настоящее время значительные количества свинца, цинка, меди, кадмия и других элементов (Лебедев, Никитина, 1968). В различных производственных сооружениях (скважины, трубопроводы и пр.) отмечаются большие (измеряемые тоннами) количества рудных минералов (Лебедев, 1967; 1972; 1975).

Специфической особенностью Челекенской антиклинальной структуры является развитие в ее пределах огромного количества дизъюнктивных нарушений. Глубина заложения их различна — от десятков метров до 3 км, в силу чего они дренировали и обуславливали разгрузку вод различных водоносных горизонтов. С древней разгрузкой металлоносных рассолов связано формирование рудопроявлений оксихлоридов меди, свинца и серебра, строго приуроченных к древним русловым отложениям.

Первые находки атакамита ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) на Челекене были сделаны В. В. Вебером и К. К. Калицким (1911). Ими была отмечена приуроченность атакамита к ожелезненным подошвам некоторых песчаных пластов красноцветной толщи. Детально на выяснении условий его нахождения и распространения эти авторы не останавливались. Рудопроявления атакамита, обнаруженные нами во многих десятках мест Челекенской структуры, сгруппированы на возвышенности Чокрак и сопредельных районах.

Они наблюдаются среди различных форм современного рельефа; в руслах ручьев и на водоразделах, в крутых береговых обрывах и на пологих склонах, в верхних и нижних их частях.

На северо-западном склоне Чокрака атакамитовые проявления встречены нами всего на двух площадях, далеко отстоящих одна от другой. Незначительное количество наблюдаемых рудопроявлений объясняется слабой изученностью этого района, спецификой которого является широкое развитие верхнечетвертичных отложений.

Первый участок, расположенный в западной части возвышенности, характеризуется незначительным количеством проявлений атакамита, сгруппированных на одном удалении (2 км) от главного водораздельного хребта.

Одно проявление находится в верхней части гряды, разделяющей два больших для данного района ручья. В коренном залегании в песчаных косослоистых отложениях рассеяно небольшое количество уплощенных и сильно вытянутых атакамитовых конкреций. Эти отложения наложены на песчаный горизонт хвалынского яруса (Q_3^{hv}). В сечении конкреции имеют уплощенную ($5 \times 1,5$ см), реже изометричную форму. Цвет этих конкреций с поверхности серый, в изломе — зеленый, с зонками коричневого цвета. Строение их сложное: внутренняя зона представляет собой псевдоморфозу кальцита, атакамита и гидроокислов железа по древесным с сохранением характерного волокнистого строения остатком. Внешняя зона, сложенная плотным карбонатным песчаником, является псевдоморфозой облекания.

Другое атакамитовое проявление относящееся к этому же участку, находится в 400 м к северо-западу от предыдущего. Их разделяет одна крупная долина и водораздел. Это коренное рудопроявление расположено в нижней части склона на высоте 3 м. Геологические условия практически те же: контакт отложений красноцветной толщи и хвалынского яруса. Косослоистые пески, вмещающие атакамитовые конкреции, расположены на один метр выше контакта, в песчаных отложениях хвалынского яруса.

Второй участок расположен в 2,8 км к востоку от первого, в средней части возвышенности. Здесь имеется одно атакамитовое рудопроявление, которое находится на вершине местного водораздела, в 200 м от главного водораздела Чокрака. Это проявление представлено очень бедной высыпкой обломков атакамитовых конкреций длиной 30—40 см уплощенной формы ($4 \times 1,5$ см).

Юго-восточный склон возвышенности Чокрак более исследован, чем северо-западный и атакамитовых проявлений здесь обнаружено больше и занимают они значительные площади. Выделяются следующие участки: 1) восточная часть Чокрака, урочище Хараз; 2) средняя часть Чокрака, урочище Атакамитовое; 3) западная часть Чокрака, урочище Гогорен; 4) сопредельный с Чокраком участок, который расположен в районе двух урочищ; на западной окраине урочища Гогорен и в южной части урочища Куту-бурун.

Первый участок расположен в западной половине урочища Хараз. Атакамитовые рудопроявления наблюдаются в долине одного ручья и на ограничивающих ее грядах (рис. 1). Самая северная (в 300 м от главного водораздела Чокрака) точка атакамитового проявления находится в верхней части межрусловой гряды на самом водоразделе. Она представлена высыпкой мелких ($15 \times 2 \times 1$ см) простых по строению конкреций, являющихся псевдоморфозами замещения древесины атакамитом, гидроокислами железа и гипсом. Другое атакамитовое рудопроявление обнаружено на этом же водоразделе

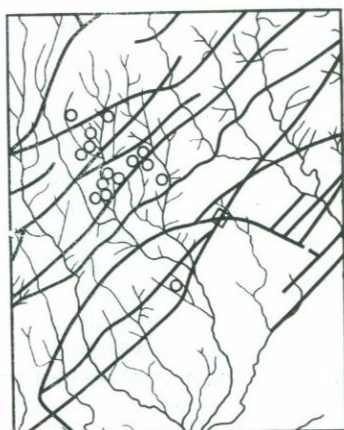
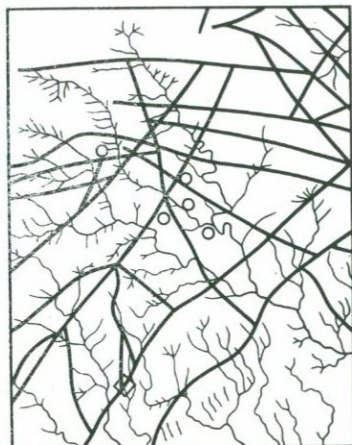


Рис. 1. Схема распространения атакамитовой минерализации в урочище Хараз и сопредельной площади

1 — сбросы (по В. В. Веберу и К. К. Калицкому); 2 — точки наблюдений атакамитовой минерализации; 3 — точки наблюдений минерализации сбросов

Рис. 2. Схема распространения атакамитовой минерализации в урочище Атакамитовое

1 — сбросы (по В. В. Веберу и К. К. Калицкому); 2 — точки наблюдений атакамитовой минерализации; 3 — точки наблюдений минерализации сбросов

в 280 м к юго-востоку. Там можно наблюдать в коренном залегании в косослоистых серых песках атакамитовые конкреции. Они разного размера; наиболее крупные достигают в длину несколько десятков сантиметров. Минеральное вещество внутренних и внешних зон аналогично и представлено атакамитом, гипсом и гидроокислами железа. В тесном соседстве с песчано-атакамитовыми конкрециями, в тех же вмещающих породах встречаются конкреции-псевдоморфозы белого тонкозернистого кальцита по древесине. По строению конкреции отвечают псевдоморфозам замещения; хорошо просматривается nasledующая волокнисто-тканевая растительная текстура. Следующая точка атакамитовых рудопроявлений располагается в 200 м к юго-востоку также на этой гряде, но не на водораздельной части, а на крутом склоне ближе к его подошве. Высыпка атакамитовых конкреций локализована в узком интервале длиной 5 м. В самом склоне над горизонтом коричневых глин они обнаруживаются в коренном залегании в косослоистых серых песках. Конкреции невелики (3 × 1 см, в длину — несколько десятков сантиметров). По форме, строению и минеральному составу они аналогичны описанным выше.

На другом Северо-Восточном водоразделе, на самой вершине высокого холма обнаружено еще одно атакамитовое проявление

этого участка, но не в коренном залегании, а в виде очень скудной высыпки мелких обломков конкреций. По высоте оно отвечает первой точке, от которой отстоит на 250 м к юго-востоку.

И, наконец, ряд незначительных высыпок одиночных крупных атакмитовых конкреций находится на этом же (северо-восточном) берегу ручья. Они расположены приблизительно на одном уровне, на высоте 4 м над тальвегом и в 50—60 м от предыдущей точки.

Второй участок находится в 1,6 км к западу от первого. Он является наиболее значительным по количеству проявлений атакмита и по площади, занимаемой ими. За ним закрепилось наименование урочище Атакмитовое. Здесь насчитывается более десятка рудопроявлений атакмита. Все вместе они образуют зону, ориентированную вдоль по склону Чокрака (рис. 2). Самая северная точка атакмитового проявления этого участка лежит в 450 м к югу от высшей точки Челекена, находящейся на главном водоразделе Чокрака. Самая южная расположена практически у его подошвы. Протяженность этого шлейфа около 700 м, ширина — 200 м. Все проявления атакмита геоморфологически приурочены к верхам междурядных гряд или к средним частям их склонов. В тех редких случаях, когда они расположены близко к тальвегу (0,5—1,5 м), эти проявления находятся в верховьях ручья или его притоков. Единственный случай подобного рудопроявления наблюдался в крайней западной точке северной группы проявлений атакмита. Высыпка конкреций очень скудна: несколько незначительных по длине обломков (8—12 см) мелких конкреций.

Все остальные проявления этой группы приурочены к средним и верхним частям склонов. Они представлены коренными проявлениями атакмитовых конкреций в косослоистых песчаных сериях и в виде высыпок конкреций на склонах как результат избирательной денудации. В них отмечаются как мелкие, так и крупные конкреции. Средний размер в сечении — 6×2 см, наиболее крупных — до 12×6 см. В длину достигают 75 см, редко более. Средняя группа атакмитовых рудопроявлений разделяется на два участка — западный и восточный. Проявления, расположенные в западной ее части, находятся приблизительно на одном уровне — в 4—6 м над тальвегом ручья, в средней части склонов. В противоположность им восточные проявления находятся в верхних частях склонов или на самих водоразделах, на 6—8 м выше западных. Характер проявлений их различный. В восточных проявлениях среди атакмитовых конкреций очень высок процент встречаемости конкреций лишенных атакмита. Иногда встречаются точки, в которых атакмит совершенно не представлен. В западной части группы встречаются безатакмитовые конкреции, но не столь часто. Конкреции характеризуются большими размерами как в сечении ($4 \times 1,5$ см), так и в длину (50 см и более). Иногда они имеют характерное сучковатое строение с ветвлениями. Минеральный состав: атакмит, гипс и гидроокислы железа.

Третий участок атакмитовых проявлений расположен в крайней

западной части Чокрака, в 1,3 км от предыдущего, на северной площади урочища Гогорен. Конкреции с атакамитом наблюдаются в нескольких точках, сосредоточенных в узкой зоне, вытянутой на 300 м с северо-востока на юго-запад. Эта зона пересекает несколько ручьев и междурусловых гряд. Следует отметить, что конкреции, содержащие атакамит, как правило, встречаются совместно с конкрециями, лишенными его. В количественном отношении последние доминируют; встречаются они чаще и площадное распространение их гораздо шире. Проявления конкреций с атакамитом и без него пространственно сопряжены и приурочены к аллювиальным отложениям, обнажающимся на водоразделах и склонах долин в восьмиметровом вертикальном интервале.

Сопредельный с Чокраком участок расположен в 0,8 км к западу от третьего участка. Он тянется по склону с севера на юг на 1200 м (рис. 3). Самая северная точка (8) расположена в 100 м южнее от линии главного водораздела и приходится непосредственно на русло притока ручья в его верховье. Конкреции встречаются на левом и правом берегах приблизительно в 1 м от тальвега. В точке (7), расположенной в 450 м к юго-юго-востоку от (8) оксихлоридное рудопроявление наблюдается в крутом берегу одного из притоков. Оно представлено малообильной высыпкой конкреций и коренным залеганием их в песках. Другое проявление (6) отстоит от предшествующего на 360 м к юго-юго-западу. Приурочено оно к современному водоразделу; превышение над руслом — 8 м. Мелкие и крупные конкреции атакамитовые в высыпках и коренном залегании в песках наблюдаются на протяжении нескольких метров по обе стороны крупного сброса. В 220 м к юго-западу располагается следующая точка (5). Здесь отмечаются конкреции атакамитовые среднего размера в виде высыпок и в коренном залегании в верхней части склона. Превышение 8 м. Следующая точка (4), приуроченная к нижним частям береговых склонов, находится в 160 м к юго-юго-западу от предшествующей точки. Представлена обильными высыпками и включениями конкреций в серых песках. Конкреции от мелких до очень крупных (20×6 см), причем последние встречаются весьма часто. Это проявление занимает несколько десятков квадратных метров. Точка (3) находится в 120 м к югу, также в нижней части берегового склона и представлена незначительным коренным выходом атакамитовых конкреций средней величины. Одно из самых южных атакамитовых проявлений расположено в 100 м юго-восточнее точки (3). Представлено оно обильной высыпкой мелких обломков ($3 \times 2 \times 1$ см) атакамитовых конкреций в верхней части берегового склона. Это проявление находится приблизительно на одном уровне с предыдущим. Другое южное проявление (1) находится в 320 м к востоку в верхней части конусовидного холма. Представлено редкой высыпкой мелких (3×1 см) атакамитовых конкреций. Изучение распределения этих высыпок по площади показало, что оно носит характер узкого шлейфа, ориентированного по склону возвышенности (рис. 3, А). На этом участке склона обнажаются поро-

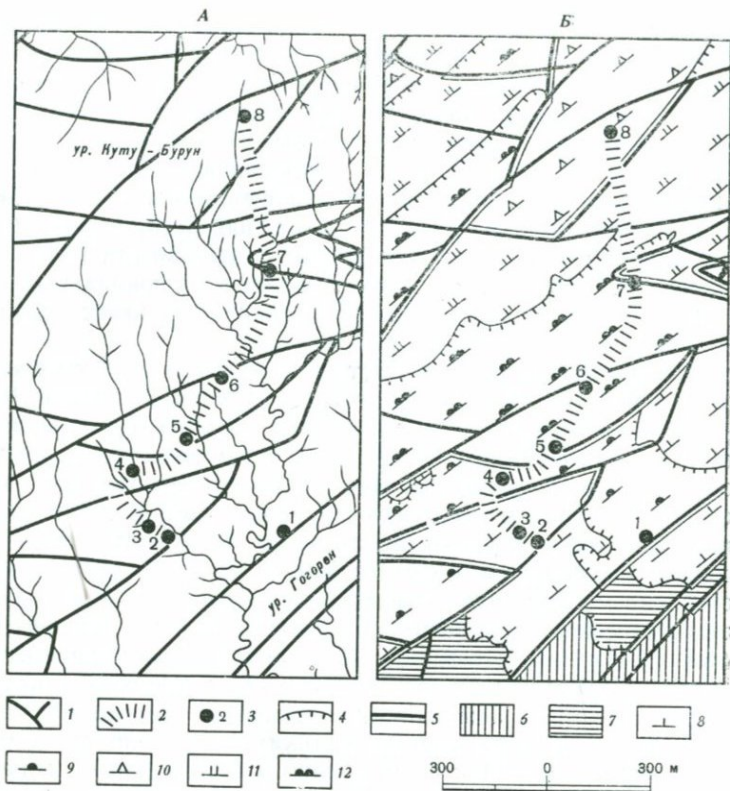


Рис. 3. Схема распространения рудоносной аллювиальной фации в урочище Куту-бурун и Гогорон по данным авторов (А) и геологического строения этого района по А. Б. Вистелиусу (Б);

1 — сбросы; 2 — шлейф аллювиальной фации; 3 — точки наблюдений оксихлоридной минерализации; 4 — стратиграфические границы; 5 — стратиграфические границы по сбросам; 6 — нижнеапшеронские отложения; 7 — ачкагельские осадки; 8 — куртепинский; 9 — карагельский; 10 — кутубурунский; 11 — кошаюсхинский; 12 — кишмишлинский горизонты красноцветной толщи

ды верхней части красноцветной толщи, представленные песчано-глинистыми отложениями кишмишлинского, кошаюсхинского, кутубурунского, карагельского и куртепинского горизонтов. Последовательность обнажения их в направлении от сводовой части к крыльям антиклинальной структуры носит резко нарушенный характер. На отдельных участках наблюдается обратная последовательность — молодые горизонты сменяются более древними, например кутубурунский — кошаюсхинский — кишмишлинский. Указанный выше шлейф атакмитовых конкреций прослеживается на расстоянии 1500 м по поверхности пород всех пяти горизонтов, которые неоднократно обнажаются в многочисленных тектонических блоках (рис. 3, Б).

Рис. 4. Аллювиальная слоистость в породах, несущих оксихлоридную минерализацию

1 — слоистые пески; 2 — границы косослоистой серии; 3 — глины

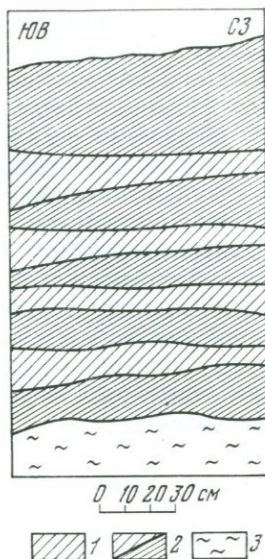
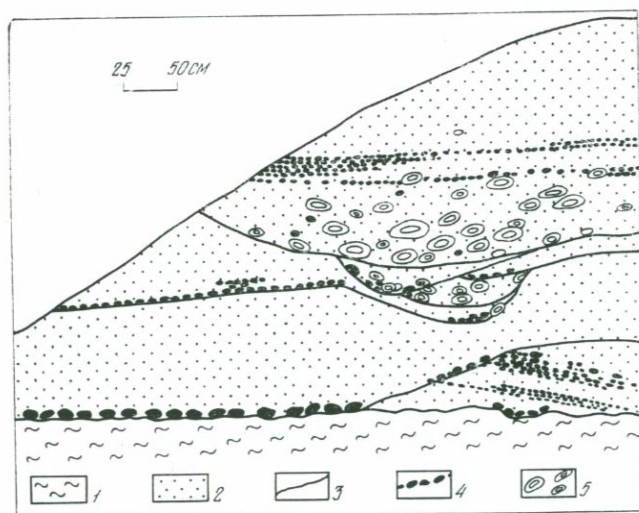


Рис. 5. Разрез поперек шлейфа русловой фации, вмещающей оксихлоридное оруденение

1 — глины; 2 — пески слоистые; 3 — границы поверхностей эрозионных срезов; 4 — галька глин; 5 — песчано-атакамитовые конкреции



Для выяснения условий локализации рудопроявления оксихлоридов в районе максимального скопления конкреций в западной части урочища Гогорен было сделано несколько глубоких врезов на склоне одной из долин (точка 2 на рис. 3) как поперек, так и вдоль шлейфа (рис. 4).

В нижней части разрезов, заданных вдоль простираения шлейфа, были вскрыты отложения мелководной фации моря, представленные темно-коричневыми однородными глинами куртепинского горизонта (Вистелиус, 1966). На эти отложения налегают слоистые обло-

мочные породы русловой фации. Поверхность соприкосновения пород этих фаций имеет эрозионный характер и представлена чередованием мелких бугров и впадин.

Фация аллювия представлена мелкими и среднезернистыми светло-серыми слоистыми песками, а также разнообразными по величине гравием и галькой темно-серых глин. Слоистость мелкая, выражена косыми однонаправленными слоями, которые этажно расположены друг над другом. Количество косослоистых серий около десяти. Мощность каждой, как правило, 15—25 см. Косослоистые серии четко обособлены одна от другой и несут в кровле следы размыва. Границы между сериями примерно параллельны кровле пласта куртепинских глин и косые слойки полого падают в одну сторону, в сторону движения потока, в данной точке — на юго-восток. Положение отложений косослоистых серий в плане полосовое — в виде направленных узких лент, вытянутых на значительные расстояния.

В разрезах, сделанных вкрест простирания шлейфа русловой фации, контакт ее с породами красноцветной формации носит характер эрозионных врезов (рис. 5), которые представляют собой ложбины разнообразных размеров, вытянутых в направлении стока вод. Косая слоистость мульдобразная, крутопадающая, почти облегающая вогнутую подошву.

Поток, сформировавший описанную выше фацию аллювия, в общем двигался с севера на юг, т. е. аналогично направлению современных водотоков.

Рудопроявления оксихлоридов меди и свинца приурочено исключительно к породам русловой фации и представлено двумя типами выделений минералов этой группы: 1) тонкодисперсными частицами, равномерно рассеянными в породах этой фации, и 2) разнообразными по размерам удлинненными конкрециями.

Среди рассеянных в песках русловой фации оксихлоридов преобладает параатакамит, болеит — крайне редко. Лаврионит встречается также редко, но вопрос о распространенности этого минерала остается пока открытым и требует дополнительных исследований. Не исключено, что среди описываемых минералов лаврионит окажется наиболее распространенным минералом из группы оксигалоидных соединений. Перечисленные минералы образуют также тончайшие пленочные выделения на поверхности глиняной гальки. Следует отметить, что болеит в этих выделениях отмечается чаще, чем в русловых песках.

Максимальные концентрации оксихлоридов свинца и меди связаны с конкреционными образованиями, строго локализованными в пределах косослоистых серий русловых песков. По преобладанию в них атакамита и параатакамита в дальнейшем они будут называться песчано-атакамитовыми конкрециями. Они характеризуются ярко-зеленым цветом и трубообразной, иногда слегка уплощенной, формой. Размеры их различны и варьируют от 10—15 см до 2—3 м в длину и от 1—1,5 см до 15—18 см в поперечнике соответственно.

Характерно отсутствие какой-либо, общей для всех конкреций, закономерной ориентации в пространстве. Ориентировка каждой отдельной конкреции *in situ* индивидуальна (табл. XXIV, 2).

Центрами конкрециообразования служили древесные и растительные остатки, захороненные в песках косослоистых серий. Нередко конкреции сохраняют морфологию обломанных сучковатых веток. Органическое вещество из центральных частей конкреций местами полностью разложено и вынесено, местами нацело замещено параатакамитом, иногда гидроокислами железа. При этом псевдоморфозы замещения характеризуются макроскопически типичным для древесины волокнисто-зоналистым строением агрегатов, а под микроскопом в них отчетливо наблюдается клеточное строение замещенной древесины.

Параатакамит ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), псевдоморфно развивающийся по древесине, оливково-зеленого цвета. Образует рыхлые, иногда уплотненные очень тонкозернистые агрегаты. Отчетливых гранных форм не отмечалось. Качественно, спектральным анализом определены линии: Cu — очень сильные; Fe и Ca — средние; Pb, As, Cd, Ni, Al и Si — слабые; Zn, Mo, Ag — очень слабые; Mn, Ti, Cr и V — следы.

В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний описываемого параатакамита. Материал, облекающий псевдоморфозы, представлен терригенными частицами, плотно сцементированными гипсом и атакамитом, ассоциирующим с лаврионитом, и значительно реже с болентом. Подобные образования составляют главную массу песчано-атакамитовых конкреций.

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний параатакамита

Параатакамит, Челекен*		Параатакамит, Челекен*		Параатакамит, Каю Каломит		Параатакамит, Каю Каломит	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
7	5,41	2	2,00	10	5,46	4	2,00
1	4,70	2	1,886	4	4,66	6	1,89
1	3,39	6	1,807	4	3,39	4	1,83
4	3,01	—	—	—	—	4	1,76
3	2,86	6	1,699	—	—	8	1,71
10	2,73	1	1,618	10	2,74	4	1,64
—	—	1	1,590	2	2,63	4	1,61
4	2,48	—	—	—	—	4	1,57
1	2,34	—	—	—	—	4	1,52
10	2,26	3 шр.	1,495	10	2,26	4	1,48
—	—	—	—	2	2,20	4	1,46
—	—	—	—	4	2,14	6	1,43
—	—	5 р.	1,375	4	2,05	4	1,38

* Лаборатория рентгеноструктурного анализа ИГЕМ АН СССР, аналитик А. С. Анисимова.

Атакамит ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) составляет от 10 до 15% от общего веса материала конкреций, а в отдельных участках является преобладающим минералом цемента. Образует ксеноморфные выделения, заполняя межзерновое пространство кластических пород и представлен однородными среднезернистыми агрегатами яркого изумрудно-зеленого цвета. Размер зерен колеблется от 0,15 до 0,3 мм. В единичных случаях отмечались сферолиты около 1 мм в диаметре. Качественным спектральным анализом отмечаются линии: Cu — очень сильные; Pb, Fe, Ca — средние; Cd, As, Co, Ni, Al и Si — слабые; Zn, V, Mo — очень слабые; Ag, Mn, Ti и Cr — следы.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния атакамита

Атакамит, Челекен		Атакамит, Челекен		Атакамит, Михеев, 1957		Атакамит, Михеев, 1957	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
10	5,40	8	1,815	10	5,417	5	1,813
10	5,00	4	1,780	2	4,943	—	—
—	—	6	1,741	5	4,242*	—	—
—	—	4	1,706	3	3,431	5	1,702
—	—	4	1,665	8	3,006*	—	—
10	2,82	8	1,603	65	2,832	—	—
10	2,75	8	1,556	9	2,740	—	—
2	2,62	2	1,500	—	—	—	—
2	2,52	2	1,465	—	—	—	—
10	2,26	2	1,440	10	2,253	—	—
4	2,19	6	1,414	—	—	—	—
6	2,13	2	1,387	—	—	—	—
2	2,03	2	1,368	2	2,064	—	—
4	1,945	—	—	—	—	1	1,382

* Гипс.

В табл. 2 приведены значения межплоскостных расстояний атакамита, выделенного из цемента конкреций.

Помимо атакамита в цементе конкреций отмечались лаврионит и болеит. По предварительным данным лаврионит $\text{PbCl}(\text{OH})$ составляет не более 1% от минералов цемента, но как и для рассеянных форм оксихлоридов, суждение о распространенности лаврионита в конкрециях не является окончательным. В цементе конкреций лаврионит образует очень мелкозернистые рыхлые сахаровидные агрегаты. Цвет их варьирует от белого до темно-серого. Характерен сильный стеклянный до алмазного блеск. Качественным спектральным анализом установлены линии: Pb — очень сильные; Ag, Fe, Cu и Zn — средние; Cd, As, Ni, Al и Si — слабые; Mo, Co и V — очень слабые; Mn и Ti — следы.

В табл. 3 приведены значения межплоскостных расстояний лаврионита.

Межплоскостные расстояния лаврионита

Исследуемый		Искусственный		Исследуемый		Искусственный	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
2	5,71	4	5,70	1	1,545	—	—
2	4,81	4	4,88	6	1,514	3	1,518
—	—	4	4,46	—	—	3	1,504
2	4,38	—	—	2	1,475	4	1,475
10	4,01	10	4,02	1	1,425	—	—
3	3,54	4	3,54	4	1,410	5	1,407
—	—	4	3,36	2	1,387	3	1,383
10	3,27	4	3,30	2	1,351	3	1,354
1	3,17	1	3,15	1	1,313	3	1,312
5	2,86	4	2,87	10	1,292	7	1,292
1	2,67	—	—	1	1,268	2	1,263
4	2,56	4	2,57	7	1,232	4	1,229
8	2,51	4	2,53	3	1,204	—	—
—	—	4	2,43	3	1,200	5	1,197
1	2,39	4	2,39	3	1,191	2	1,188
—	—	1	2,34	7	1,175	5	1,174
10	2,30	8	2,29	8	1,149	8	1,147
1	2,21	1	2,21	4	1,137	4	1,134
5	2,13	5	2,13	3	1,114	4	1,111
8	2,06	4	2,06	1	1,108	1	1,106
6	2,00	4	2,00	2	1,092	4	1,094
7	1,880	4	1,881	—	—	1	1,080
6	1,792	4	1,798	2	1,073	1	1,070
3	1,750	3	1,750	2	1,054	1	1,050
1	1,723	1	1,723	6	1,044	7	1,042
7	1,699	5	1,695	—	—	1	1,032
7	1,628	4	1,627	10	1,029	7	1,025
7	1,562	7	1,558	5	1,018	1	1,014

Еще более редким минералом в цементе конкреций является болеит $Pb_3Cu_3AgCl_7(OH)_6$, где он составляет не более 0,03% от минералов цемента. Максимальные количества болеита отмечаются среди пленочных выделений на поверхности гальки глин. Здесь он выделяется в виде мельчайших (0,1 мм) изометричных, преимущественно псевдокубических кристалликов индигово-синего цвета. В единичных случаях отмечаются кристаллы около 0,5 мм в поперечнике. Качественным спектральным анализом в болеите установлены линии: Pb и Cu — очень сильные, Ag — сильные, Cd, Zn, Fe, Ca, Al — средние, Mo, As, Ni, Co и Si — слабые, Mn и V — очень слабые, Ti — следы линий.

В табл. 4 приведены значения межплоскостных расстояний болеита.

Генетическая связь оксихлоридов с аллювиальной фацией, выявленная вскрышными работами в урочище Гогорен (участок 2 на рис. 3), позволила нам в свое время высказать предположение о вероятных истоках рудоносного рассола и путях его поверхностного

Межплоскостные расстояния болелита

Исследуемый		(Мехеев, 1957)		Исследуемый		(Мехеев, 1957)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	4,87	2	4,86	7	1,745	6	1,747
10	4,38	10	4,40	3	1,673	4	1,670
10	3,80	10	3,83	—	—	2	1,612
1	3,52	8	3,50	1	1,557	—	—
—	—	2	3,34	1	1,532	4	1,525
1	3,10	10	3,13	1р	1,468	2	1,475
1	3,06	—	—	1 шр.	1,413	2	1,417
1	2,94	4	2,95	2	1,376	2	1,350
1	2,83	6	2,83	4	1,350	—	—
10	2,77	10	2,69	6	1,329	2	1,321
4	2,57	—	—	6	1,292	4	1,290
4	2,55	8	2,56	1	1,259	2	1,262
—	—	2	2,44	2	1,238	2	1,237
5	2,38	10	2,38	2	1,215	—	—
4	2,32	10	2,32	1	1,206	2	1,200
4	2,30	—	—	1	1,198	—	—
1	2,19	2	2,15	2	1,168	2	1,168
—	—	2	2,12	1	1,156	—	—
1	2,07	2	2,07	6	1,141	2	1,139
—	—	2	2,02	1	1,117	—	—
10	1,982	8	1,985	4	1,098	2	1,091
1	1,897	2	1,900	2	1,078	—	—
5	1,843	6	1,847	2	1,061	—	—
7	1,795	8	1,798	2	1,049	—	—
—	—	—	—	10	1,031	2	1,032

стока. Истоки предполагались на сводовой части Челекенской структуры. Последующие исследования подтвердили это предположение.

Особенности распространения рудоносной аллювиальной фации по поверхности структуры, а также анализ тектонической обстановки к моменту начала и после окончания ее формирования позволяют нам сделать вывод о том, что образование этой фации происходило на фоне непрекращающегося тектонического развития структуры, а по времени — позже активной фазы формирования дизъюнктивных дислокаций на Челекене.

ЛИТЕРАТУРА

- Вебер В. В., Калицкий К. П. Челекен.—«Труды Геол. ком.», 1911, вып. 63.
 Вистелиус А. Б. Красноцветные отложения п-ова Челекен. М., «Наука», 1966.
 Лебедев Л. М. О современном отложении самородного свинца из термальных рассолов Челекена. «Докл. АН СССР», 1967, 174, № 1.
 Лебедев Л. М. Минералы современных гидротерм Челекена.— В кн.: Новые данные о минералах СССР.— «Труды Минерал. музея им. А. Е. Ферсмана», 1972, вып. 21.
 Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М., «Недра», 1975
 Лебедев Л. М., Никитина И. Б. Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена.— «Докл. АН СССР», 1968, 183, № 2.

РУДОПРОЯВЛЕНИЕ МОЛИБДЕНИТА В ХРЕБТЕ БОГАТЫРЬ (о. Итуруп, Курильские острова)

Рудопроявление молибденита было обнаружено при поисково-разведочных работах на территории вулканогенного серного месторождения Новое, которое расположено в северо-восточной части вулканического хребта Богатырь в центральной части острова Итуруп, входящего в Большую Курильскую гряду. Сообщения об этой находке были опубликованы ранее (Аверьянов и др., 1968; Знаменский и др., 1970). В них были кратко охарактеризованы геология участка и минералогия молибденита.

Это рудопроявление представляет интерес не только потому, что проявления молибденита в четвертичных породах чрезвычайно редки, но и потому, что это позволяет по новому оценить геохимические особенности поведения молибдена и расширить наши представления о генезисе молибденита, поскольку он большинством исследователей считается минералом средних глубин, связанным со среднетемпературными метасоматитами, развитыми среди преимущественно кислых изверженных пород последних стадий интрузивного процесса.

Несколько позднее геологами Сахалинского геологического управления было обнаружено еще одно рудопроявление молибденита на Курильских островах, но в более неожиданной обстановке. Оно приурочено к фумарольному полю на склоне голоценового эффузивного конуса Билибина в хребте Вернадского на о. Парамушир, т. е. является современным поверхностным рудопроявлением молибденита.

Приведенные выше данные не согласуются с принятой концепцией глубинности и геологического времени образования медно-молибденовых проявлений в Центрально-Камчатской рудной зоне, где, согласно Г. М. Власову и М. М. Василевскому (Вулканические серные месторождения..., 1971), они приурочены к нижнему структурному ярусу (верхнемеловые и более древние породы), а в более верхних структурных ярусах медно-молибденовое оруденение сменяется последовательно серебряным, ртутно-сурьмяным и серным оруденением.

Хребет Богатырь является типичным вулканическим хребтом Курило-Камчатской зоны. Он представляет собой цепочку простых и сложных, в разной степени эродированных вулканических конусов, слившихся своими основаниями. Кроме преобладающих вулканических положительных форм рельефа, встречаются и отрицательные вулканические формы — кратеры, кальдеры. В верхнечетвертичной кальдере вулкана Новый и было обнаружено рудопроявление молибденита.

Хребет формировался в течение всего плейстоцена на пенепле-низированном неогеновом фундаменте, сложенном преимущественно вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами андезитовой серии. В основании хребта залегают конгломераты 350-метровой нижнеплейстоценовой морской террасы, достигающие обычно не более 15—20 м мощности. Эти конгломераты можно наблюдать преимущественно на тихоокеанской стороне острова в бортах долин и реже во врезках рек Охотского побережья, где, например, по р. Водопадной мощность этих горизонтально залегающих конгломератов и гравелитов составляет 34 м. В составе конгломератов можно наблюдать обломки всех разновидностей пород неогена, в том числе кварциты, «зеленые туфы» и др.

Наиболее древние вулканические породы плейстоцена, достигающие мощности 200—300 м, представлены преимущественно двупироксеновыми андезитами, андезито-базальтами и их туфами и шлаками. Они обнажены местами по периферии хребта, а также в низах внутренних склонов кальдеры Новая (рис. 1), где они перекрыты горизонтально залегающей толщей кальдерных отложений, описанных ранее В. С. Знаменским (1974). Эти отложения представлены преимущественно грубообломочными осадочными породами пестрого состава и содержат пласты и линзы лав, туфов, песчаников, алевролитов. Породы толщи, а также погребенные в ней эффузивные конусы с отходящими от жерловин лавовыми потоками андезитов претерпели наиболее интенсивные гидротермальные изменения. В этой толще пород, имеющей мощность до 250 м и простирающейся на расстояние более 5 км, локализуются промышленные залежи самородной серы и рудопроявление молибдена.

Выше залегают средне-верхнеплейстоценовые лавы и туфы андезитов мощностью 150—200 м. Они широко распространены на площади хребта, а обнажены лучше всего в бровке внутренних склонов кальдеры Новая. Залегание их центриклинальное по отношению к центру кальдеры (см. рис. 1). Возраст лав определяется тем, что отдельные лавовые потоки находятся внутри аккумулятивного чехла 60-метровой верхнеплейстоценовой морской террасы.

Наиболее молодые вулканические образования слагают конусы Буревестник, Стокап и более мелкие латеральные конусы на склонах плейстоценовых построек. Максимальная мощность верхнеплейстоценовых и голоценовых лав не превышает первых сотен метров. В пределах хребта развиты также широко современные рыхлые отложения разнообразного генезиса.

Примечательностью рельефа района рудопроявления является широкая (до 3,5 км) и глубокая (до 700 м) кальдерная котловина вулкана Новый, значительно эродированная и вследствие этого открытая в сторону Охотского моря. Борты кальдеры обнажены, особенно в их верхних частях. В центральной части кальдеры находится голоценовый экструзивно-эффузивный дацитовый купол с максимальной отметкой 1043 м, возвышающийся над дном

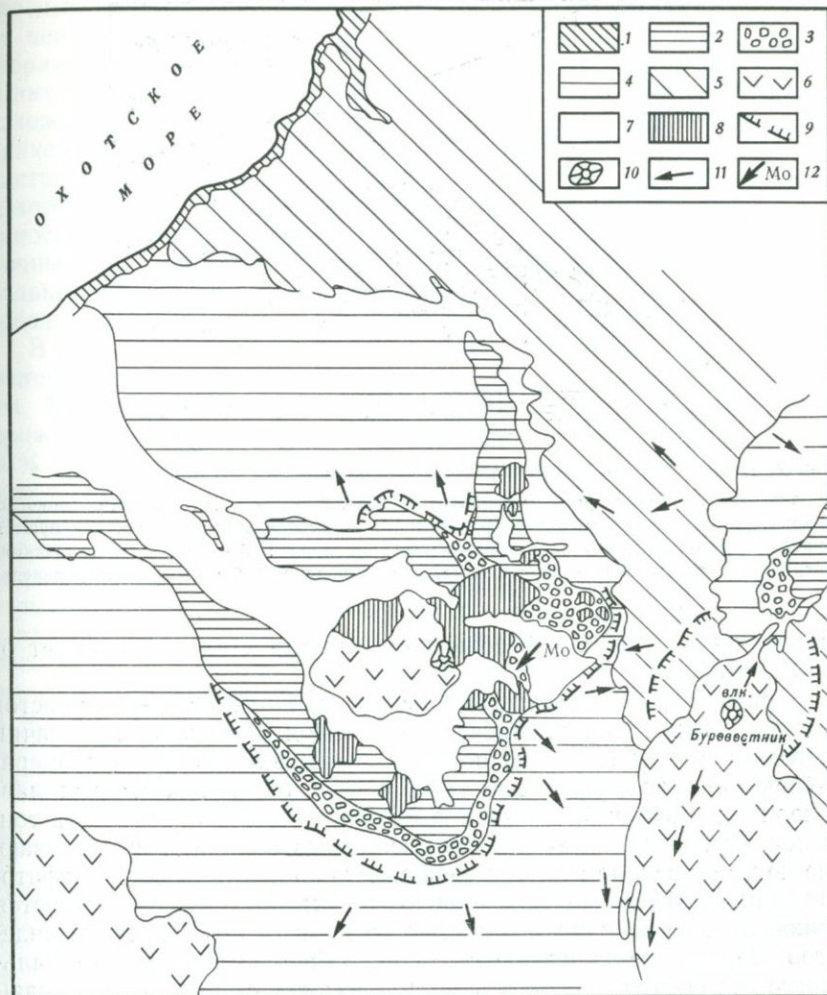


Рис. 1. Схематическая геологическая карта района молибденового рудопроявления

1 — парусная свита неогена; 2 — андезитовые лавы и туфы ниже-среднего плейстоцена; 3 — конгломераты, песчаники, гравелиты, андезиты кальдерной толщи среднего плейстоцена; 4 — андезитовые лавы и туфы средне-верхнего плейстоцена; 5 — андезитовые и андезито-базальтовые лавы и туфы верхнего плейстоцена — голоцена; 6 — андезиты и дациты голоцена; 7 — аллювиальные и пролювиальные отложения голоцена; 8 — субвулканические андезиты плейстоцена; 9 — гребень соммы вулкана Новый; 10 — экструзивные куполы голоцена; 11 — направление течения лав; 12 — местоположение молибденового рудопроявления

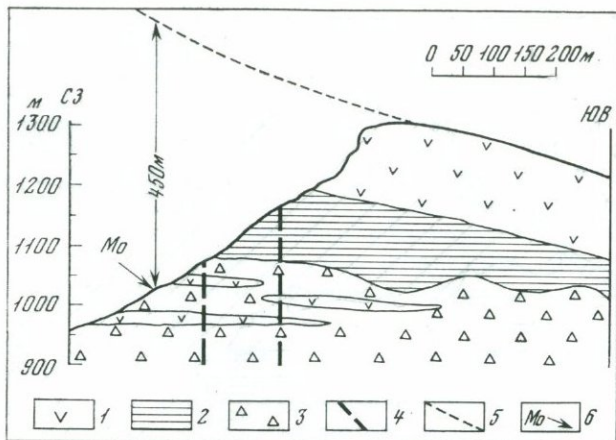


Рис. 2. Схематический разрез участка молибденового рудопроявления

1 — андезитовые лавы с прослоями шлаков и туфов; 2 — кварциты, участками тонкослоистые; внизу — с прослоями ленточных глин; 3 — грубообломочные породы, преимущественно конгломератобрекчи; 4 — разрывные нарушения; 5 — линия экстраполяции поверхности лав вулкана Новый; 6 — местонахождения молибденового рудопроявления

котловины на 250 м. Абсолютная отметка соммы варьирует от 1000 до 1350 м.

В разрезе борта кальдеры (рис. 2), проходящем через участок рудопроявления молибденита, снизу вверх обнажены три пачки пород: 1) грубообломочные породы, преимущественно конгломератобрекчи и агломератовые туфы с прослоями андезитовых лав; 2) пористые кварциты серого и зеленоватого цветов, участками тонкослоистые, но большей частью массивного облика, обнаруживающие под микроскопом иногда едва заметную псаммитовую, псефитовую или порфиловую реликтовую структуру; они подстилаются пачкой ленточных глин мощностью до 10 м; 3) лавы и шлаки андезитов. Первые две пачки представляют собой полифациальные кальдерные отложения среднего плейстоцена, а верхняя пачка — лавы соммы вулкана Новый, относимые к среднему — верхнему плейстоцену.

Севернее и южнее рудопроявления кальдерные отложения прорваны некками и дайками андезитов, которые практически не несут следов гидротермальных изменений магматических минералов и стекла. Гидротермальные минералы в них — кварц, тридимит, кристобалит, алунит, серы — локализируются в пустотах и трещинках. Эти дайки и некки являются корнями средне-верхнеплейстоценовых эффузивных образований, слагающих сомму вулкана Новый.

Грубообломочные кальдерные отложения практически нацело гидротермально изменены и превращены в гидрослюдисто-кварцевые с опалом породы, содержащие обильную примесь пирита. Лишь

плотные крупные обломки андезитов и прослои андезитовых лав в их центральных частях остались свежими, но чаще они содержат вторичный эпидот, кальцит, хлорит и пирит, а в пустотах кристобалит, тримит, кварц, реже алунит. Верхняя часть кальдерных отложений представлена почти мономинеральными кварцитами, причем взаимоотношение кварцевых агрегатов и их различная зернистость, цвет и конфигурация позволяют различать реликтовые обломки и андезитовую структуру под микроскопом, а иногда и непосредственно в обнажениях. В верхней пачке андезитов вторичные минералы присутствуют в незначительном количестве и только в пустотах. Они представлены кварцем, кристобалитом, псевдокубическим алунитом, гипсом и самородной серой.

В породах всего описанного разреза встречается в тех или иных количествах самородная сера, однако формы проявления ее различны. В грубообломочной нижней пачке сера присутствует в виде прожилков и вкрапленности в количестве, не превышающем 15—20%. В кварцитах, с поверхности обнажения, сера пропитывает всю породу, но вследствие значительного окисления эти богатые серные руды наблюдаются в виде неправильных пятен с резкими очертаниями, заключенных в массу пористых кварцитов, образовавшихся при полном окислении и выносе из них серы. Окисление серы и сульфидов интенсивно идет и в настоящее время. В самой верхней пачке андезитов сера присутствует лишь в виде бедной рассеянной вкрапленности, там, где эти лавы контактируют с нижележащими кварцитами. Такая же вкрапленная сера имеется и в неках, рвущих кальдерные отложения. Эта сера образовалась при выплавке и возгонке серы из подстилающих (или вмещающих) кальдерных сероносных отложений.

Таким образом, в распределении гидротермальных минералов по разрезу отмечается следующая вертикальная зональность (снизу вверх): 1) кварц, эпидот, кальцит, хлорит, крупнокристаллический пирит; 2) кварц, опал, гидрослюда, хлорит, пирит (мельниксит), молибденит, пластинчатый алунит, прожилково-вкрапленная сера; 3) кварц, опал, каолинит, сера (пачка хемогенно-осадочных пород); 4) тримит, кристобалит, псевдокубический алунит, гипс, сера (в пустотах неизменных андезитов).

Согласно ранее проведенным исследованиям (Знаменский, 1972; Виноградов, Знаменский, 1972) самородная сера накапливалась преимущественно в поверхностных и близповерхностных условиях синхронно накоплению вулканогенно-осадочной пачки кальдерных отложений, а значительная часть содержащегося в них пирита и часть алунита образованы позднее серы, за счет ее изменения, поскольку они замещают серу. Кроме этих изменений серных руд фиксируются почти повсеместно следы переплавления и перераспределения самородной серы, выраженные в образовании крупных «скелетных» кристаллов серы. О повышении температуры среды в толще кальдерных отложений после их захоронения свидетельствует также и значительное увеличение содержания в них тримита

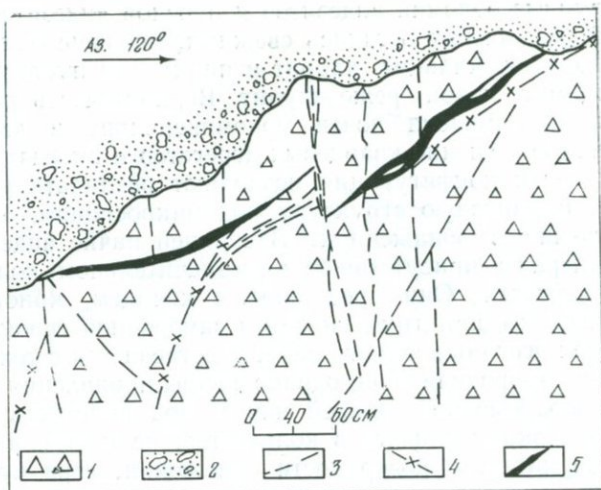


Рис. 3. Схематическая зарисовка поверхности обнажения на молибденовом рудопровялении

1 — грубообломочные породы, превращенные в опалито-кварциты с гидрослюдой, алунином, серой и пиритом; 2 — рыхлые дельтавидные отложения; 3 — тектонические трещины; 4 — кварцевые прожилки с примазками молибденита; 5 — молибденитовые прожилки с кварцем

и кристобалита около рвущих их неков и даек (до 30% и более тридимита). В отдельных участках встречены серные руды, состоящие из 40—50% тридимита и 60—50% самородной серы.

Молибденовое оруденение локализовано на площади около 500 м² в нижнем горизонте грубообломочных кальдерных отложений, целиком измененных и замещенных кварцем, опалом, алунином, пиритом. В небольшом количестве в них присутствуют гидрослюда, хлорит, а сера образует сеть прожилков и вкрапленность. Большая часть молибденита сконцентрирована в чисто молибденитовых и кварц-молибденитовых прожилках (рис. 3) и меньшая часть рассеяна во вмещающих породах, как и присутствующий повсеместно равномерно-вкрапленный пирит. Мощность молибденитовых прожилков колеблется от долей миллиметра до 3—4 см, кварц-молибденитовых — от 3—5 мм до 2—2,5 см. В единичных случаях отмечаются более мощные прожилки (5—7 см) с раздувами до 12—15 см. Ориентировка прожилков большей частью соответствует простиранию кольцевых кальдерных разломов на этом участке (азимут падения 270—290°, углы 5—40°). Контакты прожилков с вмещающими породами четкие, резко очерченные.

Вкрапленный молибденит во вмещающих породах образует сгусткообразные скопления, в плоскости шлифа срез этих скоплений иногда выглядит как многоконечная звезда с разной длиной лучей. Размеры чешуек вкрапленного молибденита не превышают 0,1 мм; средние размеры сгустковых обособлений колеблются от

Рентгеноструктурная характеристика молибденита (серное месторождение Новое)

<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
0003	6,125	10	00012	1,536	10
0005	3,065	6	2024	1,301	1
1010	2,709	2	2026	1,253	6
—	2,679	1	00015	1,228	8
1014	2,349	3	11210	1,187	1
—	2,279	3	02210	1,102	9
1015	2,194	1	—	1,069	1
0009	2,043	10	02211	1,060	2
1017	1,897	1	1230	1,037	6
—	1,830	5	1234	1,006	4 ш
1018	1,746	1	1235	0,9983	2 ш
1120	1,586	5	—	—	—

0,3 до 1 см. Непосредственные взаимоотношения вкрапленного молибденита с самородной серой не наблюдались, однако присутствующий в породе в форме подобных сгустков пирит, как правило, является более поздним по отношению к сере, он пересекает зерна серы и замещает ее, так что некоторые отдельные зерна серы почти нацело замещены пиритом. Взаимоотношения рудных прожилков с самородной серой таковы, что позволяют судить о более позднем их образовании: в самих прожилках сера отсутствует, а жилки и гнезда серы ими пересекаются.

Молибденит прожилков представлен относительно крупными пластинчатыми кристаллами, средние размеры которых колеблются от 1 до 3 мм. В призальбандовых участках кварцевых прожилков молибденит образует радиально-ориентированные скопления пластинчатых кристаллов и их веерообразных сростков (табл. XXV, 1), а в центральных частях прожилков он представлен тонкопластинчатыми кристаллами, равномерно рассеянными в массе мелкозернистого кварца.

Под микроскопом в отраженном свете описываемый молибденит серовато-белый. В скрещенных николях резко анизотропен, угасание прямое; при небольшом повороте одного николя появляются яркие синие и фиолетовые цвета (по *Ne*). Весьма характерно почти полное отсутствие пластических деформаций.

Полуколичественным спектральным анализом в молибдените обнаруживаются примеси $Fe(n \cdot 10^{-2})$, $Ba(n \cdot 10^{-2})$, Al и $Mn(n \cdot 10^{-2})$, $Cu(3 \cdot 10^{-3})$, Ca , Mo и $Ti(1 \cdot 10^{-3})$.

Рентгенографическое изучение (камера РКУ-114, Fe-K-излучение) описываемого молибденита, проведенное Г. А. Сидоренко, однозначно позволяет диагностировать его как ромбоэдрическую модификацию дисульфида молибдена MoS_2 . В таблице приведены значения межплоскостных расстояний, относительные интенсив-

ности и индексы отражений, характеризующие исследуемый образец. Полученные данные позволили определить параметры элементарной ячейки молибденита: $a = 3,159 \pm 0,016 \text{ \AA}$; $c = 18,40 \pm 0,019 \text{ \AA}$.

Несколько слабых отражений не идентифицируются в принятой для MoS_2 пространственной группе и могут быть отнесены за счет примесей.

ВЫВОДЫ

На основании геологических наблюдений возраст молибденитового оруденения на месторождении Новое определяется относительно узким интервалом времени. Нижний возрастной предел относится к среднечетвертичному времени, т. е. времени образования мощной полифациальной толщи кальдерных отложений, содержащих секущие прожилки молибденитового и кварц-молибденитового состава, а также вкрапленность молибденита. Верхний возрастной предел определяется косвенным путем, на основании того, что молибденитовое оруденение вскрыто эрозией в борту верхнеплейстоценовой кальдеры. Более точное определение возраста возможно на основании геохимических данных по неизменным вулканическим породам района. Его можно определить как верхнечетвертичный (современный), поскольку верхнеплейстоценовые и голоценовые лавы вулканического конуса Буревестник и центрального эффузивно-экструзивного купола резко обогащены молибденом в сравнении с более древними эффузивами. Среднее содержание молибдена в этих породах по данным полуколичественного спектрального анализа, проведенного в спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР, составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$ (среднее по 9 пробам), т. е. на порядок выше, чем в нижнесреднеплейстоценовых и среднеплейстоценовых лавах — $3,5 \cdot 10^{-4}\%$ (среднее по 9 пробам).

По отношению к вмещающим серным рудам, образованным в среднем плейстоцене, молибденитовые прожилки являются более поздними, так как пересекают их. В связи с этим следует заметить, что видимого изменения серных руд близ молибденитовых прожилков не наблюдается, за исключением видимой под микроскопом перекристаллизации серы, на основании чего можно полагать, что температура образования молибденита была выше точки полиморфного перехода ромбической серы в моноклинную, но, вероятно, ниже точки плавления моноклинной серы, т. е. в пределах $95\text{--}120^\circ \text{C}$. Верхний температурный интервал, к сожалению, не достоверен, так как повсюду на участке молибденового проявления серные руды относятся к прожилково-вкрапленному типу (которые могут образоваться и при возгонке серы при высоких температурах), а слоистые сингенетические руды с ненарушенной структурой и текстурой отсутствуют.

Экстраполяция поверхности лав вулкана Новый позволяет заключить, что глубина образования молибденового рудопоявления не превышала 450 м (см. рис. 2).

- Аверьянов И. П., Зеленихин Л. П., Чернов А. А. О проявлении молибденитовой минерализации на вулкане Буревестник (о. Итуруп, Курильские острова).— «Геол. и геофиз.», 1968, № 2.
- Виноградов В. И., Знаменский В. С. Изотопный состав и генезис серы месторождения Новое (о. Итуруп, Курильские острова).— В кн.: Геохимия и минералогия серы. М., «Наука», 1972.
- Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971.
- Знаменский В. С. Вулканогенные серные руды Курильских островов (геология, петрография, условия образования).— В кн.: Геохимия и минералогия серы. М., «Наука», 1972.
- Знаменский В. С. Осадочные породы в четвертичных вулканах Курильских островов (в связи с проблемой генезиса вулканогенной самородной серы).— В кн.: Генезис месторождений самородной серы и перспективы их поисков. М., «Наука», 1974.
- Знаменский В. С., Лебедев Л. М., Сидоренко Г. А. О молибдените из среднечетвертичных вулканических пород о. Итуруп (Курильские острова).— «Докл. АН СССР», 1970, 193, № 4.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, В. М. ДУНИЧЕВ, Г. А. СИДОРЕНКО

О МОЛИБДЕНИТЕ
В ОПАЛИЗИРОВАННЫХ ПИРОКЛАСТАХ
ВУЛКАНА БИЛИБИНА
(о. Парамушир, Курильские острова)

В южной части вулканического хребта Вернадского на о. Парамушир, на месторождении самородной серы Заозерное, среди серных опалитов встречены прожилки молибденита.

Выходы серных руд, по данным Г. М. Власова, В. В. Бочкарева и В. Г. Краснова, приурочены к отложениям молодого конуса действующего вулкана Билибина, представленным рыхлыми слабо литифицированными агломератовыми и псевдо-агломератовыми туфами, которые изменены до опалитов.

Характер осернения в измененных туфах молодого конуса крайне неравномерен. Это сольфатарные серные руды, образовавшиеся путем выполнения самородной серой мелких пор, полостей и трещин в опалитах. Кроме того, отмечается своеобразный поверхностный тип серного оруденения, который представлен небольшими серными потоками. Пространственно эти потоки приурочены к сольфатарным рудам. Мощность их колеблется от нескольких десятков сантиметров до 1—2 м. Серные потоки образовались, вероятно, в результате избирательного термального воздействия вулкана Билибина в период его наиболее активной деятельности и частично выплавления серы из руд древних толщ. На одной из потухших сольфатар в парагенезисе с серой был обнаружен молибденит. В ви-

де мельчайших округлых чешуек и тонкого порошковатого налета на кристаллах сублимационной серы он наблюдался в одном из сольфатарных каналов. Этот молибденит практически совершенно не закреплен на кристаллах серы и легко сдувается с них.

Рентгенографическое изучение его показало, что этот молибденит представляет собой ромбоэдрическую модификацию ЗМ (табл. 1).

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний молибденита, образующего налеты на кристаллах эксгаляционной серы

d/n	l	d/n	l	d/n	l
6,056	10	1,910	2	1,248	6
3,054	5	1,822	2	1,227	5
2,711	4	1,743	2	1,183	2
2,521	1	1,632	2	1,102	9
2,391	3	1,578	3	1,056	3
2,270	1	1,530	9	1,036	5
2,205	3	1,300	1	1,004	5
2,042	9				

Кроме того, в пределах этого же участка в серных опалитах наблюдались два тонких (0,5—1 см) прожилка, прослеженных по простиранию на 2 м. В прожилках иногда отмечаются раздувы до 2—2,5 см.

Молибденит, слагающий прожилки, представлен агрегатом тонкоаблитчатых кристаллов. Размеры последних достигают 3 мм в диаметре при толщине в 0,5 мм. Под микроскопом в отраженном свете исследуемый молибденит серовато-белого цвета, анизотропен, с прямым угасанием. Пластические деформации проявлены слабо. Крайне характерным для большинства кристаллических индивидов является расщепление их по основному пинакoidу (табл. XXV, 2). Молибденит тесно ассоциирует с пиритом и жильным тонкозернистым кварцем. По времени выделения пирит в своей основной массе более поздний, но в ничтожных количествах кристаллизовался совместно с молибденитом, образуя в кристаллах последнего сыпь мельчайших включений (табл. XXVI, 1).

Весьма интересные данные были получены в результате рентгенографического изучения описываемого молибденита. Из одного образца, представлявшего собой кусочек кварц-молибденового прожилка размером в 1 см³, были отобраны два кристаллика MoS₂ с противоположных сторон, т. е. на расстоянии 1 см один от другого. Положение кристалликов в прожилке было идентичным. Из каждого кристаллика были приготовлены по три пробы, для которых были получены дебаеграммы. Съёмка проводилась в камере РКД (асимметричным методом) на Fe излучении. Характерный для каждого из исследованных кристалликов набор значений меж-

Значения межплоскостных расстояний двух кристаллов молибденита из прожилка

Обр. 1			Обр. 2		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
0003	6,058	10	0002	6,059	10
0006	3,053	6	0004	3,069	6
—	—	—	1010	2,740	2
1010	2,703	4	—	2,703	2
—	2,504	2	—	—	—
—	2,400*	2	—	—	—
1014	2,327	3	—	2,292	1
H	2,275	2	1013	2,267	6
1015	2,202	3	—	2,210	3
0009	2,037	9	0006	2,050	8
—	—	—	—	1,931	3
1017	1,909	2	—	1,903	1
H	1,818	3	1015	1,828	6
1018	1,741	2	—	—	—
—	1,628	3	1016	1,648	2
1120	1,577	3	1120	1,580	4
—	1,553*	1	—	—	—
1.00.12	1,528	8	0008	1,536	9
—	1,448	1	—	—	—
0.1.1.11	1,420	1	—	1,410	1
—	—	—	2022	1,342	3
—	—	—	2023	1,303	2
2026	1,246	6	2024	1,252	5
0.0.0.15	1,224	5	—	1,182	1
—	—	—	—	1,124	1
0.2.2.10	1,100	9	1123	1,103	8
—	1,066	1	2027	1,072	2
0.2.2.11	1,057	3	—	1,060	2
—	1,042	4	—	—	—
1230	1,035	4	1230	1,036	7
—	1,006	5	—	1,003	5
1235	0,998	3	—	—	—

$$a = 3,159 \pm 0,005 \text{ \AA}; c = 18,34 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \parallel \quad a = 3,161 \pm 0,002 \text{ \AA}; c = 12,30 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

* Пирит.

плоскостных расстояний приведен в табл. 2. Дублирующие дебаеграммы абсолютно идентичны.

Приведенные данные показывают, что обр. 1 представлен главным образом ромбоэдрическим молибденитом (MoS_2) с небольшой примесью гексагональной модификации. Кроме того, в нем присутствует некоторая примесь пирита (основные линии слабой интенсивности). Обр. 2 — гексагональный молибденит, к которому в незначительном количестве примешан ромбоэдрический политип.

Таким образом, исходя из геологических условий и тесного со-нахождения исследованных образцов, следует, что в близповерх-ностных молибденовых рудопроявлениях могут образовываться как ромбоэдрический, так и гексагональный поли типы молибденита.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, Ю. Л. НЕВЕРОВ, Т. И. ЛОСЕВА

К МИНЕРАЛОГИИ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ
МЫСА НЕ ПРОЙДЕШЬ НА О. УРУП
(Курильские острова)

Исследованиями на о. Уруп в береговых обрывах мыса Не Пройдешь были обнаружены очень молодые медные и цинковые рудопроявления в непосредственном соседстве с двумя действующими термальными источниками. Эти рудопроявления приурочены к свите неогеновых вулканогенно-осадочных пород, подвергшихся интенсивной опализации.

Среди опализированных пород залегают кварцевые и халцедон-опаловые жилы и прожилки с пиритом, марказитом, халькопиритом, халькозином и сфалеритом. В жилах и прожилках часто отмечаются полости, а на их стенках наблюдаются почковидные образования халцедона, халькопирита и сфалерита.

Два действующих здесь термальных источника расположены в пределах берегового обрыва, приблизительно в 2 м над уровнем Бенча. Источники малодобитны; воды хлоридно-натриевые с общей минерализацией 4,5 г/л и значениями pH 6,51 и 6,63. Температура одного 51, другого — 83° С. В табл. 1 и 2 приведены данные хими-

Таблица 1
Химический состав воды источника 1, мыса Не Пройдешь
(Неверов, Хведченко, 1966)

Компонент	Содержание, мг/л	Компонент	Содержание, мг/л	Компонент	Содержание, мг/л
K	26,24	Mn	Не обн.	HPO ₄	Следы
Na	1484,67	Cu*	13,83	H ₂ SiO ₃	92,88
NH ₄	1,10	Cl	1484,48	HBO ₂	67,49
Mg	9,83	Br	2,0	H ₃ AsO ₃	Не опр.
Ca	176,89	I	3,17	H ₂ S	1,0
Fe ²⁺	Не обн.	F	4,0		
Fe ³⁺	»	SO ₄	123,42	Сумма	4611,21
Al	»	HCO ₃	133,20	pH	6,63
				t,°C	83

* Определена спектрально.

Химический состав воды источника 2 мыса Не Пройдешь
(Неверов, Хведченко, 1966)

Компонент	Содержание, мг/л	Компнент	Содержание, мг/л	Компонент	Содержание, мг/л
K	23,41	Mn	1,28	HPO ₄	0,20
Na	1362,47	Cu*	8,34	H ₂ SiO ₃	90,82
NH ₄	0,10	Cl	2364,91	HBO ₂	75,92
Mg	19,65	Br	Не опр.	H ₃ AsO ₃	Не опр.
Ca	175,82	I	»	H ₂ S	1,70
Fe ²⁺	Не обн.	F	2,0		
Fe ³⁺	»	SO ₄	111,65	С у м м а	4392,93
Al	»	HCO ₃	164,70	pH	6,51
				t, °C	51

* Определена спектрально.

ческого анализа всд этих источников, которые показывают, что термальные воды источников мыса Не Пройдешь по своему составу практически аналогичны гидротермам Горячего Пляжа на о. Кунашир, но отличаются от них исключительно высоким содержанием меди. Исходя из того, что в водах полностью отсутствует железо, можно, по-видимому, исключить поступление меди в воды современных источников из ранее сформированных рудопроявлений (в основном халькопирит-пиритового состава). По данным Ю. Л. Неверова и О. А. Хведченко), в грифонах источников и в настоящее время происходит отложение халькозина. Вероятно, что действующие ныне источники — остаточные проявления ранее активно действующей рудообразующей гидротермальной системы.

Рудопроявления в районе указанных источников представлены кварц-сульфидными, халцедон-опал-сульфидными жилами и прожилками небольшой мощности и крайне невыдержанной по простиранию. Отмечаются также минерализованные зоны дробления, в которых обломки окремненных пирокластов сцементированы халцедоном, опалом и пиритом. С пиритом здесь ассоциируют редкие зерна халькопирита, сфалерита и халькозина. Весьма интересны халцедон-халькопиритовые прожилки. Они, как правило, мало мощны (0,5—0,8 см), часто ветвятся и образуют раздувы по 5 см мощностью. В последних отмечаются полости, выполненные почковидными образованиями халцедона и халькопирита (рис. 1) (табл. XXVI, 1).

Халькопирит образует в одних случаях тонкие (0,5—1 мм) корочки на почках халцедона, в других — самостоятельные почковидные агрегаты. Под микроскопом, в отраженном свете устанавливается тонкозернистое строение корочек халькопирита и высокая их пористость. Отмечается большое количество включений пирита и мельчайших включений минеральных фаз типа сульфосолей сербра. Химический состав описываемого халькопирита изучался

Химический состав халькопирита

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Cu	34,70	546	In	Нет	—
Ag*	Нет	—	As*	»	—
Bi*	»	—	S	33,92	1058
Fe	29,65	531			
Zn*	Нет	—	С у м м а	98,27	—

*Обнаружены в виде микровключений.

с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 (табл. 3). В процессе анализа часто фиксируются микровключения, содержащие Zn (сфалерит) и Ag, Bi и As (неизвестный минерал).

Сфалерит образует, как правило, тонкие (до 1 см) мономинеральные прожилки и представлен всегда метаколлоидными разностями, тонкозональными фестончатыми и почковидными образованиями. В отдельных случаях в небольших щелевидных осевых полостях прожилков наблюдаются сложные почковидные (типа цветной капусты) агрегаты (табл. XXVII, 1). Цвет его в сплошной массе темно-бурый; в тонких осколках — светло-желтый. Под микроскопом, в отраженном свете описываемый сфалерит характеризуется метаколлоиднозернистой структурой. В отдельных фестонах наблюдается большое количество включений галенита, халькопирита и пирита. В виде индивидуализированных выделений эти минералы встречаются редко и обычно тесно ассоциируют друг с другом. При этом четко выдерживается последовательность выделений этих минералов — наиболее ранний пирит выделяется в виде мелких изометричных зернышек. На них нарастает галенит, агрегаты которого образуют как бы своеобразную кокардовую зону вокруг пиритовых ядер. На галенит нарастает халькопирит в виде кокардовых зон, сложенных небольшим количеством зерен, характеризующихся по периферии кокарды хорошо кристаллизованными формами. Помимо включений указанных выше минералов в сфалерите отмечаются многочисленные (неопределенные) пылевидные включения сульфидных фаз.

Изучение особенностей химического состава описываемого сфалерита, проводившееся с помощью рентгеновского микрозонда MS-46 (табл. 4), позволило установить, что он относится к маложелезистым разностям. В качестве изоморфных примесей содержит Cd и As, а также характеризуется присутствием обильных и весьма интересных микровключений. Среди последних отмечаются два типа. В одном из них постоянно совместно фиксируются медь и индий, что, по-видимому, обусловлено присутствием рокезита $CuZnS_2$. В другом типе микровключений постоянно отмечается набор трех

Химический состав сфалерита

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Zn	64	978	Cu*	Нет	—
Fe	0,04	—	As	0,16	2
Cd	0,44	3	S	31,02	968
In*	Нет	—			
Sn*	»	—	С у м м а	97,20	—

* Обнаружены в виде микровключений.

элементов: меди, цинка и олова, т. е. есть основания полагать, что они представлены кёстеритом — Cu_2ZnSnS_4 .

Таким образом, в процессе длительной разгрузки, начавшейся в четвертичное время и не завершившейся в настоящее, металлоносные хлоридно-натриевые гидротермы сформировали в пределах неогеновой толщи вулканогенно-осадочных пород мыса Не Пройдешь медно-цинковые рудопроявления жильного и прожилкового типа.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, В. М. ДУНИЧЕВ, Л. П. ШУРМАНОВ,
А. И. ЦЕПИН

К МИНЕРАЛОГИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЫШЬЯКОВЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ В РАЙОНЕ р. ОЗЕРНОЙ НА о. ШУМШУ (Курильские острова)

Проявления мышьяковой и цинковой минерализации на о. Шумшу были выявлены В. Е. Бевзом в 1966 г. Исследования, проводившиеся авторами в 1970 и 1972 гг., позволили собрать дополнительные данные по геологическому строению района и новые по минералогии рудопроявлений.

Зона гидротермально-измененных пород, вмещающих оруденение, прослежена почти на 4 км по тихоокеанскому побережью острова от мыса Почтарева до р. Озерной. Наиболее ярко зона проявлена в абразионном уступе морской террасы и в устьях ручьев. Здесь отчетливо видно, что гидротермальному изменению подверглись псефитовые и пепловые туфы среднего и кислого состава позднемiocен-плиоценового возраста. Эти породы прорваны верхнеплиоценовыми дайками андезито-базальтов; мощность даек варьи-

Химический состав вулканогенных образований верхнемиоцен-плиоценового возраста (о. Шумшу)

Компонент	Обр. 2/70	Обр. 5/70	Обр. 5а/70	Компонент	Обр. 2/70	Обр. 5/70	Обр. 5а/70
SiO ₂	65,19	69,51	67,41	CaO	4,24	2,97	4,25
TiO ₂	0,49	0,36	0,53	Na ₂ O	4,37	3,12	3,26
Al ₂ O ₃	16,98	14,99	15,16	K ₂ O	0,65	1,20	2,32
Fe ₂ O ₃	4,06	2,88	2,50	P ₂ O ₅	0,26	0,07	0,09
FeO	2,19	2,69	2,22	H ₂ O	—	—	—
MnO	0,15	0,05	0,13	С у м м а	100	100	100
MgO	1,42	2,17	2,13				

Примечание. Обр. 2/70 — пепловый туф, район мыса Курбатова; обр. 5/70 — пропилитизированный липарит, р. Яичная; обр. 5а/70 — пропилитизированный туф, р. Яичная.

Таблица 2

Химический состав вулканогенных образований плиоценового возраста (о. Шумшу)

Компонент	Обр. 6/70	Обр. 6а/70	Обр. 6б/70	Компонент	Обр. 6/70	Обр. 6а/70	Обр. 6б/70
SiO ₂	51,12	53,70	54,26	MgO	3,46	7,32	5,45
TiO ₂	0,98	1,23	0,93	CaO	10,57	4,43	8,79
Al ₂ O ₃	18,94	16,13	17,07	Na ₂ O	2,82	2,98	2,95
Fe ₂ O ₃	5,18	11,47	4,40	K ₂ O	0,89	1,14	1,07
FeO	5,64	1,34	4,77	P ₂ O ₅	0,26	0,16	0,14
MnO	0,14	0,10	0,16	С у м м а	100	100	100

Примечание. Обр. 6/70 — андезито-базальт, обломок из агломератового туфа, пос. Байково; обр. 6а/70 — псефитовый туф, пос. Байково; обр. 6б/70 — андезито-базальт и кка, пос. Байково.

рует от 10 до 30 м. В табл. 1, 2 приведены данные по химическому составу этих пород.

В пределах площади рудопоявлений туфы интенсивно пропилитизированы. В районе р. Озерной отмечается несколько линейно вытянутых, пропилитовых зон. Их простирание варьирует от 240 до 270°, падение почти вертикальное. В ряде случаев отмечалась приуроченность пропилитовых зон к контактам андезито-базальтовых даек. В пропилитизированных туфах наблюдаются многочисленные зоны дробления, сопровождающиеся резким осветлением пород, обусловленным более поздним их окварцеванием. Для окварцованных пород характерна обильная вкрапленность пирита.

В зонах дробления развиты многочисленные кварцевые жилы и прожилки с обильной вкрапленностью сфелерита, пирита, галенита, реальгара, аурипигмента, самородного мышьяка и более ред-

кими арсенопиритом, энаргитом и геокронитом. Мощность жил колеблется от 10 см до 0,7 м. В небольших обнажениях¹ отмечается крайняя невыдержанность в мощности жил по падению; жилы часто ветвятся и выклиниваются.

Кварц, слагающий жилы, массивный, среднезернистый с характерной гипидиоморфнозернистой структурой. В основной массивной массе жильного кварца отмечаются многочисленные друзовые полости. Размер полостей незначителен и варьирует от 5 до 10 мм в диаметре. Изредка встречаются более крупные щелевидные друзовые полости размером 0,6—0,8 × 3—4 см. Ответвляющиеся от основных жил прожилки сложены тонкошестоватым кварцем.

Сфалерит, как правило, отмечается в кварце в виде небольших выделений, представленных сростками тетраэдрических кристаллов с неровными корродированными гранями (табл. XXVII, 2). Нередко образует обособления однородных мелкозернистых агрегатов. Размеры этих обособлений широко варьируют от 0,5 × 3 см до 20 × 60 см. Очертания их неправильные; нередко агрегаты podobного рода нацело выполняют жильное тело. Вкрапленный сфалерит тесно ассоциирует с арсенопиритом и самородным мышьяком (табл. XXVIII, 1 и 2), а в мелкозернистых агрегатах — с галенитом и реже — с сульфосолями Cu и Pb.

Таблица 3

Химический состав сфалерита (о. Шумшу, р. Озерная). Аналитик А. И. Цепин

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Zn	66,0	1009	Ge	Нет	—
Cd	1,40	12	As	0,10	—
Fe	0,20	—	Se	Нет	—
Mn	Нет	—	S	31,90	995
Pb	0,10	—			
Tl	Нет	—			
			Сумма	99,70	—

Химический состав сфалерита, изученный с помощью рентгеновского микроанализатора MS = 46, приведен в табл. 3. Из анализа видно, что описываемый сфалерит относится к маложелезистым разновидностям и характеризуется высоким содержанием кадмия. Присутствие незначительных примесей свинца и мышьяка обусловлено, вероятно, микропримесями самородного мышьяка и галенита. Параметры элементарной ячейки $a = 5,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Галенит, ассоциирующий с мелкозернистым сфалеритом, отмечается в виде незначительных по размерам (0,01—0,1 мм) ксеноморфных зерен. В единичных случаях наблюдался в виде мелких (до

¹ Следует отметить весьма слабую обнаженность района исследований.

Химический состав галенита (о. Шумшу, р. Озерная). Аналитик А. И. Цепин

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Pb	87,33	420	As	Her	—
Ag	Her	—	Se	0,48	6
Bi	»	—	S	13,31	415
Sb	0,10	—			
			С у м м а	100,93	—

2 мм в поперечнике) хорошо образованных кристаллов кубо-октаэдрического облика. Характерной особенностью исследуемого галенита является довольно высокое содержание селена, в то время как в других сульфидах и сульфосолях он или отсутствует, или находится в крайне незначительных количествах. В табл. 4 приведены данные по химическому составу описываемого галенита (анализ выполнен А. И. Цепиным на рентгеновском микроанализаторе MS-46 (фирмы «Сатеса»).

Самородный мышьяк так же, как и сфалерит, является одним из наиболее распространенных минералов. Наиболее типичны его неправильные выделения в жильном кварце. Размеры их варьируют от долей миллиметра до 4—5 мм в диаметре. Сложены они агрегатом мелких взаимнопрорастающих и сдвойникованных зерен (табл. XXIX, 1, 2). Отмечаются выделения, представленные как бы монокристалльными, отчетливо зональными зернами. В скрещенных николях устанавливается, что указанные выше зональные зерна самородного мышьяка являются ярко выраженными двойниками прорастания (табл. XXX, 1, 2). Нередко самородный мышьяк наблюдается в полостях друзового кварца в виде хорошо образованных ромбоэдрических кристаллов, нарастающих на головки кварца. Размеры их невелики и, как правило, не превышают 2—3 мм. Кроме того, в друзовых полостях кварца встречаются иногда сферолиты самородного мышьяка, образование которых связано с расщеплением ромбоэдров в процессе их роста.

В табл. 5 приведены значения межплоскостных расстояний исследуемого самородного мышьяка. Особенности его химического состава были изучены с помощью микронзонда MS-46.

Данные анализа, приведенные в табл. 6, показывают, значительную чистоту с мородного мышьяка.

Реальгар тесно ассоциирует с самородным мышьяком, часто образуя вокруг его выделений тонкие оторочки, представленные плотными мелкозернистыми агрегатами. В виде мельчайших (0,05—0,1 мм) кристалликов он неравномерно рассеян в жильном кварце; более крупные (до 1—1,5 мм) его кристаллы наблюдаются как в порах оквдрцованных пород, так и в друзовых полостях кварца (табл. XXXI, 1). Облик кристаллов реальгара — призматический, при

Значения межплоскостных расстояний самородного мышьяка
(о. Шумшу, р. Озерная)

<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
6,96	2	2,250	4	1,370	4
6,55	2	2,046	8	1,283	6
6,26	4	1,943	4	1,199	7
3,49	6	1,878	8	1,116	6
3,169	5	1,771	5	1,108	3
3,025	5	1,710	3	1,087	5
2,753	10	1,652	5	1,064	5
2,531	3	1,549	7	0,995	7
2,354	1	1,387	5		

Таблица 6

Химический состав самородного мышьяка (о. Шумшу, р. Озерная).
Аналитик А. И. Цепин

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
As	98,40	Au	Нет
Sb	0,10	Ag	"
Bi	Нет		
Fe	"		
		Сумма	98,50

явном преобладании кристаллов короткопризматического габитуса.

Аурипигмент в жильном кварце отмечается значительно реже реальгара, хотя и не является редким минералом в описываемых рудопроявлениях. Чаще встречается в мелких пустотках жильного кварца в призальбандовых участках жил. Иногда аурипигмент нацело заполняет крупные друзовые полости, где выделяется в виде рыхлых образований, состоящих из комковатых и сферических микрорастяжений (табл. XXI, 2).

Относительно редки сульфосоли свинца и меди. Под микроскопом в тесной ассоциации с галенитом и сфалеритом отмечалось не менее четырех минеральных видов из группы сульфосолой; два из них энаргит и геокронит точно диагностированы; два другие вида, образующие тесные сростания с энаргитом и геокронитом, пока не определены.

Помимо мелкозернистых выделений, ассоциирующих с галенитом и сфалеритом, энаргит и геокронит наблюдаются в виде хорошо образованных кристаллов в друзовых полостях кварца (табл. XXXII, 1, 2).

Таблица 7

Химический состав энаргита (о. Шумшу, р. Озерная)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Cu	46,72	735	Se	0,04	—
As	16,79	224	S	31,39	979
Sb	3,59	29			
			Сумма	98,48	—

Таблица 8

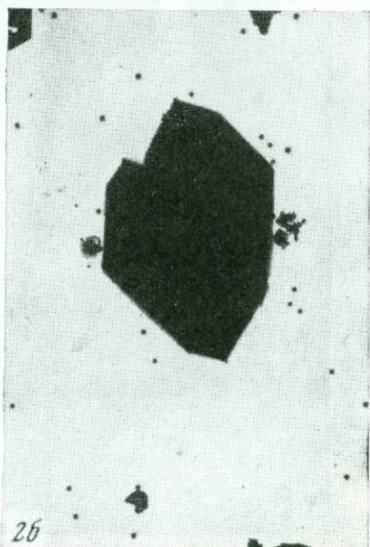
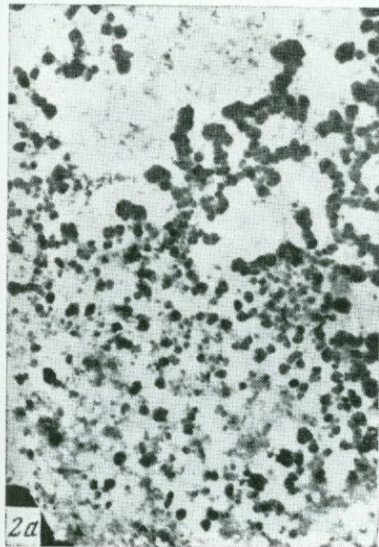
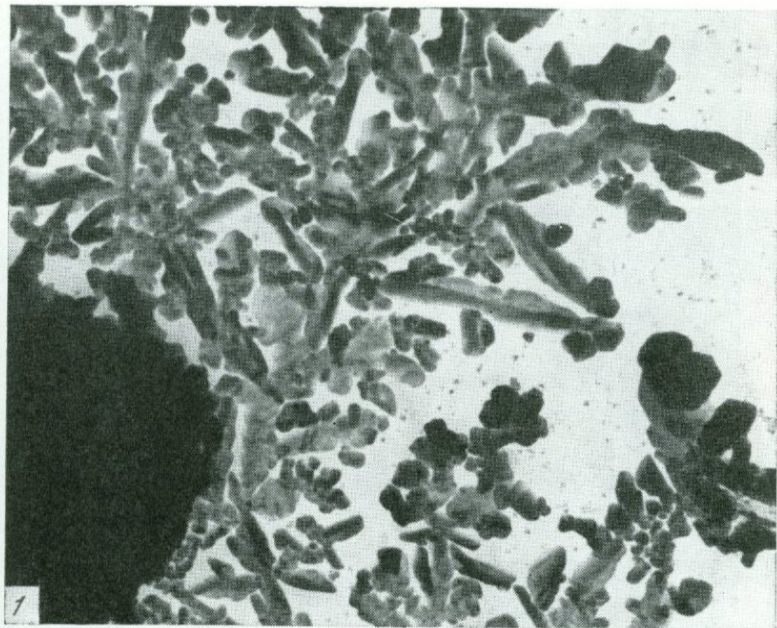
Химический состав геокронита (о. Шумшу, р. Озерная)

Компонент	Содержание, %	Атомные количества	Компонент	Содержание, %	Атомные количества
Pb	70,30	334	Se	0,08	—
Sb	9,88	81	S	18,51	577
As	4,26	56			
			Сумма	103,03	—

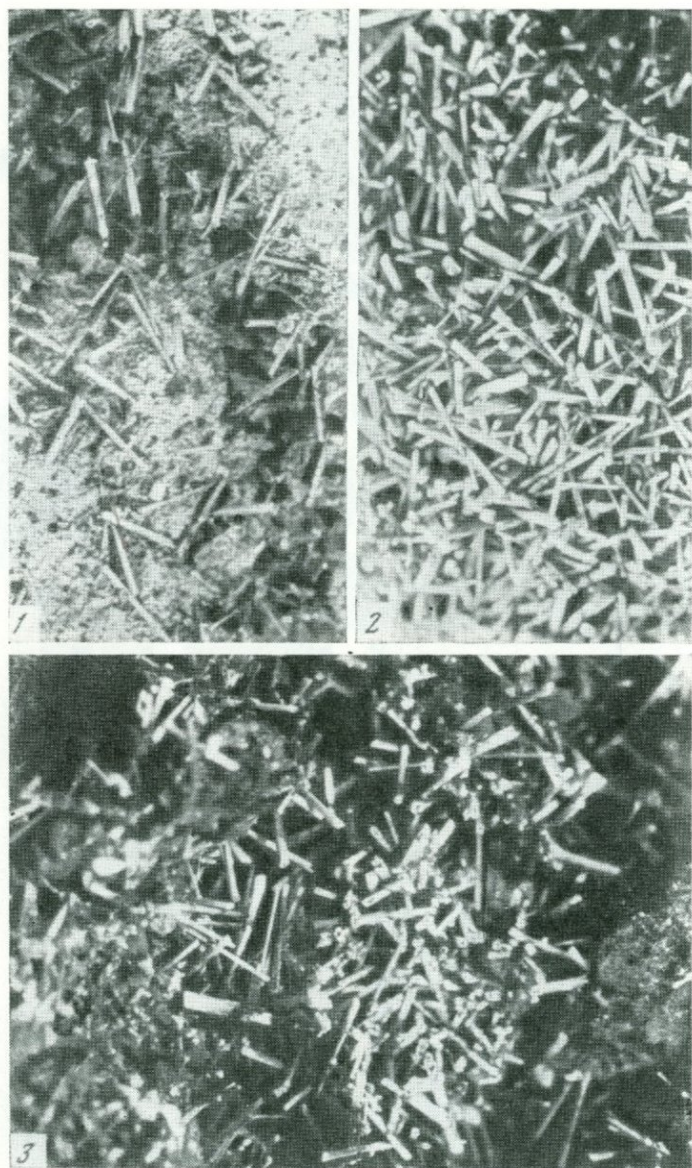
В табл. 7, 8 приводятся данные по химическому составу энаргита и геокронита, выполненные с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 (фирма «Сатеса») аналитиком А. И. Цепиным.

Таким образом, на о. Шумшу на значительной площади проявляются зоны пропилитизации и окварцевания, сопровождающиеся кварцевыми жилами с крайне интересными (по ассоциациям) рудопроявлениями мышьяка, цинка, свинца и меди.

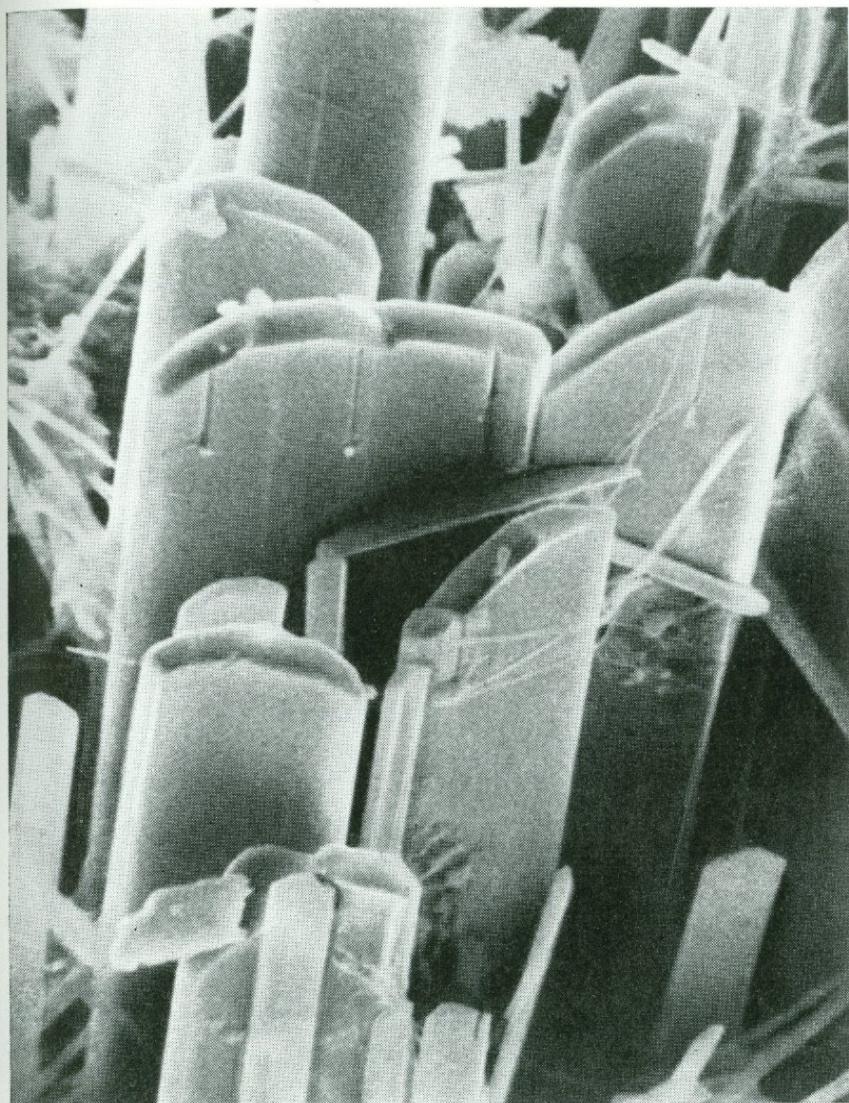
ТАБЛИЦЫ



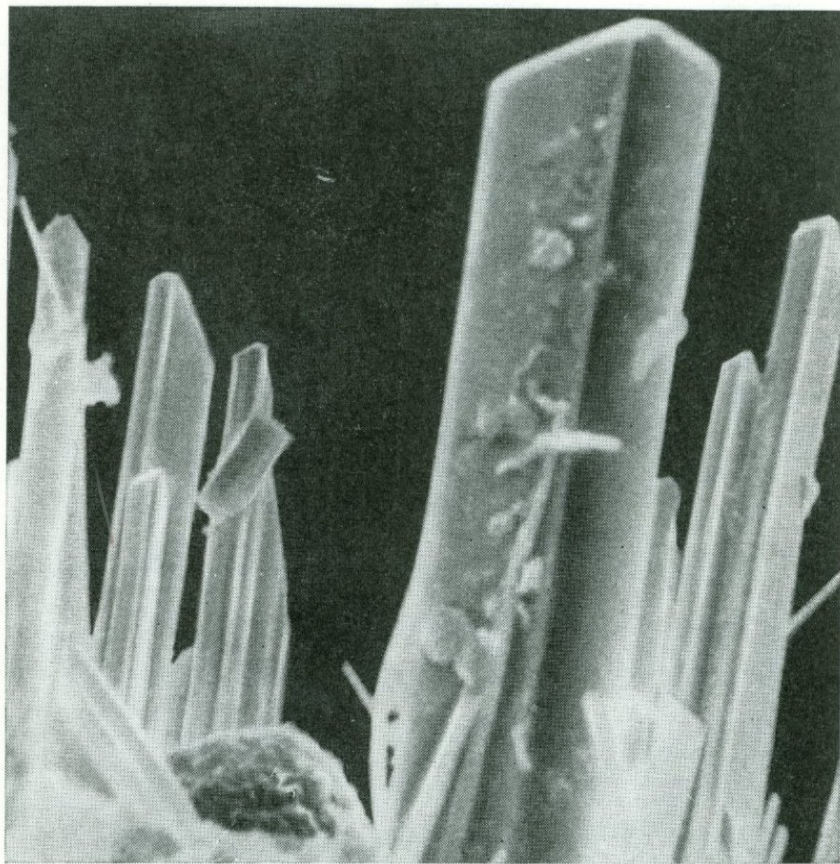
1 — дендритовидные сростки кристаллитов аурипигмента. Угольная реплика. Увел. 30 000; 2 — скопления мельчайших короткопризматических кристаллов реальгара (а). Метод суспензий. Увел. 20 000; б — хорошо ограниченный кристалл реальгара в ассоциации с мельчайшими кристалликами пирита. Метод суспензий. Увел. 5000



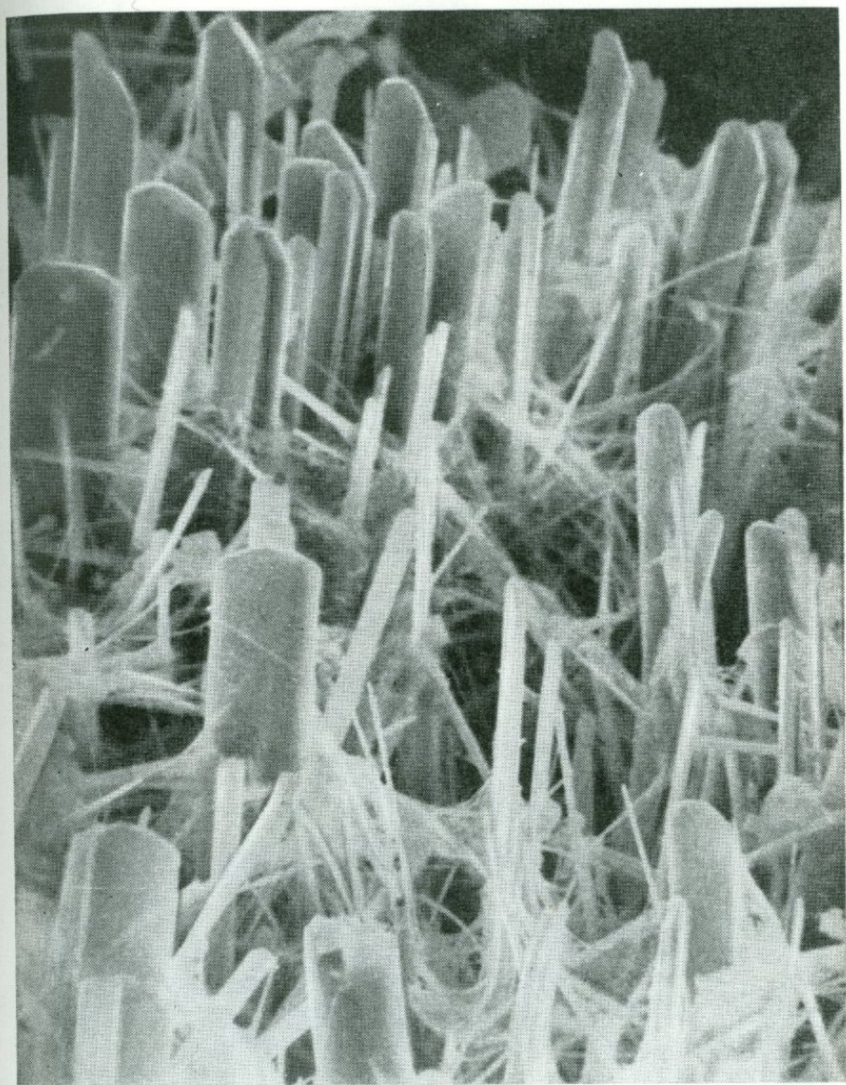
1 — длиннопризматические кристаллы реалгара на поверхности опаловой оторочки. Увел. 20; 2 — агрегат призматических кристаллов реалгара, цементирующих гравийный материал. Увел. 20; 3 — поля кристаллы реалгара на поверхности обломков опализированных пород. Увел. 20



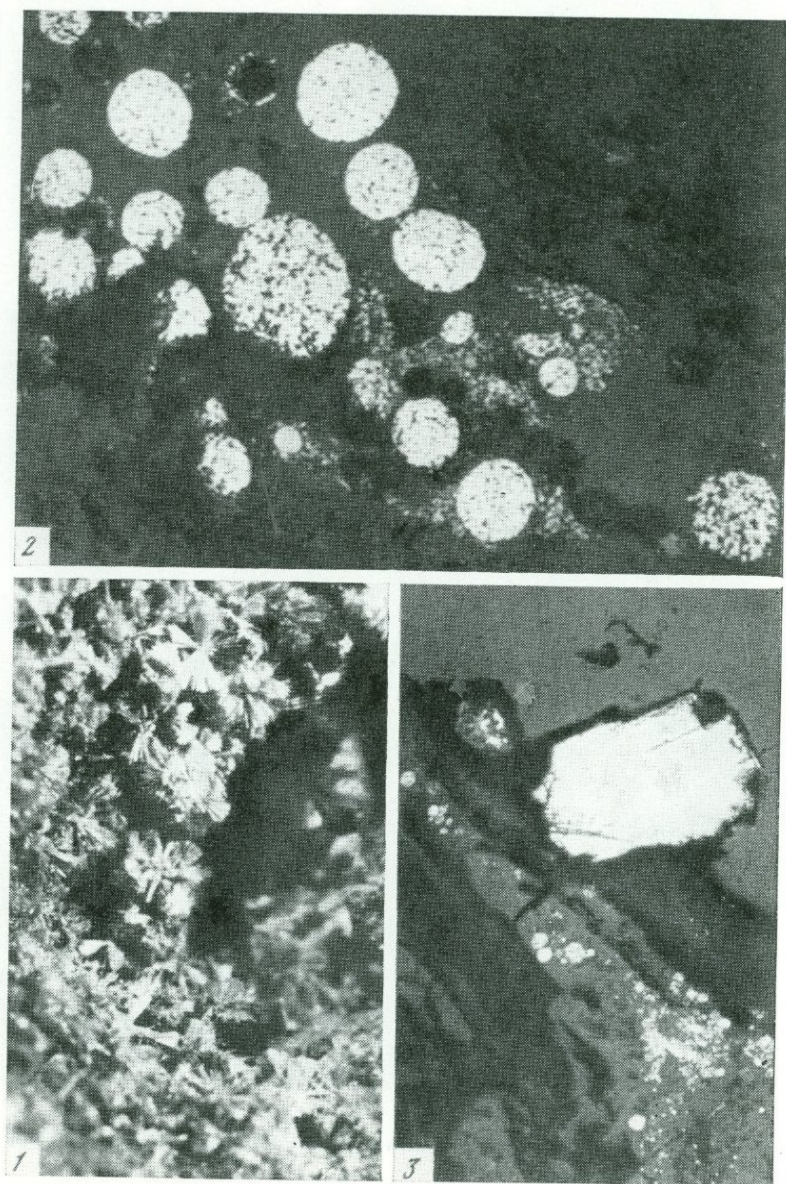
Микродрозы кристаллов антимонита на поверхности обломков пород. Растровый электронный микроскоп. Увел. 5000



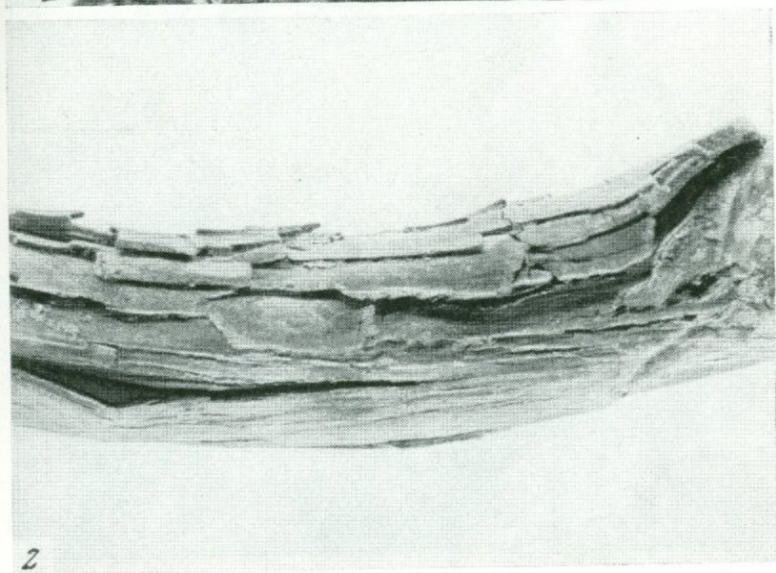
Характерные формы кристаллов антимонита. Растровый электронный микроскоп
Увел. 3000



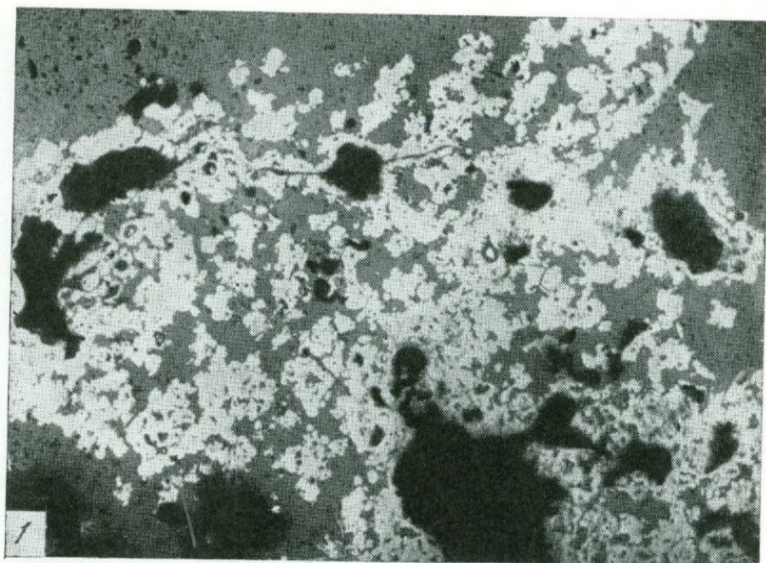
Строение цементационных агрегатов антимонита. Растровый электронный микроскоп. Увел. 1500



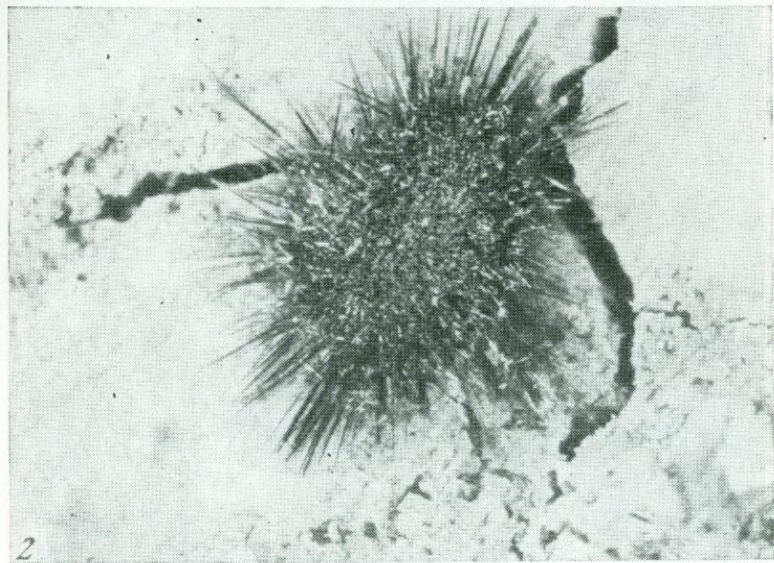
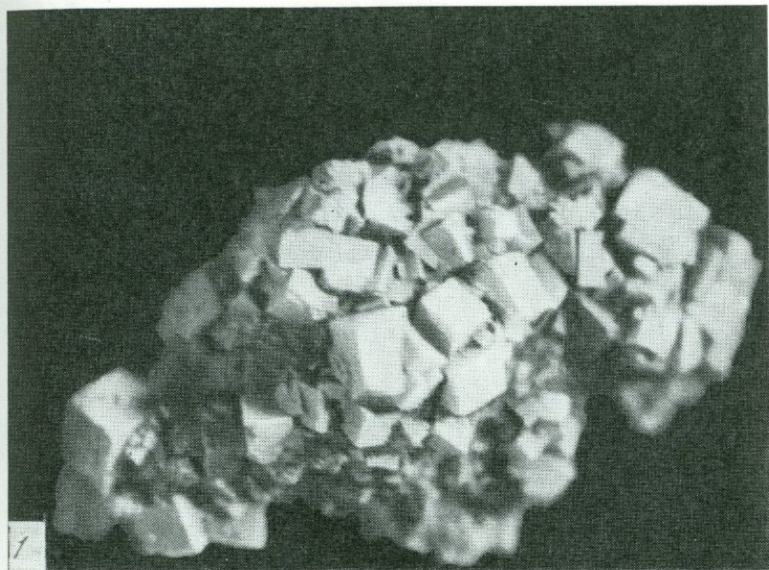
1 — радиально-лучистые агрегаты желтого игольчатого минерала, ассоциирующего с антимонитом. Увел. 22; 2 — глобулиты пирита (светлое) в опаловой массе (темное). Отраженный свет. Увел. 600; 3 — кристалл галенита на поверхности опаловой корки (в опале обильные включения глобулярного пирита). Отраженный свет. Увел. 90



1 — хлопьевидные и глобулярные частицы коллоидного сульфида мышьяка (As_2S_3) — метаурпигмента. Тонкие игольчатые — частицы (предположительно) кermезита. Метод суспензий. Увел. 30 000; 2 — древесина, пропитанная тонкодисперсным аурпигментом. Уменьш. 2



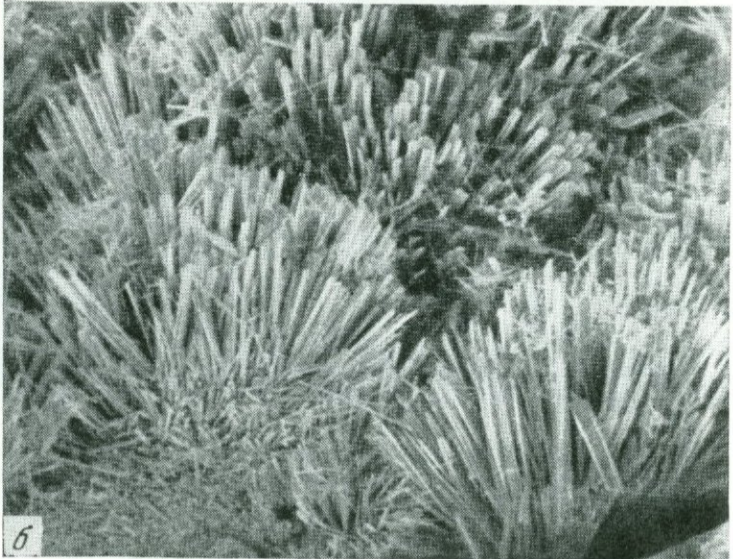
1 — пористая корочка тонкокристаллического реальгара. Отраженный свет. Увел. 90; 2 — губчатые агрегаты глобуль коллоидного сульфида мышьяка (As_2S_3) — метареальгара. Темные окристаллизованные частицы — реальгар. Угольная реплика. Увел. 20 000



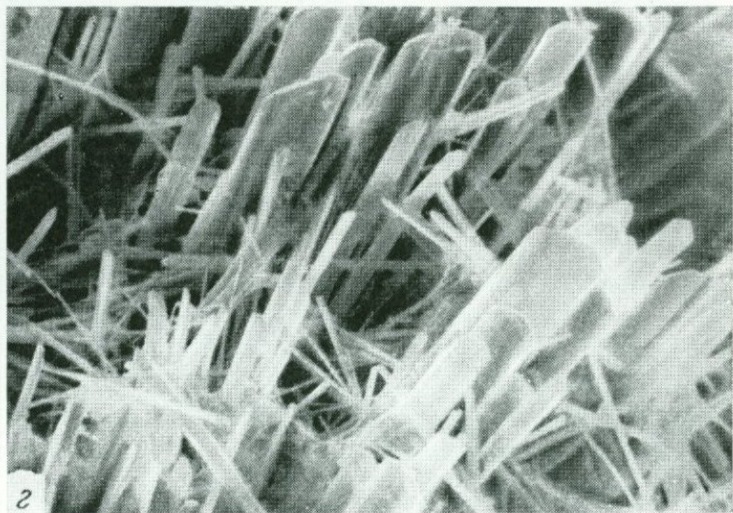
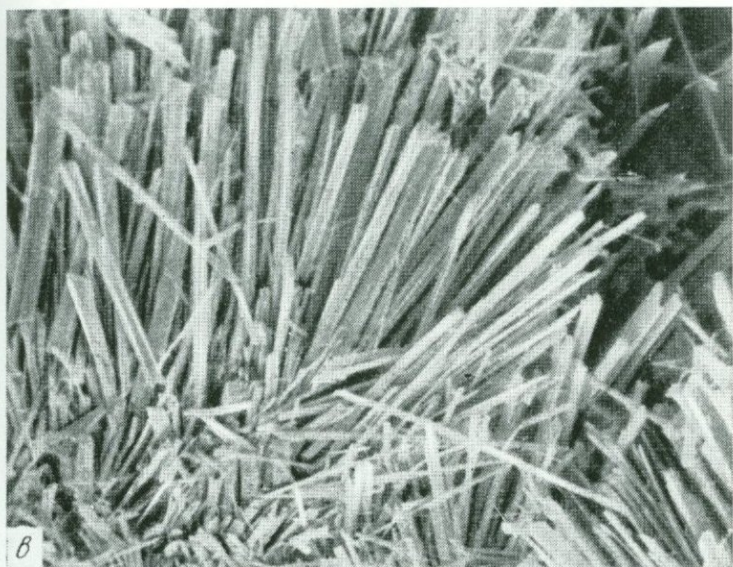
1 — сrostок кристаллов пирита из подводных воронок 4-го озера. Увел. 5;
2 — сферолит антимонита на поверхности монтмориллонитизированных туфов
(воронка Северная, 4-е озеро). Увел. 30



a



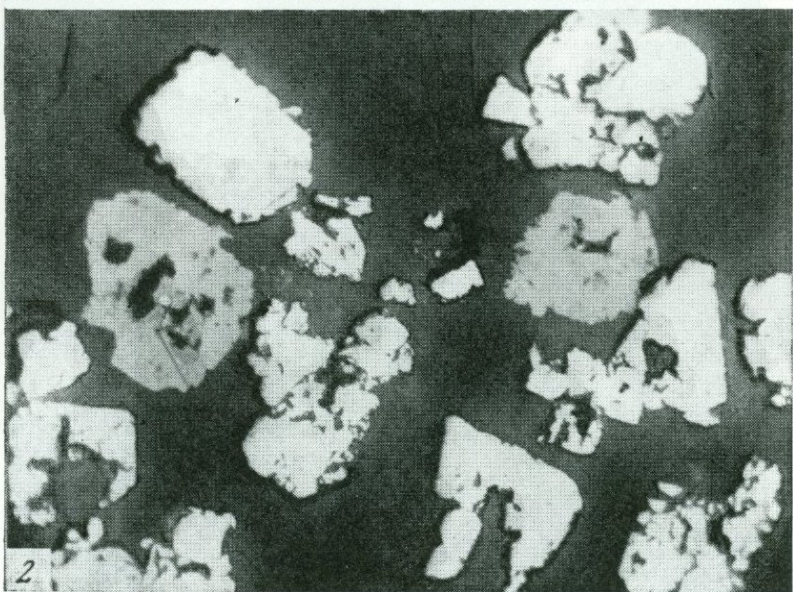
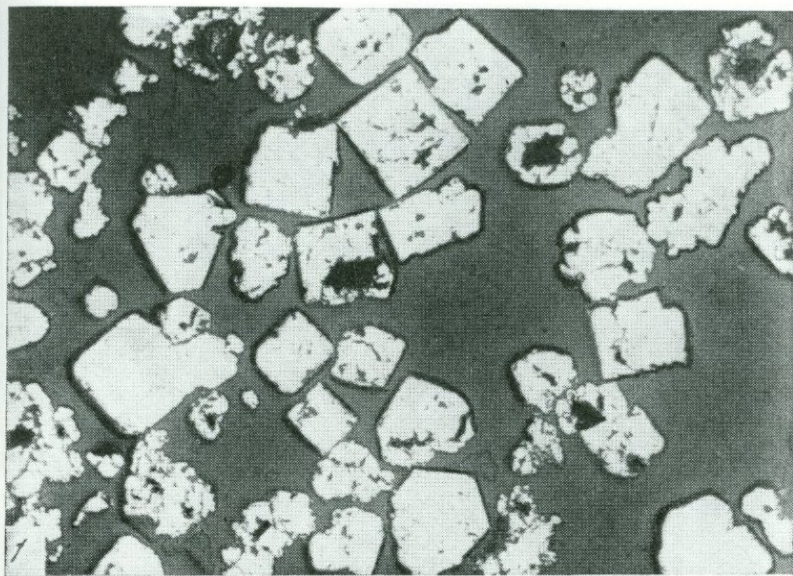
b



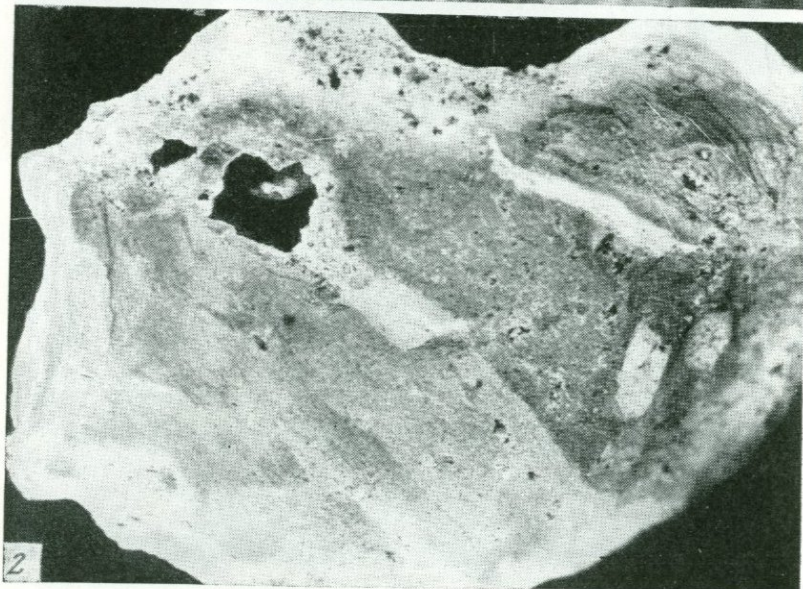
a — тонкая войлокообразная корочка (темно-серое) антимонита на поверхности стенки подводной воронки из восточного берега 4-го озера (натур. вел.); *б* — строение войлокообразной корочки антимонита под растровым электронным микроскопом — рыхлый агрегат сферолитов антимонита. Увел. 300; *в* — прикорневая часть одного из сферолитов; Увел. 750; *г* — периферическая часть сферолита; отчетливо наблюдается несколько зарождений антимонита. Увел. 1000



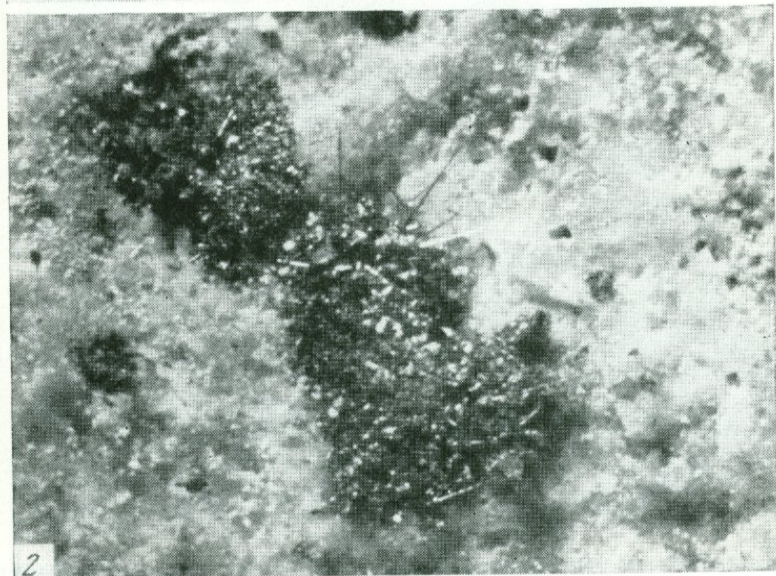
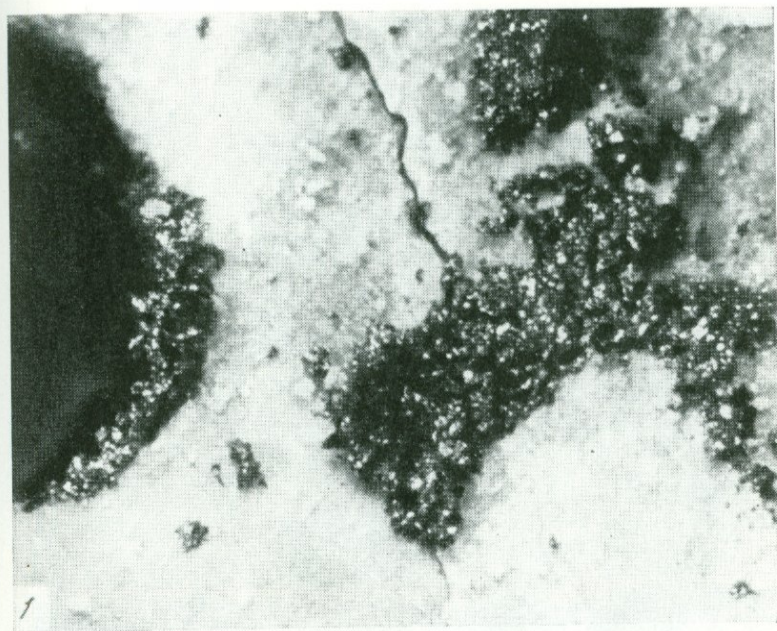
1 — оолиты опала из верхних участков котла. Уменьш. 2; 2 — кристаллы темной киновари в пористых опалитах. Увел. 20



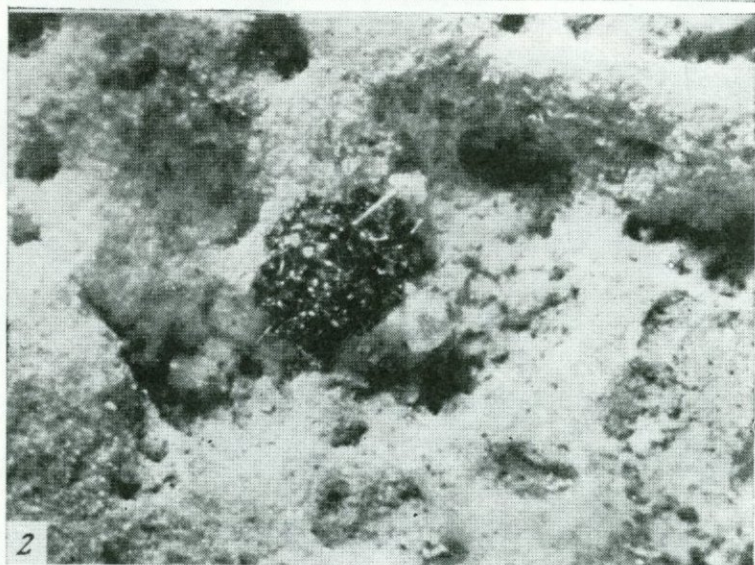
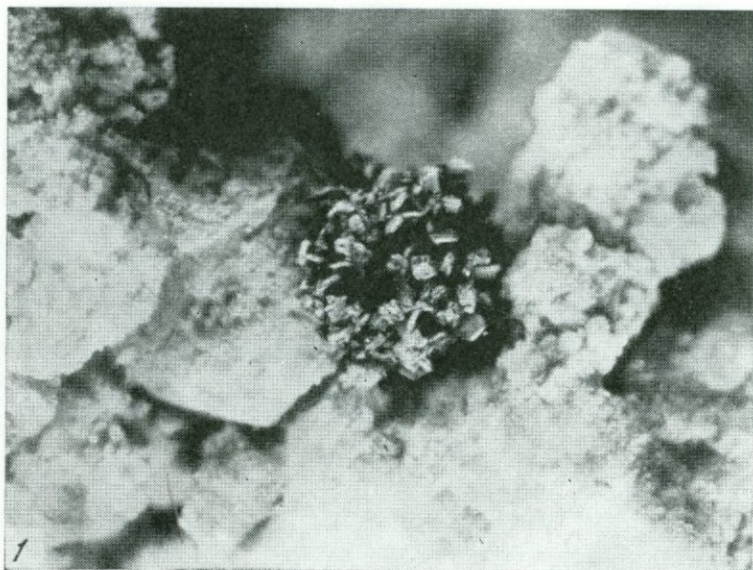
1 — особенности морфологии пирита в участках сажистых руд (кубические кристаллы пирита с элементами скелетного роста). Увел. 70; 2 — скелетные кристаллы пирита и киновари. Увел. 90



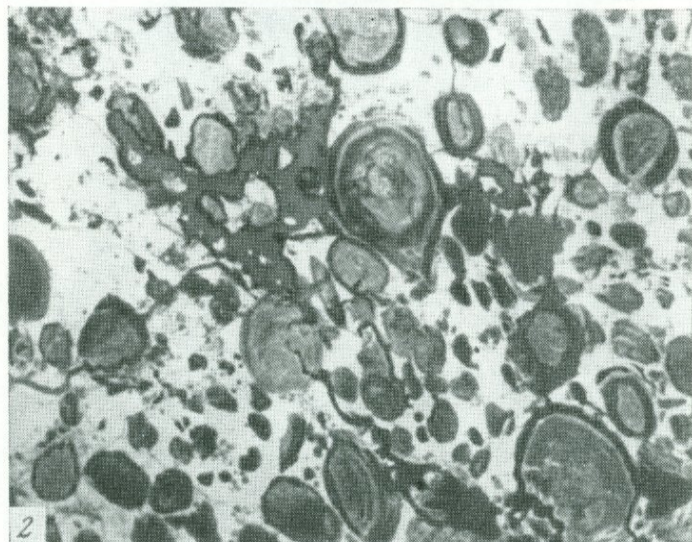
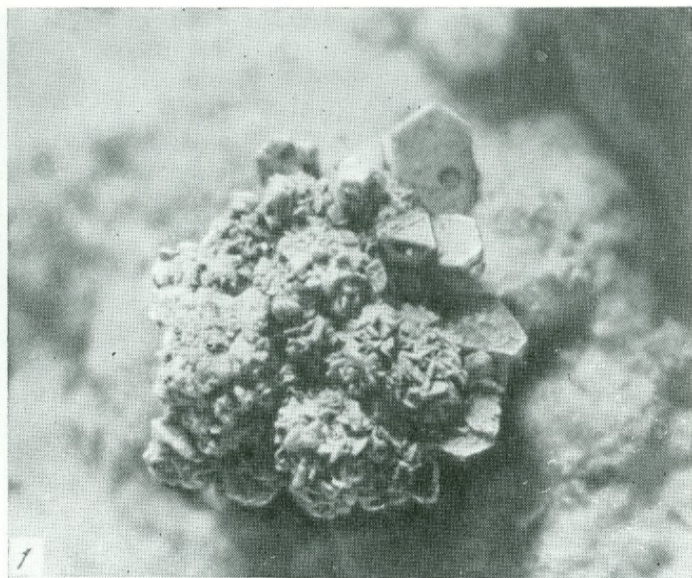
1 — плоскоромбовидные кристаллы киновари из прожилков в диатомитовидном опале. Увел. 20; 2 — крупные и мелкие полости в кремнистых породах, содержащие растворы. Косой свет. Natur. вел.



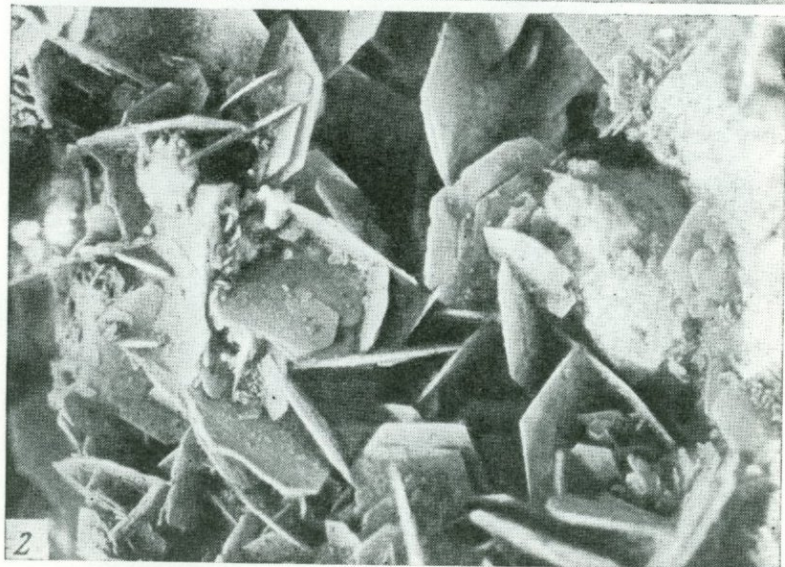
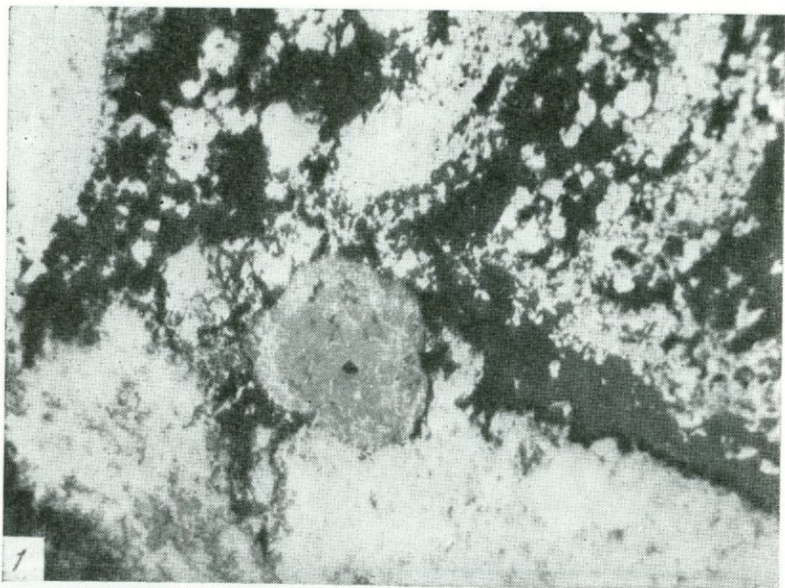
1 — мелкозернистые скопления галенита в полостях кремнистых пород. Косой свет. Увел. 50; 2 — скопление игольчатых кристаллов антимонита на поверхности мелкозернистых агрегатов галенита. Косой свет. Увел. 45



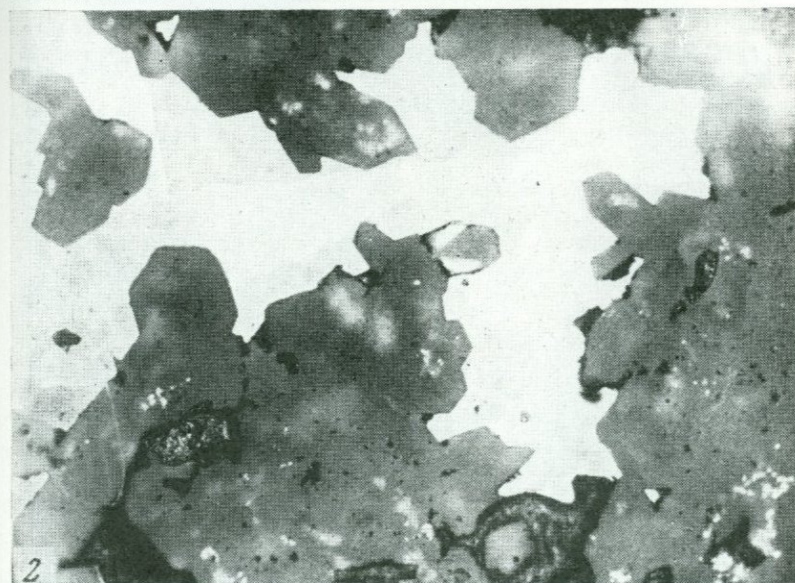
1 — сферолитовый агрегат ромбоэдрических кристаллов киневари. Белые комковатые образования — стяжения алунита. Косой свет. Увел. 45; 2 — сферолитовый агрегат игольчатой киневари. Косой свет. Увел. 45



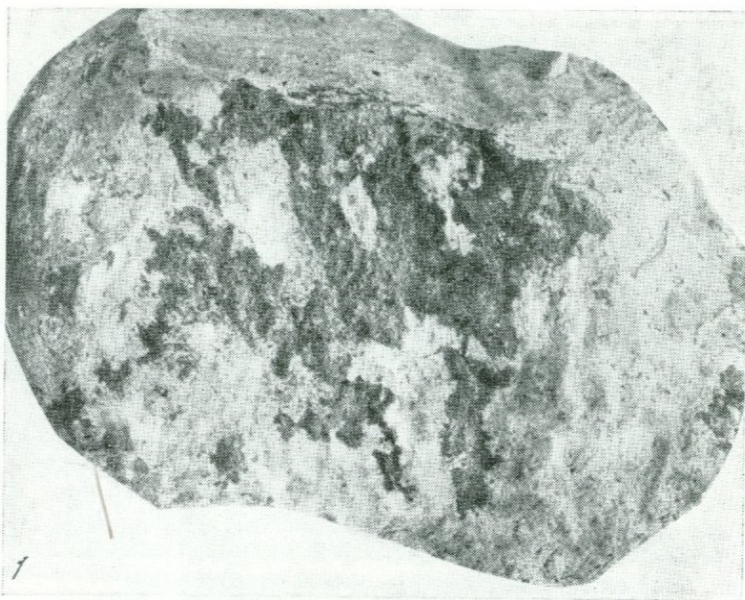
1 — группа сферолитов киновари; на их поверхности располагаются более крупные пластинчатые кристаллы киновари и тетраэдрические метациннабарита. Косой свет. Увел. 60; 2 — пирит-сфалерит-опаловые оолиты, сцементированные плотным тонкокристаллическим агрегатом пирита и марказита. Отраженный свет. Увел. 46



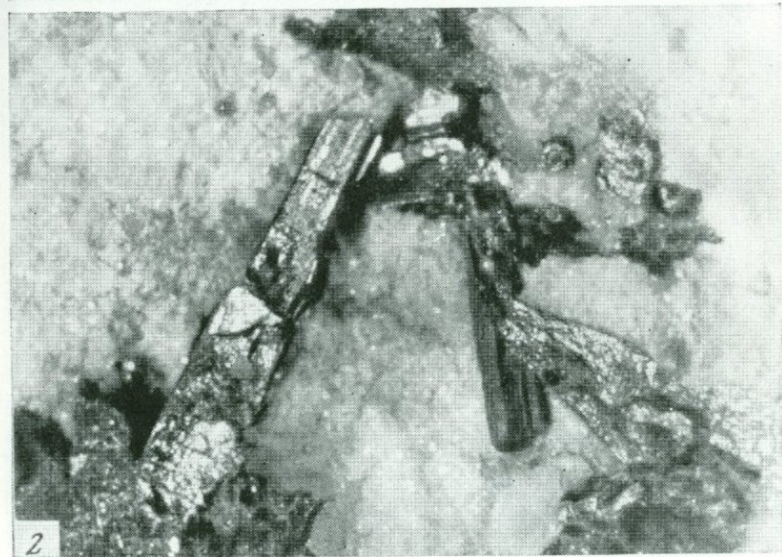
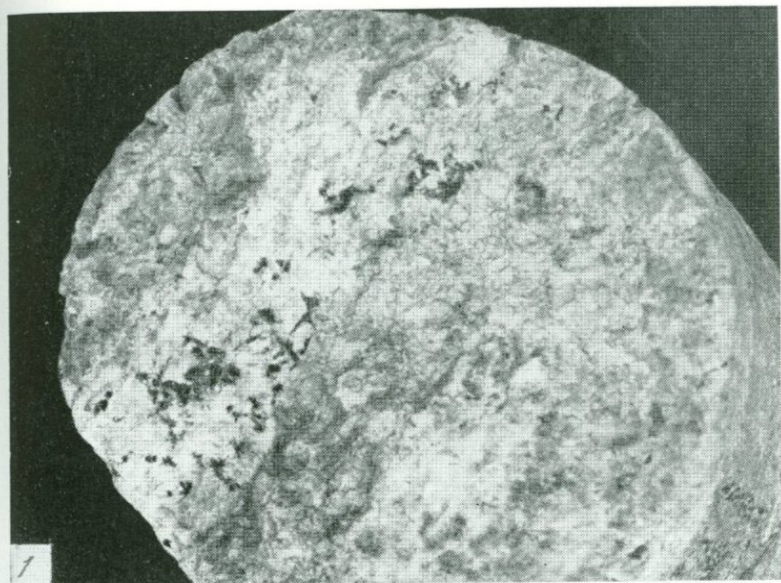
1 — округлое зерно сфалерита (серое) в цементирующей пиритомарказитовой массе. Отраженный свет. Увел. 150; 2 — взаимное прорастание кристаллов alunита. Косой свет. Увел. 20



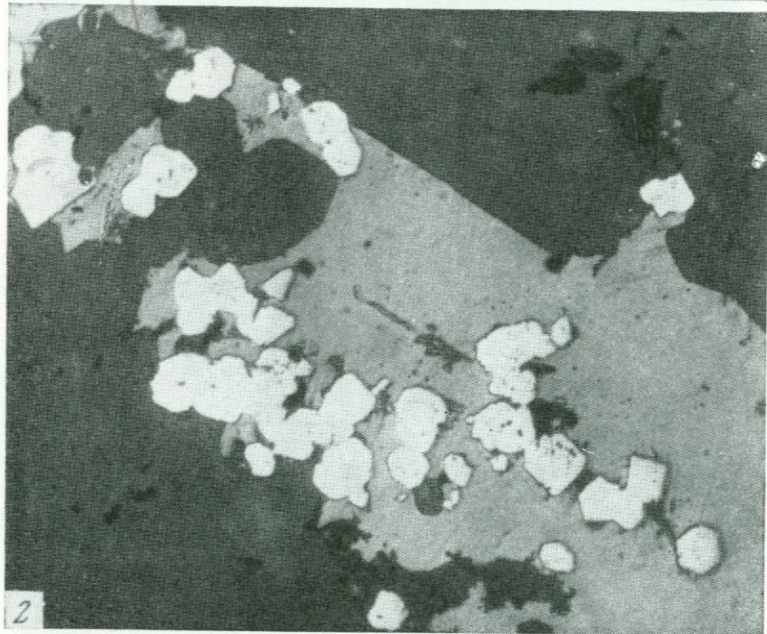
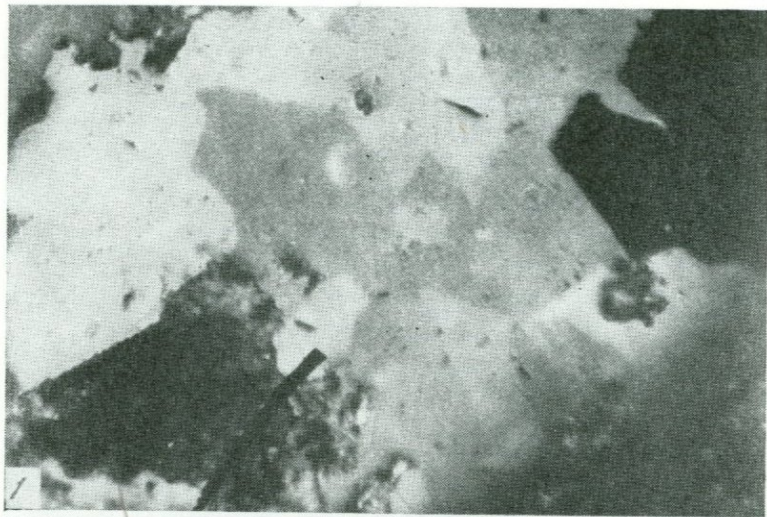
1 — выделение тонкокристаллического пирита в интерстициях алунита. Отраженный свет. Увел. 70; 2 — выделение крупнозернистого энергита в друзовых полостях алунита. Отраженный свет. Увел. 70



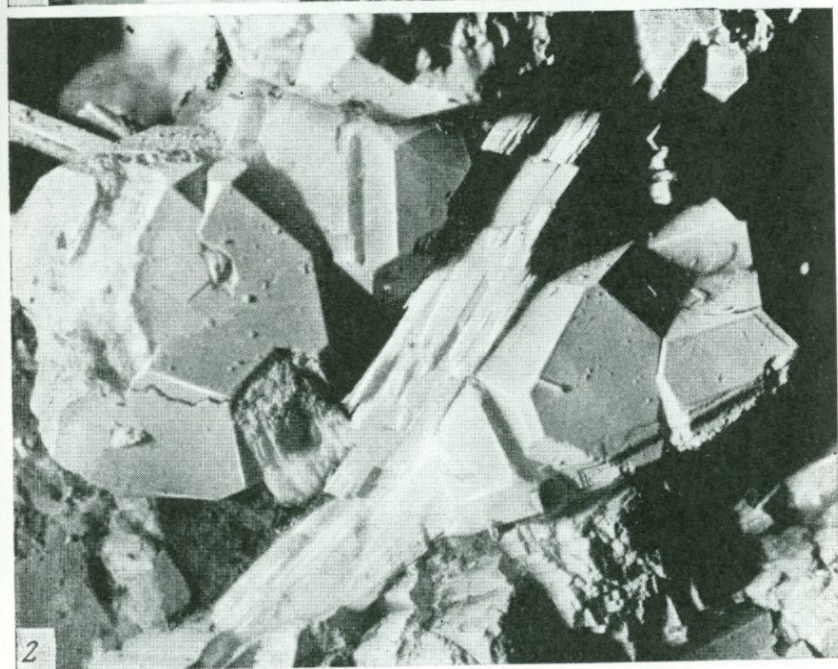
1 — прожилок переотложенного алунита с энергитом в опалитах, глубина 179 м, скв. 33. Natur. вел.; 2 — кристаллы энергита. Увел. 20



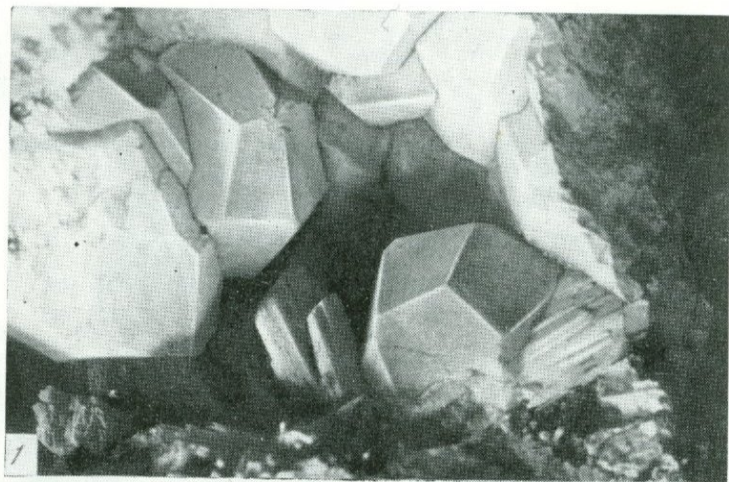
1 — однороднозернистый агрегат энаргита. Отраженный свет, с анализатором. Увел. 90; 2 — характер взаимоотношений энаргита (серое) с пиритом (белое), черное — опаловая масса. Отраженный свет. Увел. 70



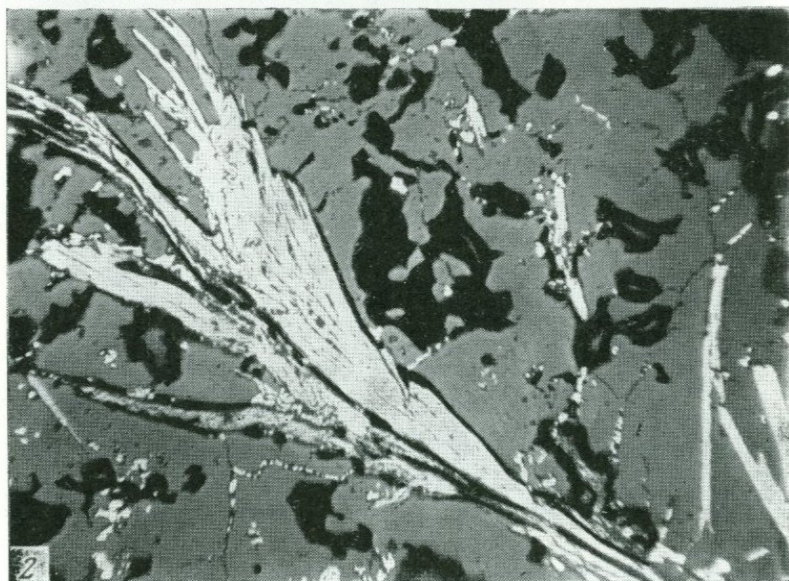
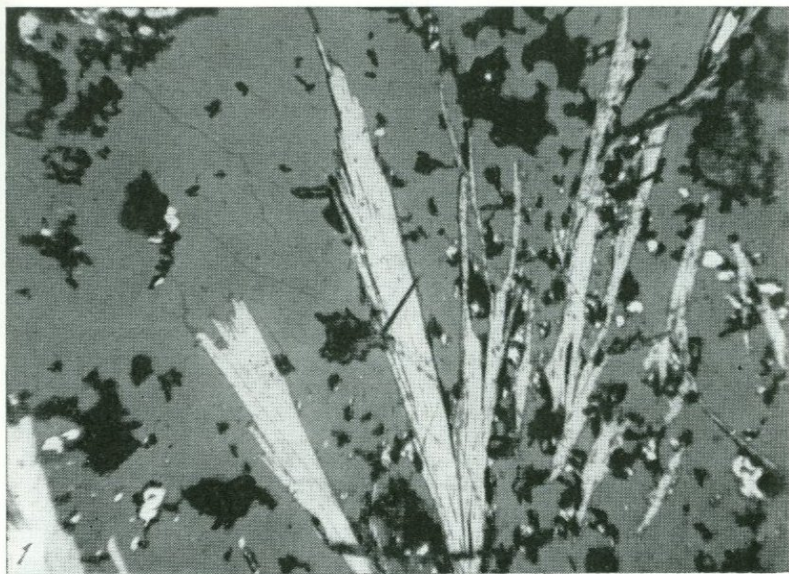
1 — прожилок люцитов в опалитах (обр. раскол в плоскости прожилка). Скв. 33, интервал 170—171 м. Натур. вел.; 2 — клиновидные двойники люцитов. Отраженный свет. Увел. 90



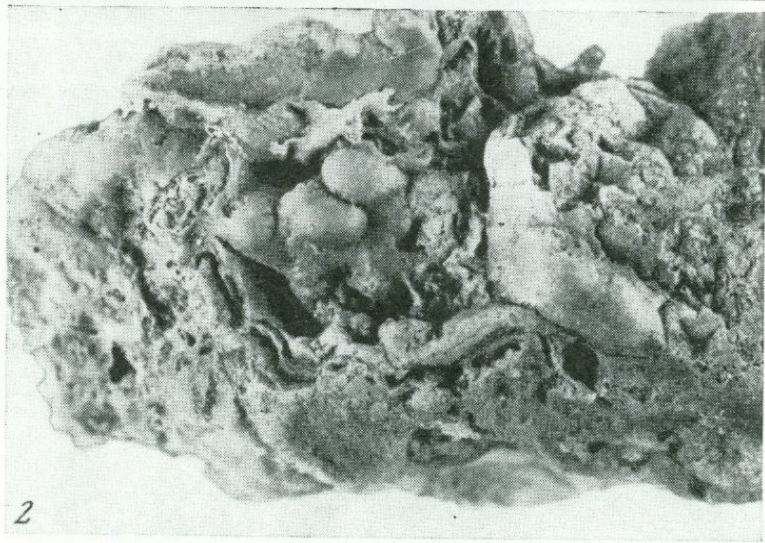
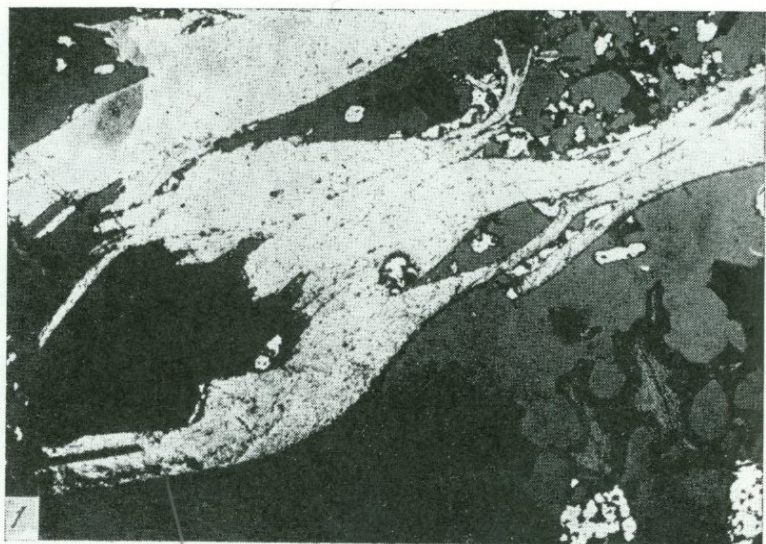
1 — взаимоотношения вайракита с кальцитом и ангидритом. Косой свет. Увел. 10;
2 — взаимоотношение вайракита с ломонитом. Косой свет. Увел. 20



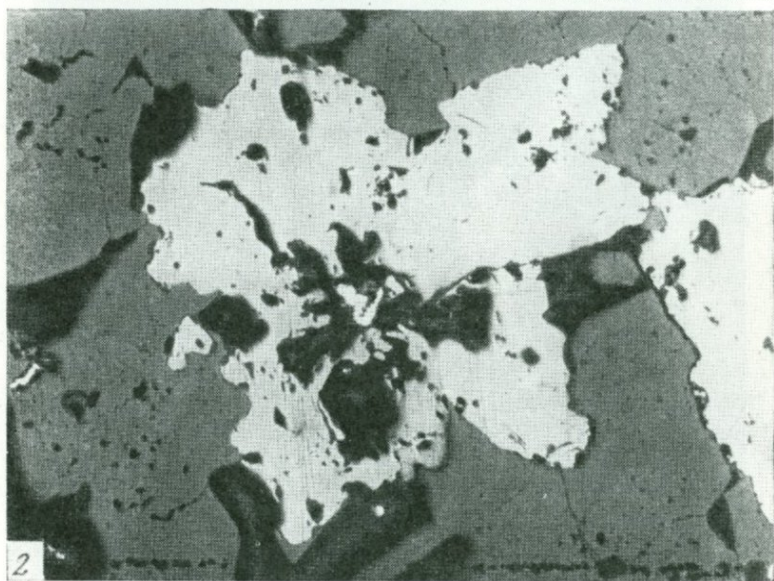
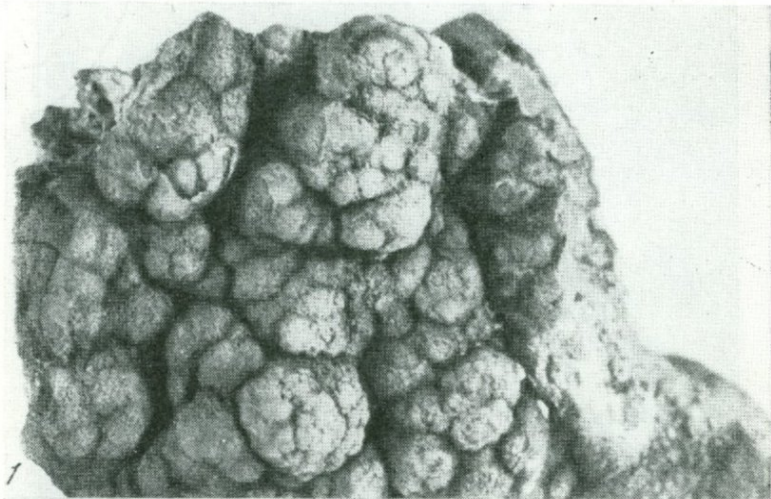
1 — друзы вайракита, ассоциирующего с ломонитом. Косой свет. Увел. 15; 2 — отпрепарированное захоронение песчано-атакамитовых конкреций в аллювиальной фации.



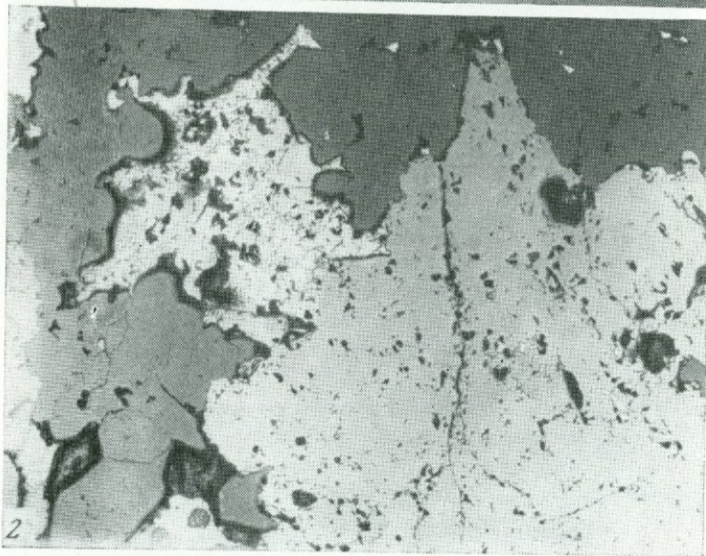
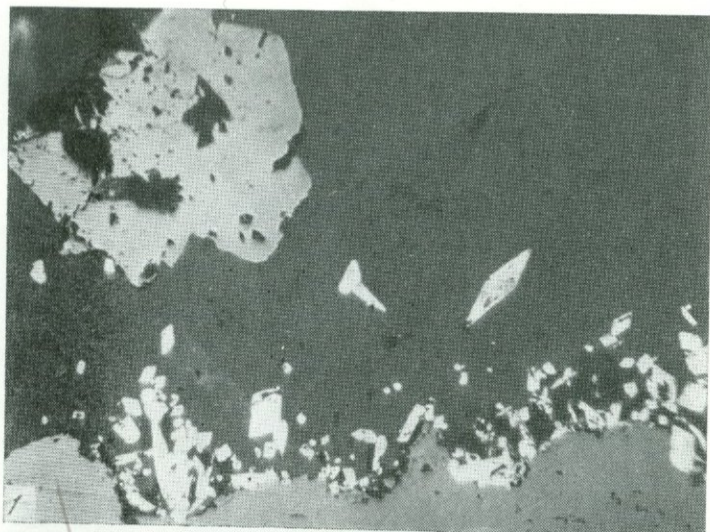
1 — радиально-лучистые выделения молибденита в приальбандовых участках кварц-молибденитовых прожилков. Белые удлиненные кристаллы — молибденит; белые изометричные зерна — пирит; серое поле — кварц; черное — поры. Отраженный свет. Увел. 35; 2 — расщепление пластинки молибденита в опаловой массе. Отраженный свет. Увел. 46



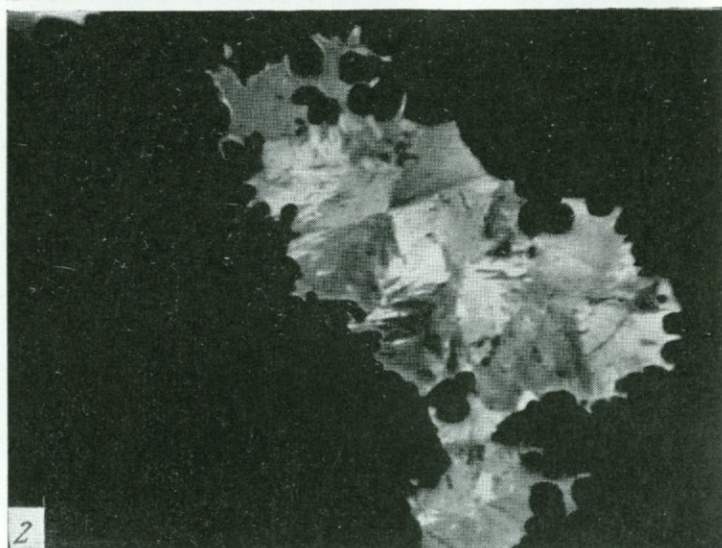
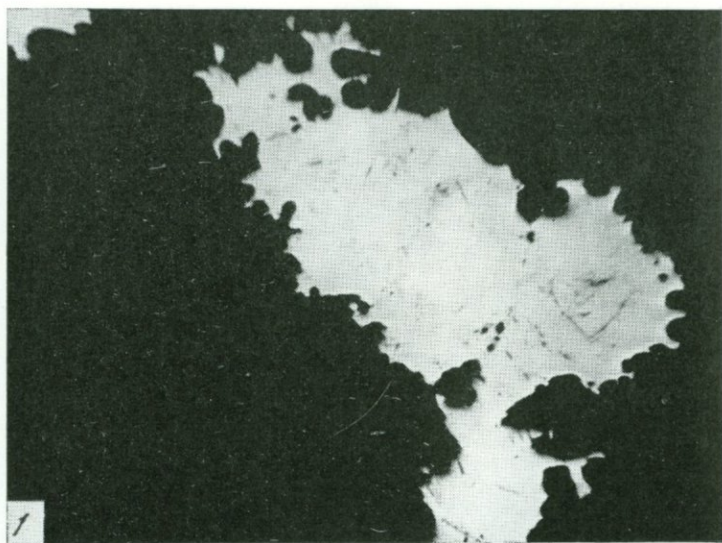
1 — взаимоотношения молибденита с пиритом. Отраженный свет. Увел. 70;
2 — почковидные агрегаты халькопирита в полостях кварцхалцедоновых прожилков. Увел. 1,5



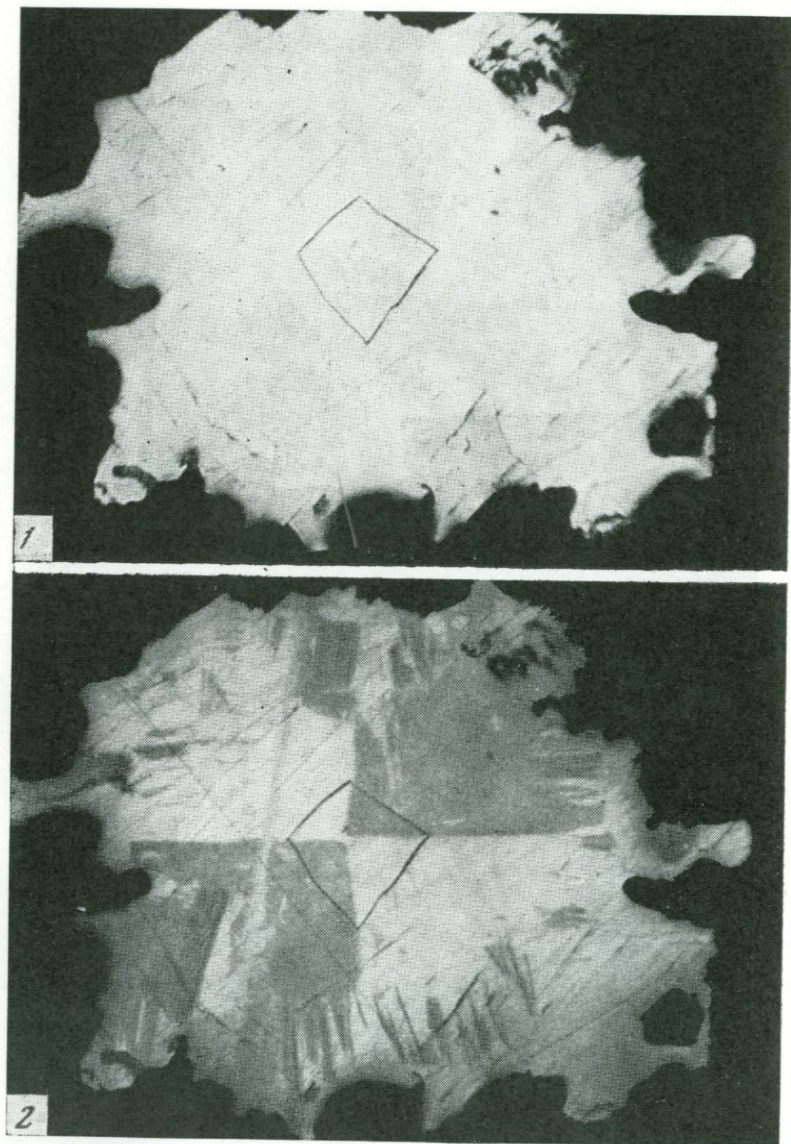
1 — почковидные образования сфалерита из полостей кварцхалцедоновых прожилков. Увел. 1,5; 2 — сросток радиально-ориентированных кристаллов сфалерита. Отраженный свет. Увел. 70



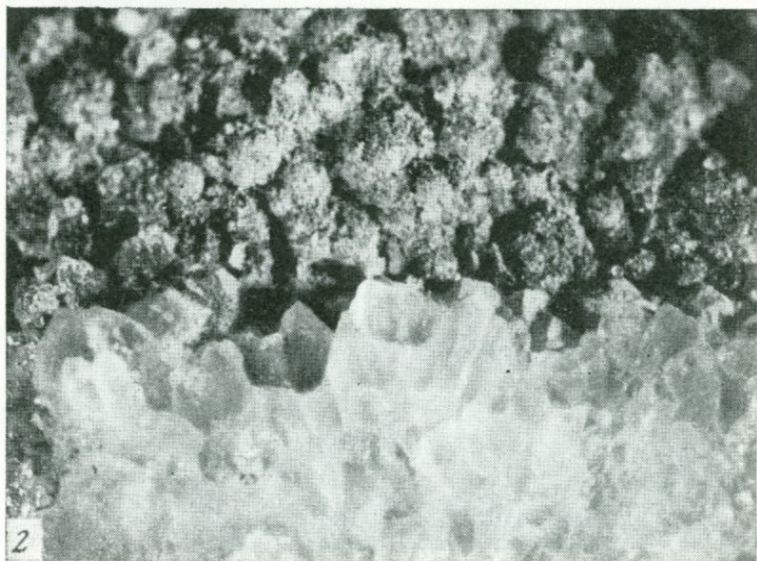
1 — сфалерит и арсенипитрит в кварце. Отраженный свет. Увел. 150; 2 — взаимоотношения сфалерита (серое) с самородным мышьяком (белое). Темно-серое — жильный кварц. Отраженный свет. Увел. 90



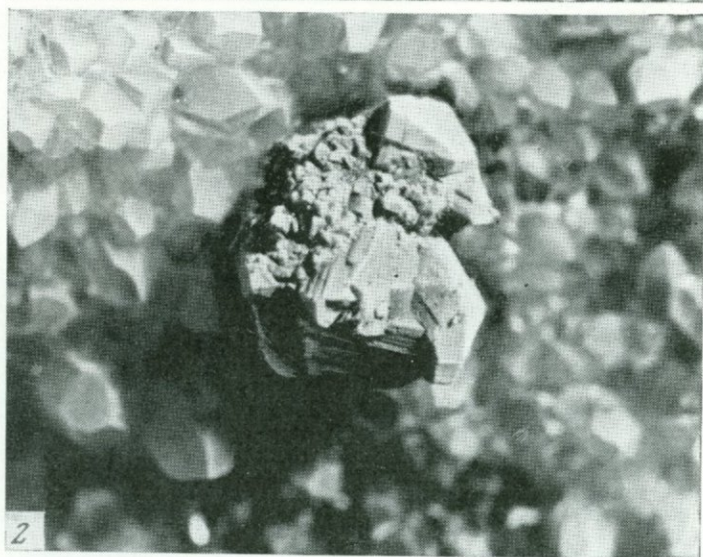
Характерные выделения самородного мышьяка в жильном кварце
1 — без анализатора; 2 — с анализатором. Отраженный свет. Увел. 70



Зональный кристалл самородного мышьяка (1); с анализатором выявляется двойниковое строение (2). Отраженный свет. Увел. 150



1 — кристалл реальгара в пустотке жильного кварца. Косой свет. Увел. 20;
2 — сферические и комковатые образования аурипигмента в друзовой полости кварца. Косой свет. Увел. 20



1 — кристалл энаргита в друзовой полости кварца. Косой свет. Увел. 15; 2 — срастание кристаллов геокронита и энаргита. Косой свет. Увел. 20

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

СОСТАВ И МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ ГИДРОТЕРМ

<i>Л. М. Лебедев, И. Б. Никитина.</i> Особенности состава и металлоносность гидротерм аппаратов вулканов (на примере вулканов Менделеева и Головнина)	5
<i>В. М. Дуничев.</i> Органические составляющие в гидротермах Курильских островов	25
<i>И. Б. Никитина.</i> Кадмий в сульфатно-хлоридных гидротермах вулканов Менделеева и Головнина (о. Кунашир).	30
<i>Л. М. Лебедев, И. Б. Никитина, И. А. Пляшкун, Г. В. Любомилова.</i> Об изменении концентраций рудных компонентов в кислых сульфатно-хлоридных гидротермах вулкана Менделеева во времени	33
<i>Л. М. Лебедев, И. Б. Никитина.</i> Изменение уровней концентрации халькофильных элементов в термальных рассолах Челекена во времени	38

СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

<i>Л. М. Лебедев, Т. И. Лосева, А. И. Цепин.</i> К минералогии современного мышьяков-сурьмяного оруденения в кальдере Узон на Камчатке	57
<i>А. В. Зотов, В. А. Волченкова, З. Ю. Котова, Г. Д. Миронова.</i> Физико-химические условия современного образования сульфидов мышьяка в кальдере Узон на Камчатке	77
<i>Л. М. Лебедев, Л. П. Шурманов, И. Б. Никитина.</i> Новые данные по минералогии колчеданной залежи на северо-восточном склоне вулкана Менделеева	104

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ С ПОРОДАМИ

<i>В. В. Наседкин.</i> Типизация процессов гидротермального изменения вулканических стекол и современное минералообразование	123
<i>В. А. Ильин.</i> К вопросу исследования энергетического баланса современных гидротермальных систем (в связи с гидротермальным метаморфизмом пород).	137
<i>Л. М. Лебедев.</i> Вайрацит и его парагенезис в пропилитовой зоне Паужетских гидротерм на Камчатке	155

МИНЕРАЛОГИЯ
СОВРЕМЕННЫХ И МОЛОДЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ
В РАЙОНАХ АКТИВНОДЕЙСТВУЮЩИХ
ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ И ВУЛКАНИЗМА

<i>Л. М. Лебедев, Л. П. Шурманов.</i> Рудопроявления оксихлоридов свинца и меди на Челекене	163
<i>В. С. Знаменский, Л. М. Лебедев.</i> Рудопроявление молибденита в хребте Богатырь (о. Итуруп, Курильские острова)	175
<i>Л. М. Лебедев, В. М. Дуничев, Г. А. Сидоренко.</i> О молибдените в опализированных пирокластах вулкана Билибина (о. Парамушир, Курильские острова).	183
<i>Л. М. Лебедев, Ю. Л. Неверов, Т. И. Лосева.</i> К минералогии четвертичных рудопроявлений мыса Не Пройдешь на о. Уруп (Курильские острова) . .	186
<i>Л. М. Лебедев, В. М. Дуничев, Л. П. Шурманов, А. И. Цепин.</i> К минералогии полиметаллических и мышьяковых рудопроявлений в районе р. Озерной на о. Шумшу (Курильские острова)	189
Таблицы.	195

Особенности состава и металлогенность гидротерм аппаратов вулканов (на примере вулканов Менделеева и Головинна). Лебедев Л. М., Никитина И. Б. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Изложены результаты детального изучения кислых и ультракислых гидротерм аппаратов вулканов Менделеева и Головинна; отмечены повышенные концентрации мышьяка, цинка, свинца и меди. В зонах глубинной циркуляции при сопряжении этих вод с сероводородными газовыми струями они обуславливают образование колчеданного оруденения. В приповерхностных зонах сопряженной разгрузки кислых гидротерм и слабощелочных сероводородных вод близкого состава формируются рудопроявления сульфидов мышьяка.

Табл. 11, илл. 2, библиограф. 5 назв.

УДК 549.88

Органические составляющие в гидротермах Курильских островов. Дуничев В. М. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Приводятся данные по изучению органических составляющих в гидротермах о. Кунашира и о. Итуруп. В газовом составе хлоридно-натриевых гидротерм установлено преобладание углеводородов над углекислым газом.

Табл. 3, библиограф. 5 назв.

УДК 553.7

Кадмий в гидротермах вулкана Менделеева и Головинна (о. Кунашир). Никитина И. Б. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Описываются метод концентрирования кадмия в исследуемых водах и методы его определения. Проведенные исследования показали, что содержания кадмия в гидротермах о. Кунашир колеблются в пределах 0,015—0,050 мг/л.

Табл. 1, библиограф. 11 назв.

УДК 553.7

Об изменении концентраций рудных компонентов в кислых сульфатно-хлоридных гидротермах вулкана Менделеева во времени. Лебедев Л. М., Никитина И. Б., Пляшкун И. А., Любимова Г. В. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Изучение металлогенности кислых гидротерм вулкана Менделеева, систематически проводившееся с 1968 г., позволило установить повышенные концентрации в них цинка, свинца, меди, мышьяка и сурьмы. Установлено значительное увеличение концентраций тяжелых металлов в период сейсмической и вулканической активностей. Концентрации металлов в сульфатно-хлоридных гидротермальных растворах, отобранных в интервале глубин 45—130 м, превышают таковые в источниках и также повышаются в периоды, предшествующие проявлению высокобалльных землетрясений на о. Кунашир.

Табл. 1, илл. 2, библиограф. 4 назв.

УДК 553.7

Изменение уровней концентраций халькофильных элементов в термальных рассолах Челекена во времени. Лебедев Л. М., Никитина И. Б. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Проведенные режимные исследования выявили вариации концентраций свинца и других халькофильных элементов с периодами в 10—11 лет, происходящими синхронно с изменениями активности свинца. Зафиксированы кратковременные всплески очень высоких концентраций свинца, являющиеся предвестниками высокобалльных землетрясений в данной сейсмоактивной провинции.

Табл. 1, илл. 5, библиограф. 4 назв.

К минералогии современного мышьяково-сурьмяного оруденения в кальдере Узон на Камчатке. Лебедев Л. М., Лосева Т. И., Цепин А. И. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Приведены данные детального минералогического изучения основных рудных минералов, образующихся в очагах разгрузки металлоносных гидротерм в кальдере Узона. Охарактеризованы рудные новообразования в гравелитовых отложениях Восточного термального поля и в подводных грифонах Фумарольного озера. Установлены аморфные аналоги реальгара и аурипигмента.

Табл. 20, илл. 21, библи. 10 назв.

УДК 550.41; 553.497

Физико-химические условия современного образования сульфидов мышьяка в кальдере Узон на Камчатке. Зотов А. В., Волченкова В. А., Котова З. Ю., Миронова Г. Д. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Изложены результаты детального геохимического исследования термальных вод на современном сурьмяно-мышьяковом рудопроявлении в кальдере Узон. Полевые наблюдения в сочетании с термодинамическими расчетами обнаруживают, что мышьяк, как в зоне переноса, так и в зоне его осаждения присутствует в растворах главным образом в виде гидрокомплекса $As(OH)_4^-$. Важнейшим фактором, ведущим к образованию сульфидов мышьяка (рентгеноаморфного As_2S_3 , аурипигмента и нескольких модификаций реальгара), наряду с понижением температуры и подкислением растворов является резкое увеличение в них содержания сероводорода.

Табл. 14, илл. 6, библи. 24 назв.

УДК 551.23; 553.232

Новые данные по минералогии колчеданной залежи на северо-восточном склоне вулкана Менделеева. Лебедев Л. М., Шурманов Л. П., Никитин И. Б. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

При изучении колчеданной залежи вулкана Менделеева были установлены наложенные на нее более молодые карманообразные тела, сложенные опаловыми, опал-пиритовыми и опал-пирит-сфалеритовыми пизолитами. Охарактеризованы новые для этой залежи минералы — сфалерит, галенит и антимонит.

Табл. 17, илл. 21, библи. 9 назв.

УДК 546.723; 549.324.3

Типизация процессов гидротермального изменения вулканических стекол и современное минералообразование. Наседкин В. В. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

В статье рассматриваются процессы изменения вулканического стекла в районах современной гидротермальной деятельности: на Камчатке и о. Кунашир Большой Курильской гряды. В зависимости от состава гидротермальных растворов со стеклом ассоциируют минералы группы каолинита и опал или минералы группы монтмориллонита и цеолиты. В процессе гидратации стекла в твердом состоянии могут протекать ионно-обменные реакции. В статье также приводятся результаты экспериментов по искусственной гидратации стекла в широком диапазоне температур от 200 до 900°. Показано, что при взаимодействии гидротермальных растворов со стеклом на первой стадии изменения образуется гидратированное стекло, в дальнейшем стекло замещается минералами, например цеолитами.

Табл. 9, илл. 3, библи. 6 назв.

УДК 553.064

К вопросу исследования энергетического баланса современных гидротермальных систем. Ильин В. А. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Рассмотрены процессы гидротермального изменения пород. На основе термодинамического расчета реакций, описывающих эти процессы, вычислены их тепловые эффекты. Показана идентичность зональности современных и древних гид-

ротермально-измененных пород, что позволило составить схему зональности пород до корней современных гидротермальных систем. С учетом энергетических эффектов процессов изменения пород, разгрузки вод и паров, а также кондуктивных теплопотерь составлен энергетический баланс гидротермальной системы. Сделан вывод, что основным фактором теплопотерь является конвективный. В целом по системе процессы изменения требуют расхода глубинной энергии по величине, сравнимой с таковым на региональный метаморфизм.

Табл. 4, илл. 3, библиограф. 37 назв.

УДК 546.723.549.324.3

Вайрацит и его парагенезис в пропилитовой зоне Паужетских гидротерм на Камчатке. Лебедев Л. М. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Характеризуются особенности парагенезиса вайрацита в пропилитизированных туфах Паужетского месторождения. Приведены данные по химическому составу вайрацита из Паужетки и Вайраки (Новая Зеландия).

Табл. 7, илл. 3, библиограф. 6 назв.

УДК 549.472.216

Рудопроявления оксихлоридов свинца и меди на Челекене. Лебедев Л. М., Шурманов Л. П. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Охарактеризованы специфические типы рудопроявлений оксихлоридов свинца, меди и серебра, приуроченных к древним русловым отложениям. Формирование рудопроявлений обусловлено кристаллизацией оксихлоридов из рассолов в условиях, характеризующихся высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала.

Табл. 4, илл. 7, библиограф. 4 назв.

УДК 553.462

Рудопроявление молибденита в хребте Богатырь (о. Итуруп, Курильские острова). Знаменский В. С., Лебедев Л. М. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Изложены данные по геологическим особенностям рудопроявлений молибденита в четвертичных породах хребта Богатырь на о. Итуруп (Курильские острова). Установлено, что глубина образования молибденового рудопроявления не превышала 450 м, а температура кристаллизации молибденита не превышает точку плавления моноклинной серы. Рентгенографическое изучение молибденита показало, что он представлен в основном ромбоэдрической модификацией дисульфида молибдена.

Табл. 1, илл. 4, библиограф. 6 назв.

УДК 553.462

О молибдените в опализированных пирокластах вулкана Билибина (о. Парамушир, Курильские острова). Лебедев Л. М., Дуничев В. М., Сидоренко Г. А. — В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Кратко охарактеризовано рудопроявление молибденита, приуроченное к фумарольному полю эффузивного конуса вулкана Билибина. Установлено, что молибденит этих близповерхностных рудопроявлений представлен как ромбоэдрическим, так и гексагональным полиптипами, тесно ассоциирующими друг с другом.

Табл. 2, илл. 2.

УДК 553.462

К минералогии четвертичных рудопоявлений мыса Не Пройдешь на о. Уруп (Курильские острова). Лебедев Л. М., Неверов Ю. Л., Лосева Т. И.— В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977.

Показано, что в районе мыса Не Пройдешь на о. Уруп в процессе длительной разгрузки хлоридно-натриевых гидротерм, начавшейся в четвертичное время и еще не завершившейся в настоящее, сформированы медно-цинковые рудопоявления жильного и прожилкового типов.

Табл. 4, илл. 2, библи. 1 назв.

УДК 553.064

К минералогии полиметаллических и мышьяковых рудопоявлений в районе р. Озерной на о. Шумшу (Курильские острова). Лебедев Л. М., Дуничев В. М., Шурманов Л. П., Цепин А. И.— В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М., «Наука», 1977. ¶

Характеризуется зона гидротермального изменения вулканогенных пород, вмещающая полиметаллическое и мышьяковое оруденения, представленные жилами и прожилками кварца с пиритом, сфалеритом, галенитом, энаргитом, геокронитом, реальгаром, аурипигментом и самородным мышьяком.

Табл. 8, илл. 9.

**СОВРЕМЕННЫЕ
ГИДРОТЕРМЫ
И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ**

Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии

Редактор издательства **Н. В. Знаменская**
Художник **В. И. Соболев**
Художественный редактор **И. К. Капралова**
Технический редактор **С. Г. Тихомирова**
Корректор **Ю. Л. Косорыгин**

Сдано в набор 14/VI 1977 г.

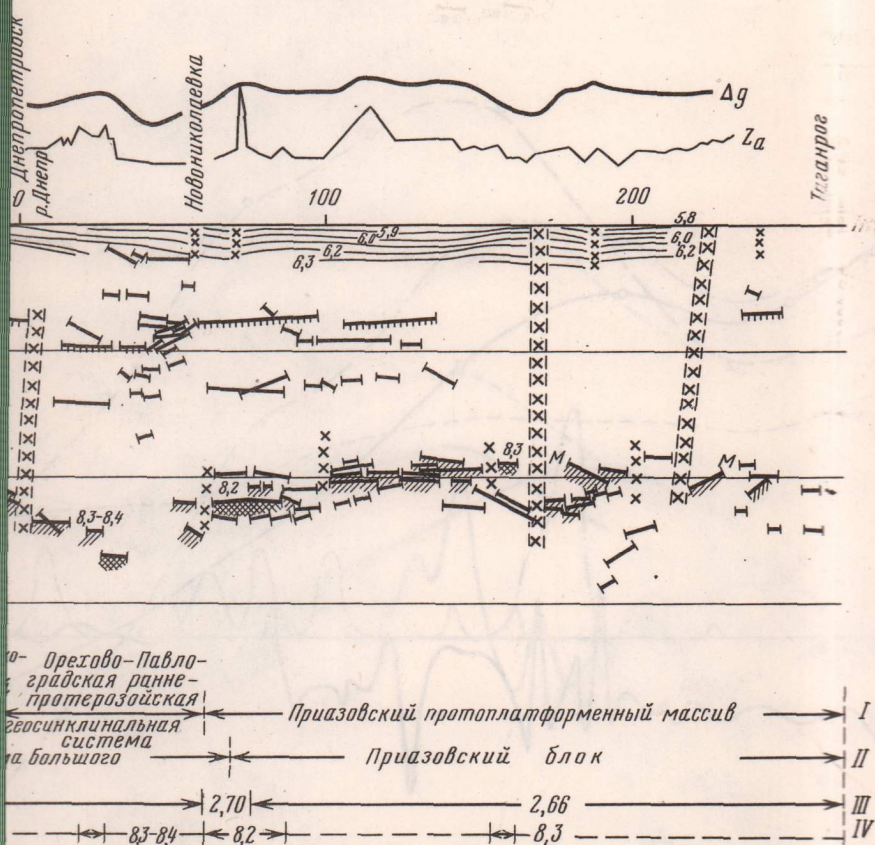
Подписано к печати 14/X-1977 г.

Формат 60×90^{1/16} Бумага типографская № 1.
Усл. печ. л. 12,75+2п. л. вкл. Уч.-изд. л. 15,8
Тираж 900. Т-18601. Тип. зк. 2512
Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Наука»
117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а
2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1 р. 60 к.

2255



I-I — тектонические зоны по данным ГСЗ; II-II — тектонические зоны по геологическим данным; III-III — участки одинаковой плотности приповерхностных пород, г/см³; IV-IV — участки раздела М, для которых определены значения граничных скоростей, км/с

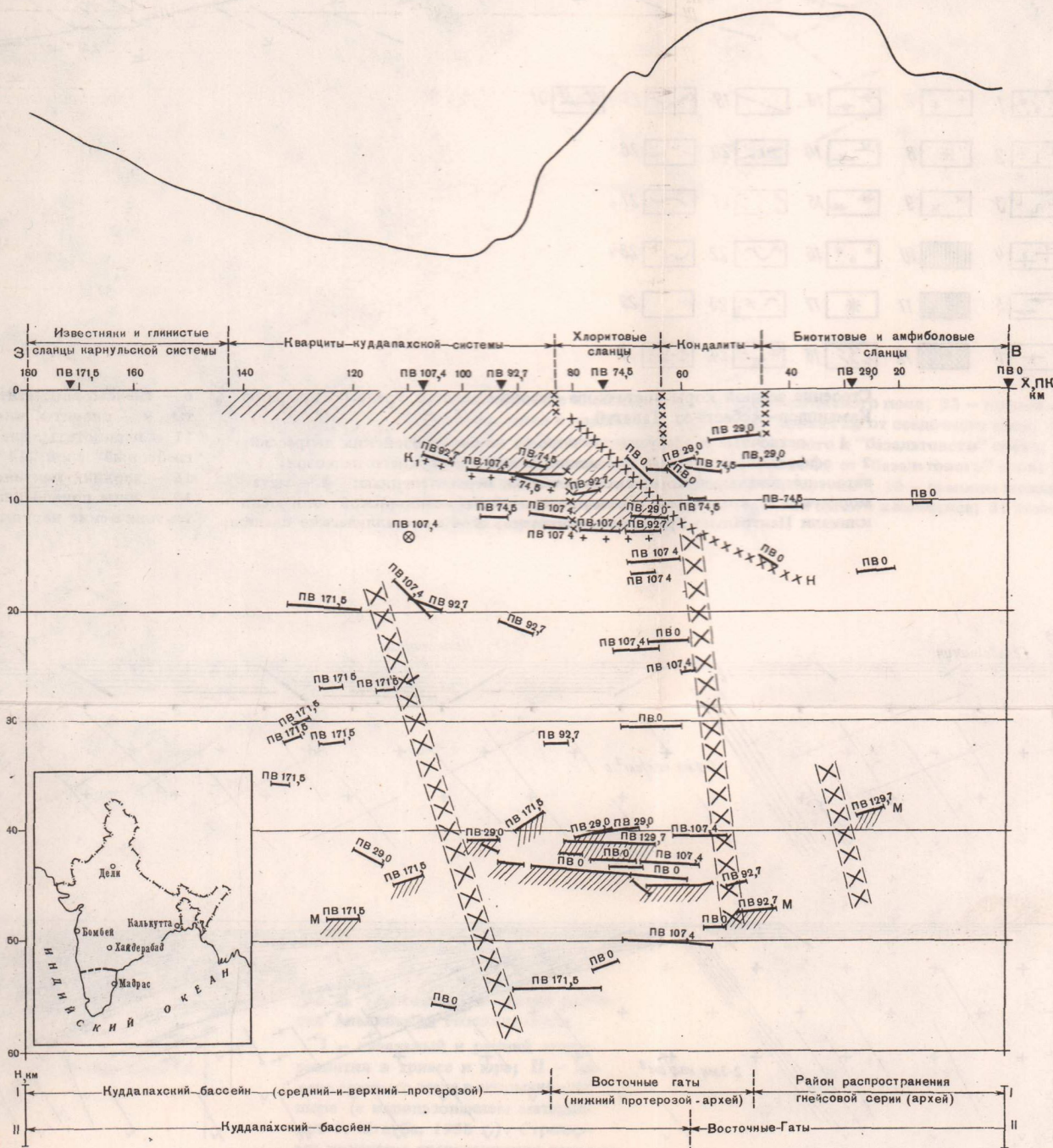


Рис. 4. Сейсмогеологический разрез земной коры Индийского щита (по С.И. Субботину, В.Б. Соллогубу, Х. Нарайну, К.Л. Кайла, Г.Е. Харечко, М.А. Лазаренко, А.А. Трипольскому, А.В. Чекунову; положение разреза показано на врезке сплошной толстой линией)
1 — кварциты Куддапахской впадины; 2 — основание кварцитов; 3 — отражающие площадки с указанием соот-

ветствующих лунков взрыва; 4 — раздел М; 5 — крупные разломы по данным ГСЗ; 6 — надвиг Восточных Гат на Куддапахскую впадину по данным ГСЗ; 7 — разломы по геологическим данным; 8 — точки дифракции; 9 — пункты взрыва. I-I — районирование по геологическим данным; II-II — глубинное районирование по данным ГСЗ

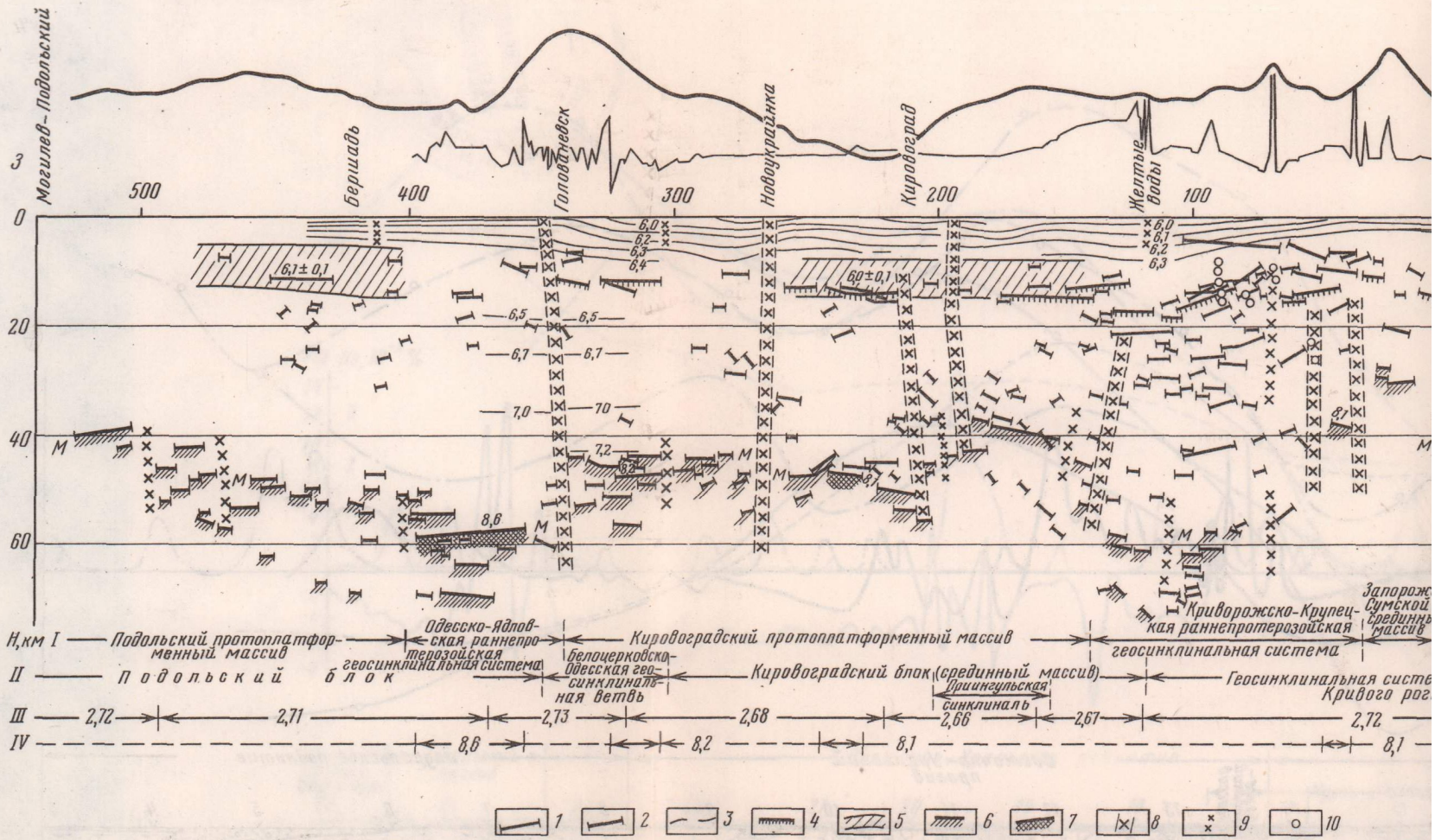


Рис. 1. Сейсмогеологический разрез земной коры Украинского щита (VIII международный профиль ГСЗ, участок Могилев-Подольский-Танганрог, по В.Б. Соллоубу, А.В. Чекунову, А.А. Трипольскому)

1 — преломляющие горизонты с указанием значений граничной скорости, км/с; 2 — отражающие площадки; 3 — изолинии скоростей в

кристаллической толще, км/с; 4 — протяженный отражающий горизонт в "гранитном" слое; 5 — слои с пониженными скоростями, км/с; 6 — отражающие площадки раздела М; 7 — преломляющие границы раздела М с указанием значений граничной скорости, км/с; 8 — глубинные и другие крупные разломы по данным ГСЗ; 9 — менее значительные разломы; 10 — точки дифракции.

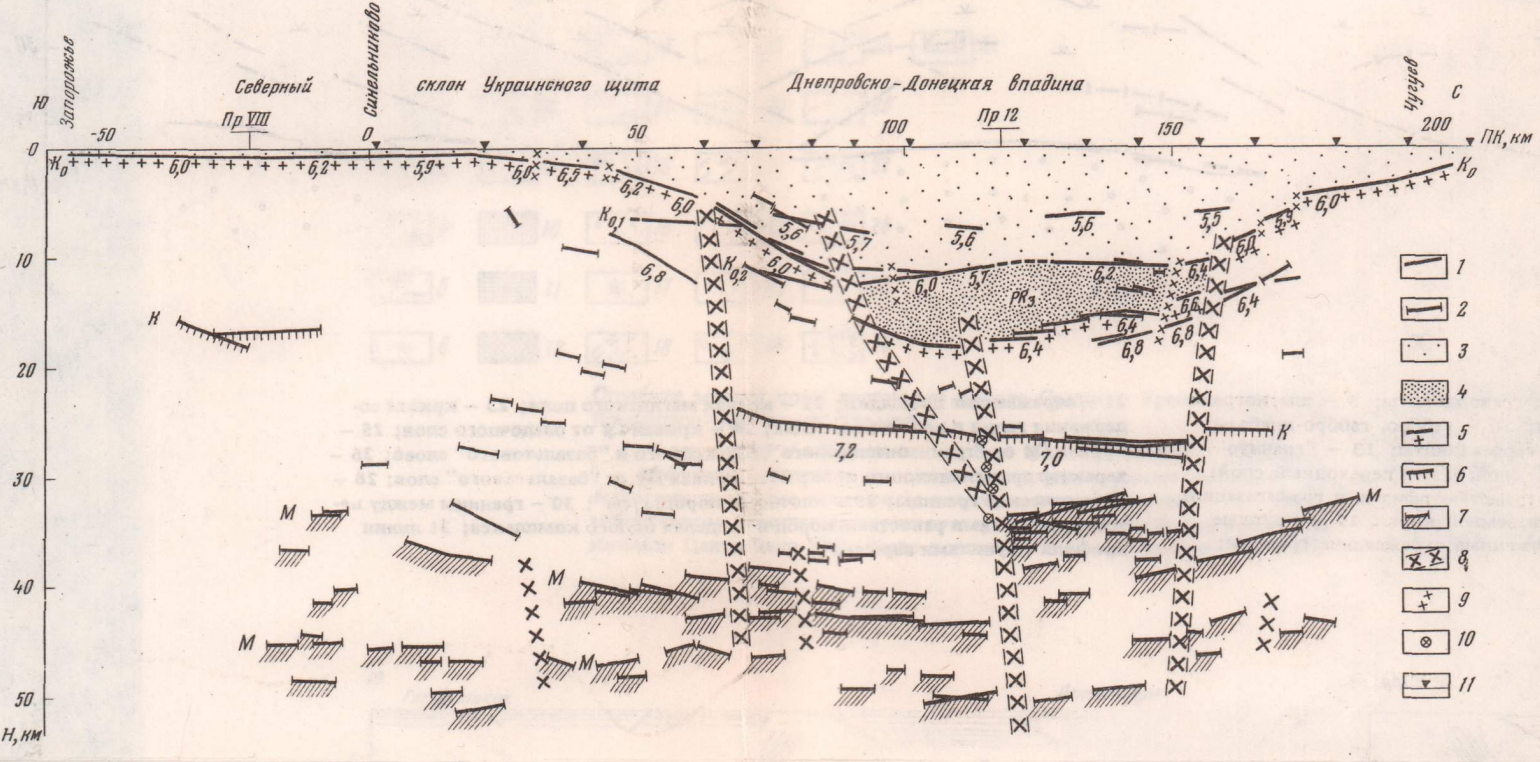
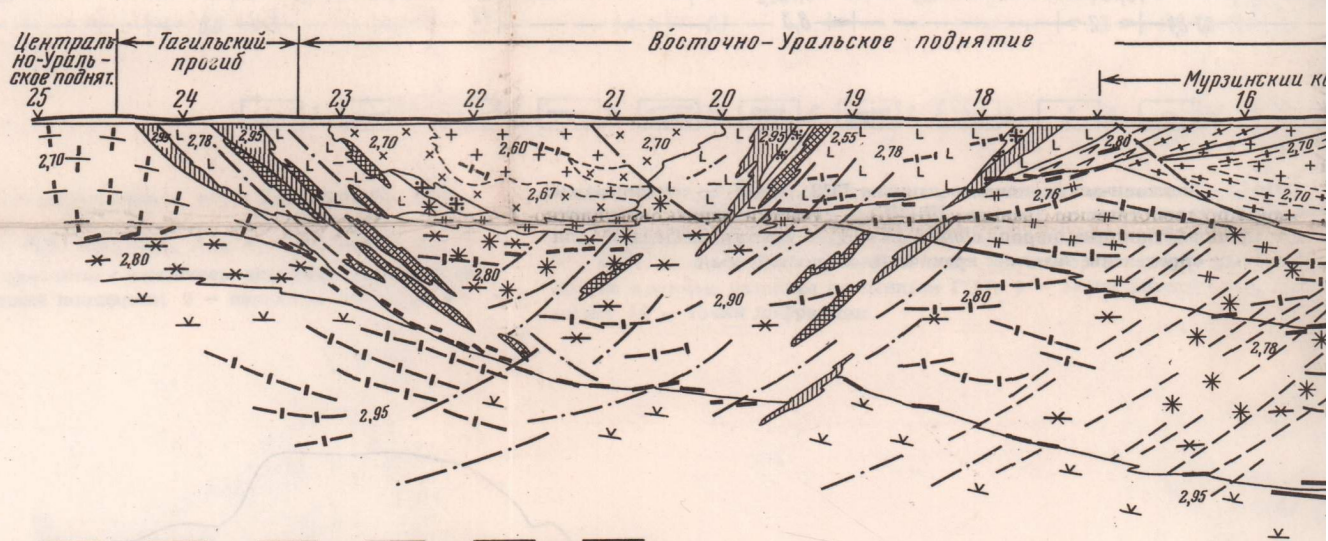
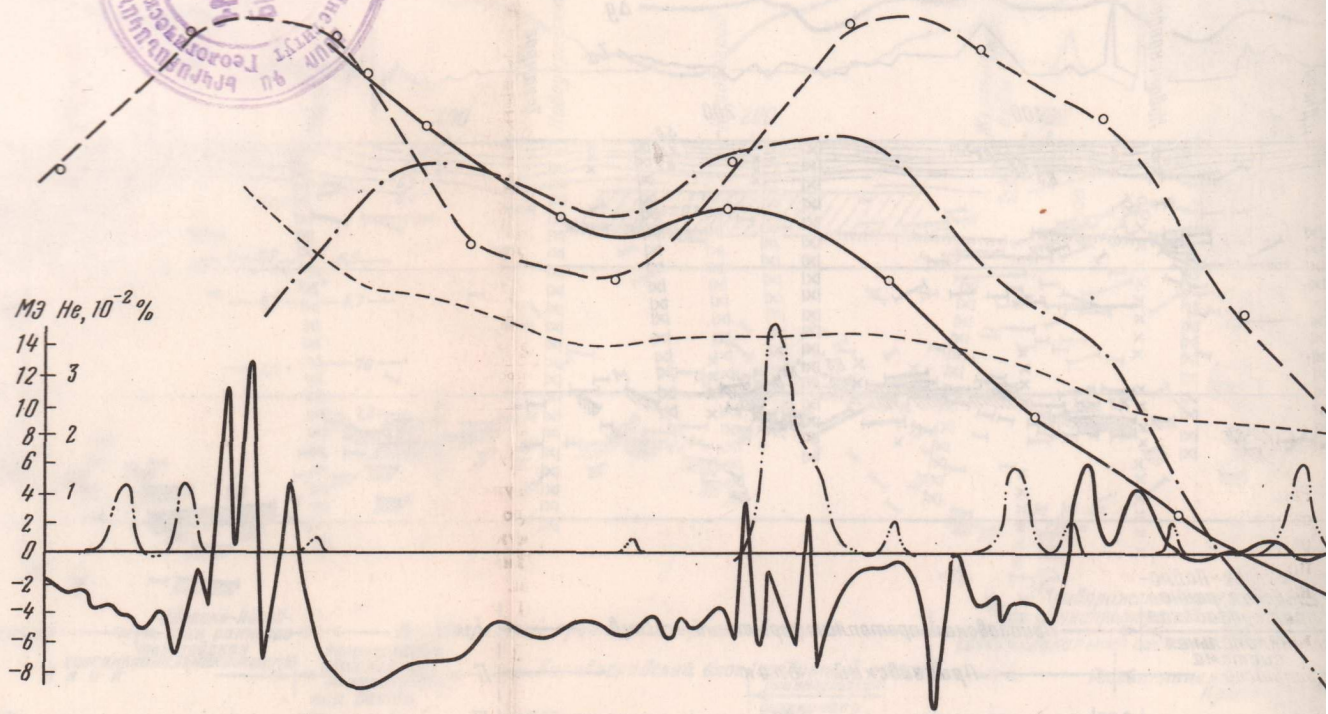


Рис. 3. Сейсмогеологический разрез земной коры Днепровско-Донецкой впадины (профиль Синеельниково-Чугуев, по В.Б. Соллоубу и Л.Т. Калужной)

1 — преломляющие горизонты с указанием значений граничной скорости, км/с; 2 — отражающие площадки; 3 — осадоч-

ный слой; 4 — нижний комплекс осадочного чехла (рифей — нижний палеозой?) в основании Днепровского грабена; 5 — поверхность кристаллического фундамента; 6 — протяженный сейсмический горизонт (раздел К?); 7 — раздел М; 8 — глубинные и другие крупные разломы по данным ГСЗ; 9 — менее значительные разломы; 10 — точки дифракции; 11 — пункты взрыва

2265

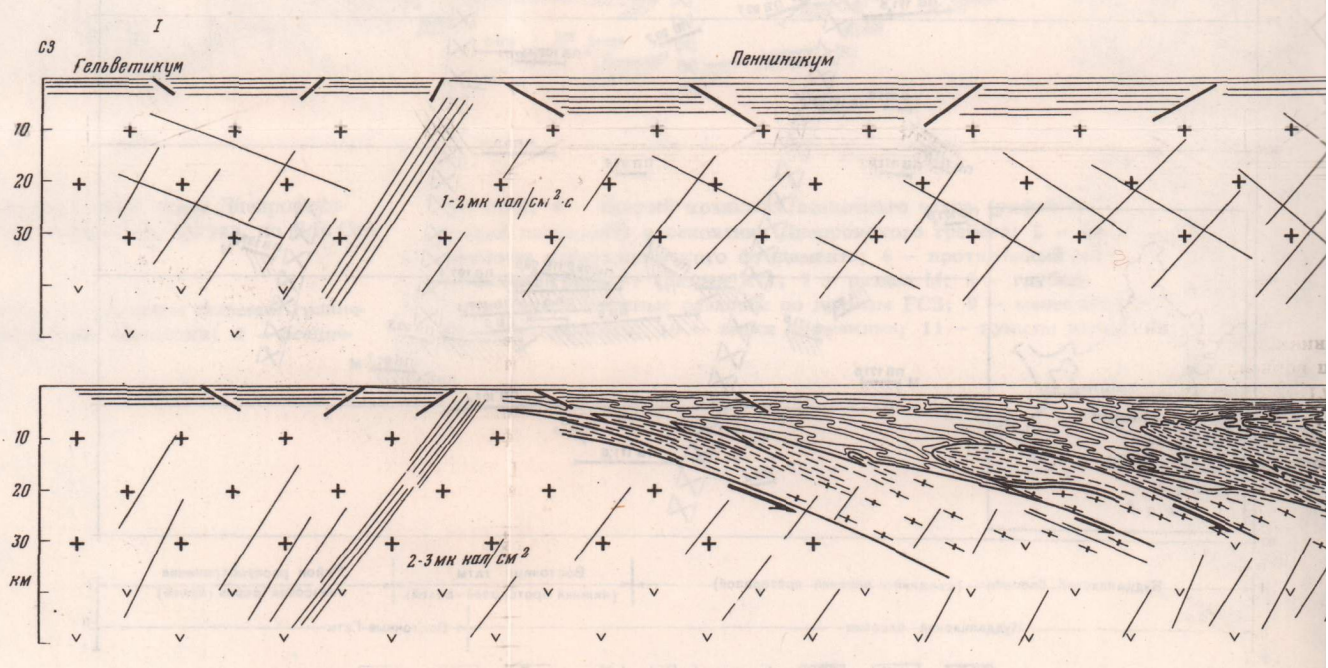


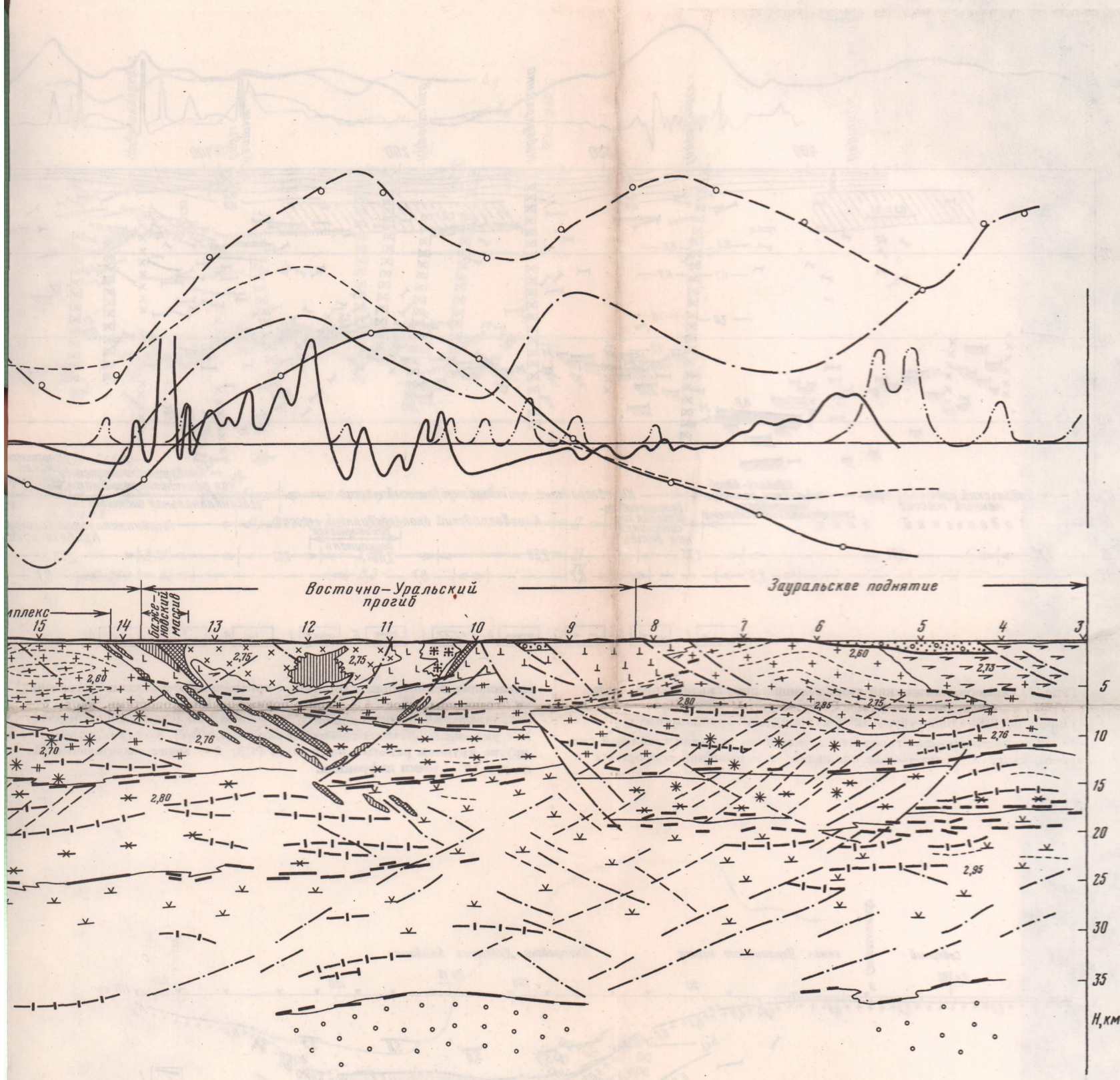
1	7	13	19	25	31
2	8	14	20	26	
3	9	15	21	27	
4	10	16	22	28	
5	11	17	23	29	
6	12	18	24	30	

Строение земной коры восточного склона Среднего Урала по профилю Камышлов-Асбест-оз. Таватуй

1 - осадочные и эффузивные породы нижнемезозойских депрессий; 2 - эффузивно-осадочные и осадочные породы верхнего палеозоя; 3 - эвгеосинклинальные комплексы палеозоя, нерасчлененные; 4 - метаморфические комплексы верхнепротерозойско-кембрийской миегеосинклинали Центрально-Уральского поднятия; 5 - кристаллические сланцы;

6 - гнейсы, мигматиты; 7 - диориты, кварцевые; 8 - перидотиты, пироксениты, "гнейсовый" слой; 9 - перидотиты, кварцевые; 10 - верхняя мантия; 11 - зоны повышенной тектонические нарушения;





1 - граниты, гранодиориты; 8 - плагииграниты, диориты; 10 - габбро, габбро-диабазы; 11 - антититы; 12 - серпентиниты; 13 - "гранито-базальтовый" слой; 15 - переходный слой; 16 - зоны ультраметаморфизма и гранитизации; 17 - зоны повышенной температуры; 19 - крупные тектонические границы; 20 - протяженные отражающие границы;

21 - отражающие площадки; 22 - кривая магнитного поля; 23 - кривая содержания гелия в подземных водах; 24 - кривая Δg от осадочного слоя; 25 - кривая Δg от "гранито-гнейсового", переходного и "базальтового" слоев; 26 - характер гравитационного поля; 27 - кривая Δg от "базальтового" слоя; 28 - геологические границы; 29 - плотность пород, g/cm^3 ; 30 - границы между петрографическими разновидностями пород в пределах одного комплекса; 31 линии профиля с пунктами взрывов

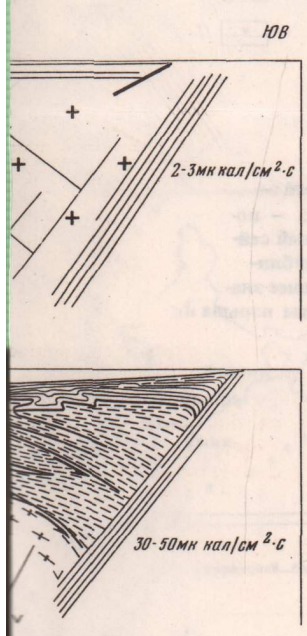


Рис. 2. Тектонические схемы развития Альпийской геосинклинали
 I - начальный и ранний этапы развития в триасе и юре; II - начало среднего этапа в сеномане-эмшере (с использованием материалов Р. Штауба, 1958 г.). Стрелками показаны гравитационно-термальные пододвижения