

АКАДЕМИЯ НАУК СССР ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ВУЛКАНОЛОГИИ

Г. И. АРСАНОВА

**РЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ
В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск • 1974

112 стр.

Текст и графика откорректированы, дополнены и оцифрованы автором в 2008 г

Книга является сводкой по геохимии Li, Rb, Cs гидротерм районов активного вулканизма. Предложен механизм формирования термальных вод вулканических областей. Геохимический анализ источников веществ гидротерм свидетельствует в пользу мантии.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Редкие щелочи в термальных водах Камчатки	4
1.1 Геологическая обстановка зон разгрузки, химический состав и редкие щелочные элементы термальных вод Камчатки	4
1.1.1. Паужетские источники	4
1.1.2. Озерновские источники	6
1.1.3. Курильские источники	6
1.1.4. Киреунские источники	6
1.1.5. Двухъярточные источники	7
1.1.6. Банные источники	7

1.1.7.	Паратунские источники	8
1.1.8.	Малкинские источники	9
1.1.9.	Пущинские источники	10
1.1.10.	Начикинские источники	11
1.1.11.	Налычевский геотермальный район	12
1.1.12.	Узон-Семячинский геотермальный район	15
1.1.13.	Источники хребта Тумрок	18
1.2.	Геохимия редких щелочных элементов зон разгрузки гидротерм	19
1.2.1.	Поведение редких щелочных элементов в условиях контакта горячих вод и пород на глубине до километра	19
1.2.2.	О распределении щелочных элементов между природным раствором и его паровой фазой	21
1.2.3.	Редкие щелочные элементы в растворах грязевых котлов	22
1.2.4.	Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с температурой, значением рН и минерализацией	23
1.2.5.	Зависимость содержаний редких щелочных элементов от химического типа воды (мг-экв.%хлора) и вынос щелочных элементов из пород	25
1.2.6.	Подвижность щелочных элементов в термальных водах	26
1.2.7.	Геохимическая история редких щелочных элементов в зонах разгрузки гидротерм	28
1.3.	Геохимические закономерности поведения редких щелочных элементов, обусловленные глубинными процессами, и процессы генерации термальных вод	30
1.3.1.	Группы термальных вод	30
1.3.2.	Геохимические закономерности распределения редких щелочных элементов в термальных водах в пределах одного вулканического региона (на примере вод Камчатки)	34
1.3.3.	Процессы генерации вод с высокими содержаниями редких щелочей	37
2.	Происхождение редких щелочных элементов термальных вод и генезис термальных вод вулканических областей	40
2.1.	Концентрирование и рассеяние редких щелочных элементов в природе	40
2.1.1.	Поведение Li, Rb и Cs в магматическом, гидротермальном, и седиментационном процессах	40
2.1.2.	Особенности геохимии редких щелочных элементов гидротерм действующих вулканов	41
2.1.3.	Редкие щелочные элементы при выветривании пород и их содержание в водах рек и морей	44
2.1.4.	Редкие щелочные элементы в минеральных водах и рассолах	46
2.1.5.	Сравнение распределения редких щелочных элементов в гидротермах и других природных образованиях	49
2.2.	Генезис редких щелочных элементов и термальных вод вулканических областей	49
2.2.1.	Происхождение редких щелочных элементов термальных вод	49
2.2.2.	Происхождение вод I группы	51
2.2.3.	Происхождение вод II группы	56
2.2.4.	Происхождение вод III группы	57
2.3.	О едином источнике поступления всего вещества гидротерм	58
	Литература	60

ВВЕДЕНИЕ

К началу настоящих работ для гидротерм районов действующего вулканизма Советского Союза полностью отсутствовали сведения по содержанию цезия, а единичные определения лития и рубидия были сомнительными из-за несовершенства ранее применявшихся методик. За рубежом к этому времени геохимия редких щелочей в гидротермах освещалась несколько шире, особенно в водах Японии (Yasumitsi Y. 1966; Kimura K., Yokoyama Y., Ikeda N. 1954), Новой Зеландии (Turner, 1952; White, 1957; Ellis, Wilson, 1960) и Северной Америки (в основном работы D. White). Исследования чаще ограничивались констатацией содержания и приведением отдельных отношений элементов. В некоторых статьях Эллиса и Уайта затронуты вопросы генезиса редких щелочей.

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

Настоящая работа является результатом пятилетних исследований (1965—1970 гг.) геохимии лития, рубидия и цезия в современном гидротермальном процессе. Происхождение редких щелочей в термальных водах обусловлено процессами формирования собственно термальных вод, поэтому последняя глава посвящена происхождению современных гидротерм. Работа написана на материале Камчатки и частично Курильских островов. В необходимых случаях привлечены литературные сведения по водам других областей активного вулканизма.

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

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

1. РЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАМЧАТКИ

В первой части работы излагается основной фактический материал по распределению редких щелочных элементов в водах отдельных гидротермальных систем и групп источников с разбором их поведения в зонах разгрузки. А так же закономерности распределения редких щелочных и других элементов, обязанных глубинным процессам.

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

В настоящей главе приводятся конкретные гидрогеологические и гидрохимические сведения (фактический материал) по ряду термальных ключей Камчатки. На содержание редких щелочных элементов обследовались в первую очередь наиболее мощные, горячие и легкодоступные выходы термальных ключей, которые могут представлять непосредственный экономический интерес. В то же время сделана попытка охватить все разнообразие термальных вод вулканического региона.

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

Кислые термальные воды кратеров действующих вулканов описываются ниже (2.1.2.).

1.1.1. Паужетские источники

Паужетские источники - одни из наиболее известных ключей Камчатки. Их изучение началось в 30-х годах прошлого столетия и продолжается поныне. Площадь разгрузки разбурена, построена тепловая гидроэлектростанция. Геологические и гидрогеологические материалы собраны и обработаны коллективом авторов и приводятся в монографии «Паужетские горячие воды на Камчатке», по которой кратко даётся характеристика пород и геологическое строение района. Разгрузка Паужетских горячих ключей приходится на северо-западное крыло антиклинальной структуры Камбального хребта, которое представлено моноклинально падающими под небольшим углом (10-20°) вулканогенно-осадочными породами.

Моноклинальное строение осложнено вторжением экструзивных тел дацитового состава и разрывными нарушениями северо-восточного простирания взбросового типа. Тектоническая раздробленность подножия северо-западного крыла антиклинальной структуры Камбального хребта и глубокий эрозионный врез обусловили локализацию гидротерм в ее современном виде. Характерная особенность крыла — его двухъярусность. Верхний ярус сложен плотными алевролитами, алевропелитовыми и пелитовыми туфами дацита, предохраняющими термальные воды от разбавления их холодными поверхностными; нижний — псефитовыми туфами преимущественно андезито-дацитового до андезито-базальтового состава, являющимися собственно водовмещающим комплексом. Ниже залегают андезитовые туфобрекчии, спекшиеся туфы дацита и игнимбриты, подстилаемые вулканомиктовыми песчаниками.

Наиболее крупные естественные гидротермопроявления в долине р. Паужетки представлены источниками: Парящий I, Парящий II, Пульсирующий, Южный и Грязевое озерко. Известны два небольших гейзера и грязевые котлы. За последние годы пробурено более 20 скважин, которые вывели на поверхность парогазовую смесь. Температура воды на глубине --до 200°C; максимальная замеренная температура в скв.21 составляет 200,5°. Установлено повышение температуры сверху вниз до основной водоносной толщи псефитовых туфов и её уменьшение ниже толщи туфобрекчий; это подтверждает характер движения горячих вод в горизонтальном направлении с юго-востока на запад и северо-запад к зоне разгрузки. Общий дебит системы после проведения разведочных работ — 250 л/с; до бурения суммарный расход естественных выходов составлял 100 л/с.

Химический состав воды - хлоридно-натровый. Рн = 8,1. Формула Курлова воды одной

из центральных скважин (№ 13) $M_{3,45} \frac{Cl95SO_4 4}{Na90K5}$ В паре определяется H_2S, CO_2, NH_3

Table 1, part 1. Content of chlorine, alkali elements and their ratios in thermal waters of Kamchatka. Columns include element names (Cl, Na, K, Li, Rb, Cs), units, and numerical values for various samples.

Изменения химического состава потока термальных вод в приповерхностной зоне наблюдаются ближе к его периферии, как результат падения температуры и смешения с ма-ломинерализованными метеорными водами. Чем ближе к центральной части потока отобрана проба воды, тем выше в ней относительное содержание хлоридов натрия и калия.

Table 2. Content of alkali elements and their ratios in rocks of the Pauzhetское гидротермальное месторождение and in rocks close to it. Includes columns for rock types, depth, and element concentrations (K, Na, Li, Rb, Cs).

С. И. Набоко выделяет семь зон новообразований в гидротермально измененных поро-дах. Породы каждой зоны по-особенному влияют на пробегающие по трещинам воды, но так как объем реагирующего раствора несоизмеримо больше объема пород и вода движется быстро, влияния пород на химический состав хлоридно-натрового раствора в зоне разгрузки практически не чувствуется.

В 1968 г. было опробовано 6 скважин и 4 естественных выхода хлоридно-натровых вод (табл.1, часть 1). Паровая фаза высокотемпературной хлоридно-натровой воды на некоторых участках месторождения частично отделяется до выхода вод на поверхность и растворяется в приповерхностных метеорных водах. В результате образуются гидротермальные проявления типа источника Южный (Na — 10 мг/л, K — 5 мг/л, Li — 0,0038 мг/л, Rb — 0,0045 мг/л и Cs — 0,0032 мг/л; отношение Li:Rb:Cs = 100:118:84; Cs/Rb=0,71; T=97⁰C; формула Курлова

$M_{0,52} \frac{SO_4 86 HCO_3 7 Cl 7}{Na 78 Ca 12 Mg 8 NH_4 8}$ На верхнем термальном поле возникают грязевые котлы. Вода кот-

лов имеет сложный многокомпонентный состав, неустойчивый во времени, преимущественно сульфатно-натриевый, с минерализацией 3 — 0,5 г/л.

В составе конденсата пара первой эксплуатационной скважины преобладают ионы NH₄⁺, HCO₃⁻; присутствуют следы хлора и натрия при минерализации до 50 мг/л. Для определения направления миграции щелочей в реакциях «вода — порода» проанализированы породы высокотемпературной скв. 20, глины двух котлов (I и II) верхнего термального поля, а также породы вне гидротермального месторождения (табл. 2).

1.1.2. Озерновские источники

Озерновские горячие ключи (так называемые --Первые ключи) располагаются в левом, обрывистом, берегу р. Озерной, в 16 км от впадения ее в Охотское море. Породы вблизи выходов ключей на поверхность представлены переслаивающимися андезитами, базальтами и их туфами. Они изменены горячими водами и переработаны в пёстрые глины, а непосредственно участки выходов иногда инкрустированы серой. Недалеко от источников на платообразной возвышенности вскрывается экструзия амфиболового риолита. Верхний выход термальной воды расположен на высоте 35 — 40 м над руслом реки. Температура в разных грифонах до 80⁰C, дебит около 5 л/с, химический состав воды сложный: $M_{1,39} \frac{SO_4 65 Cl 33}{(Na \div K) 57 Ca 40}$

Источники были опробованы на содержание редких щелочных элементов в июле 1968 г. (табл. 1, часть 1).

1.1.3. Курильские источники

Курильские теплые источники находятся на северо-восточном берегу Курильского озера у подножия Ильинской сопки в небольшой тёплой бухточке. Место выходов сложено сильно выветрившимися эффузивными породами среднего и основного состава. Температура воды около 40⁰C. Воды — низкоминерализованные. Формула Курлова: $M_{0,84} \frac{HCO_3 43 SO_4 34 Cl 22}{(Na \div K) 74 Ca 13 Mg 11}$.

Проба на редкие щелочи отобрана в 1968 г. Г. А. Карповым, анализ выполнен автором (табл. 1, часть 1).

1.1.4. Киреунские источники

Киреунские (Крестовские) источники расположены на восточном склоне Срединного хребта, в 60 — 65 км на северо-запад от с. Кресты, вдоль русла правого притока р. Средняя Киреуна. Платообразная возвышенность, сложенная перемежающимися потоками базальтовых лав и их туфов, расчленяется истоками многих рек, в том числе долиной р. Киреуна, которая, глубоко врезаюсь, образует каньонообразную долину. Горячие ключи выходят по долине на протяжении ≈1 км. Насчитывается около 200 отдельных грифонов. Из них свыше 40 имеют значительный дебит. Отложения из вод близ их выхода на поверхность представлены гейзерами. Киреунские источники обследовались в 1969 г. Т. П. Кирсановой, по данным которой их дебит оценивается в 40 л/с, температура 99,5⁰C, высота выходов над уровнем моря - около 500 м, формула солевого состава: $M_{1,33} \frac{Cl 82 SO_4 13 HCO_3 5}{(Na \div K) 88 Ca 7}$

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

1.1.5. Двухъярточнѳе источники

Двухъярточнѳе источники находятся в верховьях правого притока р. Двухъярточной, впадающей в р. Еловку, общим устьем с р. Киреуна. Неподалеку расположен Белый хребет (отрог Срединного хребта), по данным Богдановича сложенный биотитовыми андезитами, приближающимися по кислотности к дацитам (Пийп, 1937). Источники обследовались Т. П. Кирсановой в 1968 г. Одновременно отобрана проба на определение редких щелочных элементов. Источники имеют относительно невысокий дебит — 7,5 л/с, максимальная температура выхода 75⁰С, формула солевого состава: $M_{2,3} \frac{Cl50SO_446}{Na82Ca16K2}$. Результаты опробования на редкие щелочи табл. 1, часть 1.

1.1.6. Баннѳе источники

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

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

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

Характер распределения температур (максимальная 162—171⁰С) и пьезометрический напор по скважинам позволяют сделать вывод о наклонно восходящем движении «перегретых» вод к очагу разгрузки с юга и юго-востока.

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

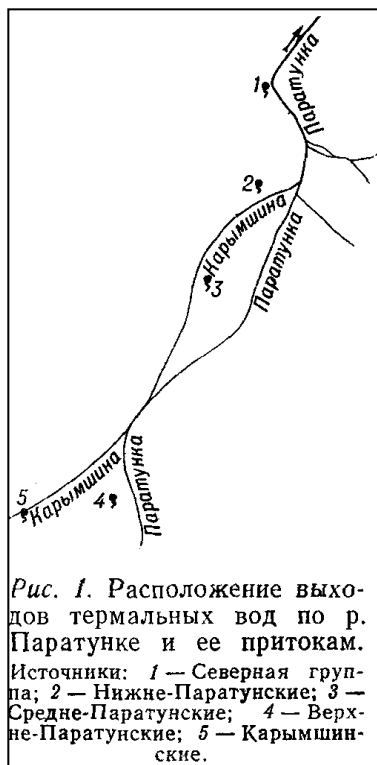


Рис. 1. Расположение выходов термальных вод по р. Паратунке и ее притокам. Источники: 1 — Северная группа; 2 — Нижне-Паратунские; 3 — Средне-Паратунские; 4 — Верхне-Паратунские; 5 — Карымшинские.

раздела двух водоносных комплексов термальных глубинных вод и холодных инфильтрационных поверхностных. Положения участков (Средне-Паратунский, Нижне-Паратунский и т.д.) контролируется взаимным пересечением зон повышенной трещиноватости пород. В относительно приповерхностных условиях наличие перекрывающего водоупора приводит к возникновению субгоризонтальной зоны растекания термальных вод; в более глубоких частях гидротермальной системы горячие воды движутся в близком к горизонтальному направлению с юго-запада на северо-восток, что совпадает с направлением долины и доказывается падением пьезометрических уровней от Верхне-Паратунских до Нижне-Паратунских ключей. Породы гидротермально метаморфизованы. Фиксируется формация пропиллитов и вторичных кварцитов типа серицитовых. Кроме того, гидротермальный метаморфизм пород возник в результате циркуляции современных термальных вод с температурой преимущественно менее 100°C. Последний характеризуется низкотемпературной ассоциацией минералов: цеолит—опал — глинистые минералы — гипс — ангидрит. Особенности разрывной тектоники позволили специалистам КТГУ выделить два типа трещин.

Для первого -- характерна ассоциация минералов, свойственная более высокотемпературной обстановке: кварц, эпидот, хлорит, кальцит, пирит. Открытые трещины второго типа выполнены рыхлыми

цеолитами, карбонатом, ангидритом, гипсом и глинистыми минералами. На Средне-Паратунском участке преобладают трещины первого типа, на Нижне-Паратунском и Северном участках — второго. Температура воды в пределах горизонтов, вскрытых скважинами, как правило, не превышает 100°C, однако в скв. 19 Нижне Паратунского участка на глубине 560 м она равна 106°C. Общий дебит Паратунских и Карымшинского участков, по данным КТГУ, порядка 200 л/с. Химический состав термальных вод Паратунской гидротермальной системы -- сложный. Содержания главных компонентов колеблются в пределах, не меняющих основного химического типа воды сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевого. Формула солевого состава

воды из скв. ГК-5 Карымшинского участка $M_{1,0} \frac{SO_4 87 Cl 28 HCO_3 5}{Na 82 Ca 17 K 1}$. Усредненная формула воды

Верхне-Паратунского участка: $M_{1,0} \frac{SO_4 49 Cl 43}{(Na \div K) 51 Ca 49}$; Средне-Паратунского --

$M_{1,1} \frac{SO_4 84 Cl 13}{(Na \div K) 66 Ca 32}$ и вода скв. 49 Нижне-Паратунского участка $M_{1,8} \frac{SO_4 61 Cl 36 HCO_3 3}{(Na \div K) 74 Ca 29}$ В коле-

бании содержаний основных компонентов - Cl^- ; SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; HCO_3^- ; Na^+ ; K^+ , кремнезема и общей минерализации для вод Средне-Паратунского участка существует определенная закономерность, связанная с растеканием термальных вод в относительно приповерхностной зоне. Термальные воды центральной части площади отличаются максимальными показателями; к периферии — на запад и восток — содержания компонентов падают. Для определения редких щелочей, натрия и калия были отобраны воды 34 скважин (табл. 1, часть 3), а для определения относительной подвижности щелочных элементов в приповерхностных условиях построена серия графиков и карт, которые разбираются ниже (1.2.6.).

1.1.8. Малкинские источники

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

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

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

Таблица 1 часть 3

Проба	Углеродная температура, °C	Cl		Na		K		Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs (Li=100)		Ca/Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na/Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs	
		мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л														мг/л
		% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.	% ивер.														
<i>Малкинские источники</i>																													
проба 1	75	—	157	7	0,113	—	0,0287	—	0,0158	—	—	—	—	100: 24,6: 14,0	0,57	—	—	—	—	—	—	22,4	1389	5647	9936	61,9	252	448	
2	82	91	160	7,5	0,105	0,018	0,0260	0,0044	0,0173	—	0,0029	—	—	100: 24,8: 16,5	0,67	0,57	12,1	866	3500	—	21,3	1523	6154	9248	71,4	288	434		
3	80	—	157	7	0,116	—	0,0320	—	0,020	—	—	—	—	100: 27,6: 17,2	0,63	—	—	—	—	—	22,4	1353	4906	7850	60,3	219	350		
4	72	—	143	7,2	0,103	—	0,0230	—	0,017	—	—	—	—	100: 22,3: 16,5	0,74	—	—	—	—	—	19,9	1388	6217	8411	69,9	313	424		
Среднее . . .	—	—	154	7,2	0,109	—	0,0270	—	0,018	—	—	—	—	100: 24,8: 16,0	0,65	—	—	—	—	—	—	21,5	1413	5731	8861	65,8	268	413	
<i>Холодный Малкинский источник</i>																													
скважина 1	5	196	68	3	<0,00004	—	0,00024	—	<0,00004	—	—	—	—	100: 600	—	—	—	—	816666	—	22,7	—	283333	—	—	12500	—	—	—
<i>Пушские источники</i>																													
1	40	—	1440	65,5	2,816	—	0,14	—	0,070	—	—	—	—	100: 5,0: 2,5	0,50	—	—	—	—	—	22,0	511	10286	20571	23,2	468	936		
2	34	1767	1450	66,5	3,146	0,041	0,16	0,002	0,084	0,001	—	—	—	100: 5,1: 2,7	0,53	1,21	26,6	562	11043	—	21036	21,8	461	9062	17261	21,1	416	792	
3	31	—	1300	56	2,867	—	0,16	—	0,078	—	—	—	—	100: 5,6: 2,7	0,49	—	—	—	—	—	23,2	454	8125	16666	19,5	350	718		
4	34	—	320	14	0,238	—	0,058	—	0,045	—	—	—	—	100: 24,3: 18,9	0,78	—	—	—	—	—	22,9	1345	5517	7111	58,8	2414	311		
Среднее . . .	—	—	1397	62,6	2,943	—	0,15	—	0,077	—	—	—	—	100: 5,2: 2,6	0,51	—	—	—	—	—	—	22,5	475	9152	18166	21,3	411	815	
<i>Начикинские источники</i>																													
скважина 6	71	—	320	14,5	0,221	0,020	0,054	0,0048	0,047	0,0042	—	—	—	103: 24,4: 21,3	0,87	—	—	—	—	—	22,1	1448	5926	6809	65,6	269	309		
24	72	175,0	300	12,7	0,223	0,019	0,054	0,0046	0,041	0,0035	—	—	—	100: 24,2: 18,4	0,76	0,58	13,8	784	3241	—	4268	23,6	1345	5555	7317	57,0	235	310	
19	75	182,5	320	14,0	0,238	0,019	0,058	0,0047	0,045	0,0037	—	—	—	100: 24,4: 18,9	0,78	0,57	13,0	767	3147	—	4055	22,9	1345	5517	7111	58,8	241	311	
25+14	80	182,0	297	14,0	0,22	0,018	0,056	0,0047	0,039	0,0032	—	—	—	100: 25,5: 17,7	0,70	0,61	13,0	827	3250	—	4666	21,2	1350	6304	7615	63,6	250	359	
Среднее . . .	—	—	309	13,8	0,225	0,019	0,056	0,0047	0,043	0,0037	—	—	—	100: 24,6: 19,1	0,78	0,59	13,3	793	3213	—	4330	22,5	1372	5576	7213	61,3	249	322	

берегу реки и схожи между собой (пр. 1 — Главная ванна, пр. 2 — Малая ванна, пр. 3 — Котел с термофильными водорослями). Несколько отлична вода пр.4, из термального ручейка, который суммировал воду нескольких мелких грифончиков и, по-видимому, разбавлен холодными поверхностными водами. Результаты пр. 4 не учитывались при расчете среднего для данной группы выходов (табл. 1, часть 3). Максимальная замеренная температура 40°C. Общий расход 1,0 л/с. Состав воды сложный, многокомпонентный. По Диланяну (1963г):

$M_{7,7} \frac{Cl_{17}HCO_3 43SO_4 10}{(Na \div K)87Ca9Mg4}$ По Б. И. Пийпу, сухой остаток воды, проанализированный в начале

30-х годов, составляет 5,168г/л. Вода отличается высоким содержанием бора. Есть мышьяк и кремниевые соединения.

1.1.10. Начикинские источники

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

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

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

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

До бурения термопроявления были представлены серией (58шт. — по Е. А. Вакину) небольших выходов в верховьях небольшого овражка, спускающегося к р. Плотниковой, в пределах второй надпойменной террасы правого берега, у подножья горы Начикинское Зеркальце.

Затем было пробурено более двадцати скважин, из которых ныне оставлено в качестве эксплуатационных пять. Максимально замеренная в ходе бурения температура составляет 84,5° (скв. 18). Суммарный дебит оценивается в 12 л/с. Дебит естественных источников до бурения равнялся 6,3 л/сек.

По химическому составу вода сульфатно-натриевая, с невысокой (1,2 г/л) минерализацией. Усредненная формула ее солевого состава: $M_{1,2} \frac{SO_4 59 Cl 33 HCO_3 8}{Na 90 Ca 8 K 2}$. Эксплуатационные скважины были опробованы на содержание редких щелочей в 1968г на сливе (табл. 1, часть 3).

1.1.11. Налычевский геотермальный район

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

Геологическое строение района чрезвычайно сложно. Несмотря на значительное количество геологических исследований, единого взгляда на структуру района нет. Источники приходятся на центральную часть так называемой Налычевской депрессии, окруженной с севера хребтами Ивлук и Дзензур, с юга — вулканами Авача и Корякский и далее к западу горами Ааг и Арик. С юга котловина закрыта Налычевским хребтом. В пределах депрессии с центром на месте горы Купол сотрудники Института вулканологии Ю. П. Масуренков, В. А. Ермаков и др. выделили положительную Купольную структуру. В центральной части ее по разломам, образующим замкнутую полигональную фигуру, размещены много-численные интрузии габбро-диоритов и диоритовых порфиритов, по-видимому, миоценового возраста. Более поздние плиоценовые вулканы приурочены к местам интенсивной гидротермальной деятельности миоцена (?), выразившейся в образовании обширных полей гидротермально измененных пород типа вторичных кварцито-опалит-аргиллитов. В плейстоцене в пределах Купольной структуры образуются, кроме вулканов и шлаковых конусов, экстрезии дацит-липаритов. Непосредственно места выхода ключей на поверхность сложены андезитовыми и базальтовыми туфобрекчиями и лавами. Реконструкция центров вулканизма в районе горы Купол дает основание связать в единый процесс явления, относящиеся к разным структурным ярусам и циклам — олигоцен-миоценовому и плиоцен-четвертичному. Область генерации магматических расплавов, возникшая в недрах Налычевской структуры в миоцене (?), продолжает существовать до настоящего времени. Происходила последовательная смена вулканизма интрузивным магматизмом, затем активной гидротермальной деятельностью и снова в плиоцен-четвертичное время — вулканизмом, возникновением экстрезий и, наконец, современной гидротермальной деятельностью. Участки разгрузки гидротерм в их современном виде (рис. 2) приурочены к сложной ступенчатой грабенообразной структуре северо-восточного простириания, приходящейся на восточное и юго-восточное окончание Купольной

Содержания хлора, щелочных элементов и их отношения в термальных водах Камчатки											Таблица 1 продолжение																		
Проба	Среднее значение по пробам	Cl	Na	K	Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs (Li=100)						Ca/Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na/Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs
		мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25					
<i>Налычевские источники и скважины</i>																													
Источник 7	74	1629	980	133	4,85	0,12	0,43	0,011	0,68	0,017	100 : 8,9 : 14,0	1,58	1,66	12,2	336	3788	2396	7,37	202	2279	1441	27,4	309	196					
Скважина 2	69	1570	1160	133	4,70	0,11	0,44	0,010	0,68	0,016	100 : 9,3 : 14,5	1,55	1,35	11,8	334	3586	2309	8,72	247	2536	1706	28,3	302	196					
Источник 2	52,5	1685	1060	137	5,15	0,13	0,46	0,011	0,70	0,017	100 : 8,9 : 13,6	1,52	1,59	12,3	327	3663	2407	7,74	206	2304	1514	26,6	298	196					
» 25	58,5	1629	990	130	4,90	0,13	0,46	0,013	0,695	0,019	100 : 9,4 : 14,2	1,51	1,64	12,5	332	3541	2344	7,62	202	2152	1424	26,5	282	187					
Большой Кол	70	—	1010	133	4,95	—	0,45	—	0,690	—	100 : 9,1 : 14,0	1,53	—	—	—	—	—	7,59	204	2244	1464	26,9	296	193					
Ист. в котле	59	1557	1020	136	5,0	0,12	0,42	0,010	0,695	0,016	100 : 8,4 : 14,0	1,65	1,53	11,4	311	3707	2240	7,50	204	2428	1468	27,2	324	196					
«в»	56,5	—	1000	138	5,0	—	0,42	—	0,685	—	100 : 8,4 : 14,0	1,63	—	—	—	—	—	7,25	200	2381	1460	27,6	329	201					
«б»	72	—	970	133	4,95	—	0,445	—	0,695	—	100 : 9,1 : 13,3	1,48	—	—	—	—	—	7,29	196	2180	1470	26,9	299	202					
«д»	70	—	970	136	4,9	—	0,435	—	0,695	—	100 : 8,9 : 13,5	1,52	—	—	—	—	—	7,13	198	2230	1470	27,8	313	206					
14	42	1621	990	133	4,9	0,13	0,42	0,011	0,71	0,018	100 : 8,6 : 14,5	1,69	1,65	12,2	331	3660	2283	7,37	200	2333	1380	27,1	317	187					
15	65	1660	1000	145	4,85	0,12	0,45	0,011	0,69	0,017	100 : 9,3 : 14,2	1,53	1,66	11,4	342	3689	2406	6,90	206	2222	1449	29,2	322	210					
Среднее . . .			1013	135	4,92	0,12	0,44	0,011	0,69	0,017	100 : 8,9 : 14,0	1,56	1,58	12,0	330	3659	2341	7,50	206	2308	1480	27,5	308	197					

структуры. В северо-восточной ее части выходы Краеведческих и Таловых источников связаны с зафиксированным здесь в рельефе наклонно падающим на юго-восток разломом. Юго-западнее разлом и его оперяющие или серия параллельных разломов проходят по р. Горячей и подчеркиваются выходами горячих и газизирующих ключей и экстрезивными куполами.

Источники группы Котла (собственно Налычевские). У юго-восточного окончания горы Круглой между реками Горячей и Желтой расположены Налычевские горячие ключи. Место выхода источников представляет собой площадку размером 150X200 м, слегка наклоненную к югу, покрытую глинами и бронированную травертинами. С севера, запада и востока площадка окружена термальными болотами. В северной ее части в котле на пятиметровом куполе находится самый значительный выход термальной воды — грифон Большой Котел (№ 1). На куполе, где расположен Большой Котел, и по западной части травертиновой площадки наблюдается несколько котлов с горячей водой. Максимальная температура была зарегистрирована в источнике Коренной (№ 7) 74° С. Значение рН воды 6,6 — 6,4.



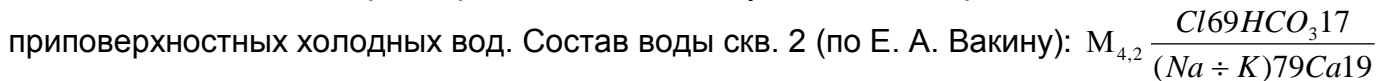
Рис. 2. Расположение источников Налычевского геотермального района.

1 -- по р. Шумной; 2 — группы Котла; 3 — поймы р. Горячей; 4 — поймы р. Желтой; 5 —Таловые; 6 — Шайбные; 7 — Краеведческие.

В 1958—1959 гг. в районе горячих источников пробурено четыре скважины. Они взаимодействуют между собой и источниками. Сква. 1, где замерена на устье самая высокая температура (75° С) расположена в нескольких десятках метров; на северо-восток от Большого Котла, сква. 2— в 300 м к востоку от него. Напор и характер распределения температур в фонтанирующих скважинах показывают, что приток вод идет с северо-запада. По Е. А. Вакину, дебит источников вместе со скважинами составляет 50 л/с при средней температуре 70° С, а выносимое ими тепло — 3500 ккал/с. Предполагается, что бурением можно увеличить дебит до 100—150 л/с.

По составу воды отвечают хлоридно-натровым с минерализацией 4,2—4,6 г/л и чрезвычайно высоким содержанием бора и мышьяка; насыщены углекислотой. По данным Е. А. Вакина и др., полученным в 1963 г., максимальное содержание НВО₂ составляет 340 мг/л, Н₃AsO₃ —3,09, Н₂SiO₃—163, F⁻--10,4, I⁻ — 0,84, Br⁻ — 4,1 мг/л. В сухом остатке спектральным анализом обнаружены скандий, фосфор, марганец и медь.

В 1968 г. источники месторождения опробованы на содержание редких щелочей. Анализ показал, что в пределах термальной площадки и сква. 2 редкие щелочные элементы в водах различных выходов распределены очень равномерно, что представляется естественным, учитывая незначительные размеры площадки и отсутствие в ее пределах явного подмешивания приповерхностных холодных вод. Состав воды сква. 2 (по Е. А. Вакину):



Содержания хлора, щелочных элементов и их отношения в термальных водах Камчатки											Таблица 1 продолжение														
Проба	Температура в устье на глубине, °С	Cl			Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs (Li=100)						Cl/Na								
		мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	Li:Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na/Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs		
<i>Источники пойм рек Горячей и Желтой</i>																									
Проба 1	50	1866	640	80	3,1	0,089	0,029	0,008	0,44	0,013	100:9,4:14,2	1,52	2,91	23,3	602	6434	4241	8,0	206	2207	1455	25,8	276	182	
2	42	1294	800	115	4,25	0,121	0,365	0,010	0,575	0,016	100:8,6:13,5	1,58	1,62	11,3	304	3545	2250	7,0	188	2192	1391	27,1	315	200	
<i>Таловые ключи</i>																									
Таловый котел	34	1901	1140	136	3,7	0,063	0,3	0,005	0,26	0,004	100:8,1:7,0	0,87	1,67	14,0	514	6337	7312	8,4	308	3860	4385	36,8	453	523	
<i>Шайбные источники</i>																									
Проба 3	17	2015	930	80	3,3	0,074	0,13	0,003	0,115	0,003	100:3,9:3,5	0,88	2,17	21,7	611	15461	17521	11,6	282	7154	8087	24,2	615	696	
<i>Краеведческие ключи</i>																									
«а»	64	5200	1880	241	5,92	0,079	0,570	0,008	0,71	0,009	100:9,6:12,0	1,24	2,77	21,6	878	9122	7324	7,8	318	3298	2648	40,7	423	339	
«б»	64	1820	246	6,0	—	—	0,565	—	0,70	—	100:9,4:11,6	1,24	—	—	—	—	—	7,4	303	3221	2600	41,0	435	351	
<i>Источники по р. Шумной</i>																									
4	22	—	2,9	0,58	0,0041	—	0,00125	—	0,00025	—	100:30,4:(≤6)	<0,2	—	—	—	—	—	5,0	707	2320	>11600	141	464	>2320	
5	9	Непр.	9,7	1,8	0,0065	—	0,002	—	0,00025	—	100:40:(≤5)	<0,1	—	—	—	—	—	5,4	1940	4850	>48800	360	900	>7200	
6	7	—	2,5	0,58	0,0025	—	0,0005	—	0,00025	—	100:20:(<10)	<0,5	—	—	—	—	—	4,3	1000	5000	>10000	232	1160	>2320	

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

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

Таловые теплые ключи расположены в левом борту р. Порожистой, в 2,5 км севернее ее впадения в р. Шайбную, у подножия высоты 745,0 м. Они выходят вдоль склона четырьмя группами на участке, приблизительно равном 1 км. Высота 745,0 сложена андезитами, прорванными в 2—1,5 км от источников интрузией кварцевых диоритов. Суммарный видимый дебит (по Е. А. Вакину) около 6 л/с, а температура не превышает 38° С при общем выносе тепла 150 ккал/с. Замеренная нами температура в месте отбора пробы на редкие щелочные элементы составляла 34° С (Таловый котел, табл. 1, продолжение). По Б. И. Пийпу (1937)—это представитель группы «А». Просвечивающие сквозь лес яркие купола на склоне высоты 745,0 сложены красно-желтой травертинистой глиной. Дебит источников, которым они обязаны своим образованием, ныне крайне не значителен. По химическому составу воды этой группы мало отличаются от Налычевских, однако содержание HCO_3^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} несколько выше.

По данным Е. А. Вакина: $M_{5,8} \frac{\text{Cl}60\text{SO}_4\text{30HCO}_3\text{10}}{(\text{Na} \div \text{K})57\text{Ca}39\text{Mg}4}$

Б.И.Пийп, Е. А. Вакин и др. считают, и по нашему мнению, -- справедливо, эти источники угасающими.

Шайбные источники. Вдоль правого борта р. Шайбной, на участке между ее притоками Порожистой и Таловой, выходят на поверхность минеральные ключи, названные открывшими их работниками Налычевской партии КТГУ Шайбными. Они представлены двумя одинаковыми группами рядом расположенных источников с очень незначительным дебитом. Дебит северной группы (по Е. А. Вакину) составляет 0,27 л/с при температуре 17,6° С. Температура южной группы, где была отобрана проба на редкие щелочные элементы (пр. 3), равна 17°С (наши замеры). Общесолевой состав воды источников сходен с Налычевскими термами.

По Е. А. Вакину: $M_{4,4} \frac{\text{Cl}68\text{SO}_4\text{22HCO}_3\text{10}}{\text{Ca}48(\text{Na} \div \text{K})46\text{Mg}6}$, однако содержание редких щелочных элементов ни-

же, особенно цезия (табл. 1, продолжение).

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

минерализацией. По Е. А. Вакину $M_{2,5} \frac{\text{Cl}79\text{SO}_4\text{16}}{\text{Na}70\text{Ca}27}$

Количество редких щелочей в водах грифона (мг/л) самое высокое из зарегистрированных для всей Камчатки, однако в процентах на минеральное вещество оно оказывается ниже, чем в других гидротермах, таких как воды группы Котла, Паужетские, Узонские и др. (табл. 1).

Источники р. Шумной. Из ключей этой группы нами исследованы на содержание редких щелочей только нижние источники. Они расположены в 2 км выше по течению от слияния р. Шумной с самым крупным правым притоком и в 5 км по прямой от Налычевских ключей. Породы близ выхода представлены андезитами. Локализация источников, по-видимому, связана с разломом северо-восточного простирания, проходящим вдоль р. Шумной. Самый крупный ис-

точник вытекает из открытой круто падающей трещины шириной около 10 см. Его дебит 0,25 л/с, температура 9°C (табл.1, продолж., пр. 5). При выходе на поверхность природного минерального раствора в нем меняется форма соединенной серы. Сероводород окисляется, и сера выпадает из раствора в виде светло-желтых налетов самородной серы, которые покрывают валуны, гальку и песок. Источники в борту пойменной террасы вытекают из рыхлых отложений откоса, сложенного вулканическим пеплом и крупными валунами, причем в нижней части в воронкообразных углублениях выбиваются газлирующие струйки воды с характерным запахом сероводорода, а чуть выше холодная вода газирует уже только углекислым газом и очень приятна на вкус (пр. 6). Температура самой теплой лужицы

(пр. 4) 22°C, pH = 5, формула Курлова $M_{0,3} \frac{SO_4 54 HCO_3 46}{Na 48 Mg 30 Ca 22}$

Содержание редких щелочных элементов чрезвычайно низкое (табл.1, продолж.).

1.1.12. Узон-Семячинский геотермальный район.

Узон-Семячинский геотермальный район выделен и описан группой исследователей



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

I - Узон-Гейзерная, II - Семячинская депрессия. 1 - термо проявления кальдеры вулкана Узон, 2 - гидротермы Долины Гейзеров, 3 - гидротермы Большого Семячика, 4 - Нижне-Семячинские ключи

Института вулканологии. В состав района (Аверьев и др., 1971) входят два крупных месторождения парогидротерм — Узонское (точнее, Узон-Гейзерное) и Семячинское (рис.3). Первое представлено источниками и гейзерами Долины Гейзеров и собственно кальдеры вулкана Узон. Второе — горячими водами Нижнего Семячика и паровыми струями Большого Семячика. Основной геологической структурой района являются вулканические кольцевые депрессии (кальдеры) Б. Семячика и Узона, формирование которых связано с мощной вспышкой кислого вулканизма во второй половине плейстоцена. Среди вулканических образований района исследователи выделяют три комплекса пород, соответствующих трем крупным этапам вулканической деятельности:

1. Пирокластические образования андезито-базальтового состава докальдерного этапа.

2. Покровы игнимбритов и выжатые купола, по времени отвечающие формированию вулcano-тектонических депрессий. Размер Узон-Гейзерной депрессии, позднее осложненной образованием наложенной более молодой кальдеры в западной части, 9X15 км, Семячинской — 9X10 км.

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

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

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

Со времени открытия Долина Гейзеров неоднократно изучалась многими исследователями (Т. И. Устинова, С. И. Набоко, В. И. Кононов и др.). В пределах Долины известно более 20 крупных гейзеров и множество мелких кипящих источников. В верховьях р. Гейзерной располагаются сольфатарные поля вулкана Кихпинич, которые, по всей вероятности, обязаны своим возникновением паровой фазе гидротерм Долины Гейзеров. В верховьях р. Гейзерной у подножия вулкана Кихпинич вытекают термальные ключи с водой сульфатно-натриевого состава и низким значением pH. По-видимому, эти гидротермопроявления — дериваты горячих хлоридно-натровых вод (табл.1, продолж.). Ниже по течению р. Гейзерной горячие

Содержания хлора, щелочных элементов и их отношения в термальных водах Камчатки											Таблица 1 продолжение															
Проба	Температура в источнике, °С	Cl			Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs (Li=100)															
		мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	Ca/Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl:Ca	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na:Ca	K/Li	K/Rb	K:Ca			
<i>Гейзеры и источники Долины Гейзеров</i>																										
Гейзер	100	868	—	—	3,10	0,17	0,28	0,016	0,26	0,014	100: 9,0: 8,4	0,93	—	—	277	3 064	3 338	—	—	—	—	—	—	—	—	
Великан	100	859	—	—	3,10	0,17	0,40	0,022	0,37	0,021	100: 12,9: 11,9	0,93	—	—	277	2 148	2 322	—	—	—	—	—	—	—	—	
Конус	100	—	—	—	3,15	—	0,32	—	0,29	—	100: 9,8: 9,3	0,91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
близ ворот в гейзерную	100	—	—	—	3,15	—	0,30	—	0,27	—	100: 9,5: 8,5	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Малый	100	—	—	—	2,38	—	0,17	—	0,15	—	100: 7,1: 6,3	0,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Сахарный	100	—	—	—	2,70	—	0,30	—	0,20	—	100: 11,1: 7,4	0,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ист. Пузырящийся	100	750	—	—	2,83	0,18	0,28	0,018	0,25	0,016	100: 9,9: 8,8	0,89	—	—	265	2 679	3 000	—	—	—	—	—	—	—	—	
Котел Грот	98	—	—	—	2,93	—	0,37	—	0,35	—	100: 12,6: 11,9	0,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Среднее . . .	—	—	—	—	2,91	0,17	0,30	0,019	0,27	0,017	100: 10,2: 9,0	0,88	—	—	273	2 630	2 886	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Конденсаты термоявления вулкана Кихпинь Верхне-Гейзерной реки*</i>																										
Проба	20	Не опр.	5	3	< 0,008	—	< 0,004	—	< 0,004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
94	25	14,6	34	5	< 0,004	—	< 0,004	—	< 0,004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
95	95	0,4	7	2,5	< 0,008	—	< 0,004	—	< 0,004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

ключи встречаются все чаще; температура их на выходе повышается до 100° С. Кислотность падает до 7,6, а химический состав, как и обычно в водах источников с гейзерным режимом, преимущественно хлоридно-натровый с высоким содержанием калия. Формула солевого состава воды гейзера Великан $M_{2,7} \frac{Cl93SO_46}{Na86K8}$

Наиболее мощные и интересные выходы термальной воды в Долине Гейзеров встречаются на участке ее нижнего течения, где расположена основная масса источников и все гейзеры. Общий вынос горячей воды Гейзерной группы гидротерм (без Верхне-Гейзерных) составляет по В. А. Аверьеву и Е. А. Вакину (1966) 275 кг/с, с энтальпией 250 ккал/кг. Кроме хлора, натрия, калия и небольшого количества кальция, магния, сульфат- и гидрокарбонат-ионов воды гейзеров содержат до 400 мг/л кремневой кислоты, 2,5 — брома, 2,0 — фтора и 1,2 — йода, а также определенные спектральным анализом марганец, титан, молибден, медь, серебро, сурьму, олово, германий, галлий, стронций, барий (Кононов, 1965).

Источники Долины Гейзеров были первыми, обследовавшимися в 1965 г. на содержание редких щелочных элементов (табл. 1, продолжение). **Гидротермальные проявления кальдеры р. Узон.** В 15 км северо-западнее Долины Гейзеров в кальдере вулкана Узон разгружаются гидротермы второй крупной группы. Площадь

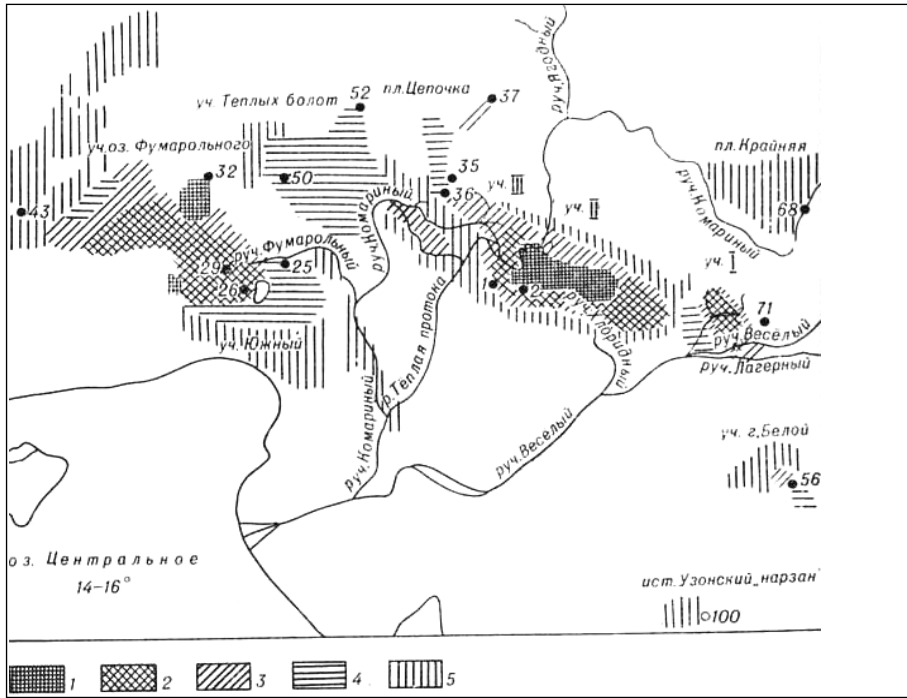


Рис. 4. Схема района разгрузки термальных вод гидротермального месторождения Узон (по Г. Ф. Пилипенко).
 Зоны разгрузки вод:
 1 — хлоридно-натровых;
 2 — хлоридно-сульфатно-натровых;
 3 — сульфатно-хлоридно-натровых;
 4 — хлоридно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-хлоридно-натровых;
 5 — сульфатных, гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатно-гидрокарбонатных сложного катионного состава;
 точки — номера источников.

в этой части кальдеры заболочена, причем часть болот — теплые. Встречается множество озер, как холодных, так и теплых. По берегам и в дне термальных озер изливаются горячие воды. Многие источники характеризуются пульсирующим режимом (рис. 4). Г. Ф. Пилипенко (1971) установила, что Узонская термоаномалия является очагом разгрузки «перегретых» хлоридно-натровых вод. В близповерхностных условиях происходит смешение горячих хлоридно-натровых с холодными маломинерализованными водами, которое сопровождается химической дифференциацией компонентов горячей парогазовой смеси. В результате состав термальных вод закономерно изменяется от центральных участков, где разгружаются наиболее горячие хлоридно-натровые воды, к периферии, где не только падает температура источников, но и изменяется состав воды от хлоридных через хлоридно-сульфатные и сульфатные к гидрокарбонатным с высоким содержанием углекислого газа.

Индивидуальность района выражается в широком развитии горячих минеральных озер. Всего известно около трех десятков источников, грязевых котлов и выходов парогазовых струй. Общее количество пароводяной смеси оценивается в 70 кг/с (Кононов, 1965).

Пробы на определение редких щелочных элементов представлены Г. Ф. Пилипенко; по ее же материалам приводятся все прочие компоненты и показатели, кроме данных по щелочным элементам. Последние получены нами (табл.1, продолж.). Анализ распределения редких щелочей в гидротермах Узона подтверждает существование гидрохимической зональности вод данного района, как результат метаморфизма горячих хлоридно-натровых вод, разгружающихся в центральных участках термоаномалии. На основании составленных графиков прослеживается связь содержания редких щелочей с количеством хлора в водах, значением pH и оценивается относительная подвижность щелочных элементов в приповерхностных условиях (см. ниже 1.2.4; 1.2.5 и 1.2.6).

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

Таблица 1 продолжение

Проба	Температура, °С	Cl		Na	K	Li		Rb		Cs		Li:Rb:Ca (Li=100)													
		мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Источники кальдеры вулкана Узон**																									
2	95	1080	1015	62	6,11	0,17	0,51	0,015	0,43	0,012	100: 8,3: 7,0	0,84	1,06	17,4	177	2 118	2 511	16,4	166	1 990	2 369	10,1	124	144	
32	70	1492	890	130	5,83	0,22	0,59	0,023	0,47	0,017	100: 10,1: 8,0	0,80	1,68	11,5	256	2 529	3 174	6,8	153	1 508	1 894	22,3	220	277	
26	39	1035	635	59	2,27	0,08	0,18	0,006	0,063	0,002	100: 7,9: 2,8	0,35	1,63	17,5	456	5 750	16 429	10,8	280	3 528	10 079	26,0	328	937	
25	84	887	585	58	1,88	0,09	0,13	0,006	0,06	0,0029	100: 6,9: 3,2	0,46	1,59	15,3	472	6 823	14 783	9,6	295	4 289	9 250	30,9	446	967	
30	55	773	455	38	2,04	0,10	0,20	0,010	0,21	0,010	100: 9,8: 10,3	1,05	1,70	20,3	379	3 865	3 681	12,0	223	2 275	2 167	18,6	190	181	
29	23	653	328	43	1,94	0,11	0,20	0,012	0,16	0,009	100: 10,3: 8,2	0,80	1,99	15,2	337	3 265	4 081	7,6	169	1 640	2 050	22,2	215	—	
71	75	525	323	30	1,47	0,07	0,082	0,004	0,12	0,006	100: 5,5: 8,2	1,46	1,63	17,5	357	6 402	4 375	0,8	220	3 939	2 692	20,4	366	269	
1	95	232	225	24	0,62	0,06	0,048	0,004	0,024	0,002	100: 7,7: 3,9	0,50	1,03	9,6	374	4 833	9 666	19,4	363	4 687	9 375	38,7	500	250	
56	64	312	283	43	0,45	0,03	0,067	0,004	0,084	0,002	100: 14,8: 7,6	0,31	1,11	7,2	693	4 637	9 176	6,5	541	4 179	8 235	95,5	642	1000	
52	45	170	110	20	0,32	0,04	0,075	0,011	0,064	0,009	100: 23,4: 20,0	0,85	1,55	8,5	531	2 267	2 657	5,5	344	1 466	1 719	62,5	267	1265	
37	72	97	85	14	0,038	0,005	0,023	0,003	0,004	0,0006	100: 60,5: 10,5	0,17	1,14	6,9	2533	4 217	24 250	6,1	2237	3 696	21 250	388,4	309	313	
100	20	33	118	11	0,09	0,007	0,006	0,0005	< 0,0038	—	100: 6,6	—	0,28	3,0	367	5 500	—	4,6	145	1 966	—	122,2	1833	3500	
38	57	30	64	14	0,44	0,06	0,026	0,004	< 0,0038	—	100: 5,9	—	0,47	2,14	68	1 154	—	5,3	2023	3 696	—	31,8	538	—	
35	59	99	85	16	0,042	0,006	0,022	0,003	< 0,004	—	100: 5,5	—	1,16	6,2	2357	4 304	—	5,0	1481	2 857	—	381,0	696	—	
36	28	28	40	8	0,027	0,009	0,014	0,0,5	< 0,0038	—	100: 52	—	0,70	3,5,	1037	2 000	—	3,3	541	—	—	296,2	571	—	
43	24	Не опр.	20	6	0,037	0,005	0,027	0,003	< 0,004	—	100: 72	—	—	—	—	—	—	2,3	—	741	—	162,2	222	—	
69	2	3,5	1,5	6,7	< 0,008	—	< 0,004	—	< 0,004	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	333	—	—	279	—	—	
96	30	1,4	8	6,7	0,024	0,0098	< 0,004	—	< 0,004	—	—	—	0,175	0,21	58	—	—	1,3	—	—	—	—	—	—	
97	70	1,4	4	3	< 0,008	—	< 0,004	—	< 0,004	—	—	—	0,35	0,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

** Источники кальдеры вулкана Узон: пр. 2 — вст. Центральный, Mg Na 20 K 7, pH=5,9; пр. 32 — Главный гидротерм, Mg Na 86 K 8, pH=5,0; пр. 26 — оз. Малое, Mg Na 76 SO 24, pH=3,0; пр. 25 — вст. Гебайринов, Mg Na 90 K 5, pH=8,0; пр. 30 — оз. Зайбитов, Mg Na 76 H 10 K 4, pH<3,0; пр. 29 — оз. Фумарольное (юго-восточная часть), Mg Na 65 H 20 K 5, pH=2,6; пр. 71 — оз. Сервое, Mg Na 70 NH 4 12 Ca 11, pH=3,2; пр. 1 — вст. Бурацкий, Mg Na 73 Ca 10, pH=7,0; пр. 96 — вст. Третий, Mg Na 71 Ca 10, pH=0,6; пр. 32 — вст. Пиритовый, Mg (Na+K) 79 Ca 15 Mg 4, pH=6,0; пр. 37 — оз. Сивый котел, Mg Cl 39 SO 38 HCO 21, pH=5,6; пр. 100 — вст. Узонский «Нарзан», Mg Na 42 Ca 31 Mg 24, pH=6,1; пр. 68 — вст. Последняя, Mg Na 47 Ca 23 Mg 15, pH=6,4; пр. 35 — вст. Малыш, Mg HCO 48 Cl 45 SO 17, pH=6,5; пр. 36 — р-ч. Мишин (устье), Mg SO 4 83 Cl 20 HCO 17, pH=5,0; пр. 43 — озеро у участка оз. Фумарольного, Mg H 43 Me 39 Fe 10, pH=2,2; пр. 69 — вст. Веселая, Mg Ca 50 Mg 50, pH=7,0; пр. 96 — оз. Кислое, Mg Al 38 H 27 Fe 2, pH<2,0; пр. 97 — вст. Черный, Mg NH 78 Al 8 H 5, pH=2,1.

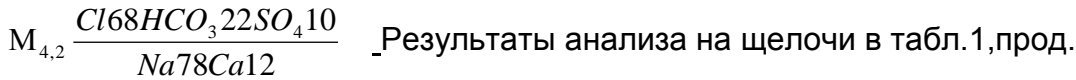
Нижне-Семячинские ключи выходят на поверхность в дне и бортах верховьев небольшой долины, открывающейся к берегу Тихого океана в 7 км от него. Располагаясь у подошвы южного склона вулкана Б. Семячик, они дают начало Горячему ручью. Источники известны около 250 лет, и местные жители используют их в лечебных целях. Ключи выходят среди риолитовых пемз и покрывающих их андезитовых и дацитовых туфовых лав, выбываясь из коренных пород и почвы по обеим сторонам узкого русла долины. Суммарный расход. Б. П. Пийп оценивает в 70—80 л/с. Температура источников 49,5° С. Общий размер участка разгрузки термальных вод составляет порядка 10 км², а описываемые источники являются наиболее мощным локальным ее проявлением (Аверьев, Вакин, 1966). Вода сульфатно-гидрокарбонатного состава, с небольшим содержанием хлоридов. Минерализация 1—1,6 г/л. Химический состав воды сходен с таковым терм Б. Семячика (Аверьев, Вакин, 1966). Источники обследованы на содержание редких щелочей в 1965 г. Отобраны две пробы из выходов правого (пр. 1) и левого (пр. 2) бортов, которые оказались идентичными (табл.1, продолж.).



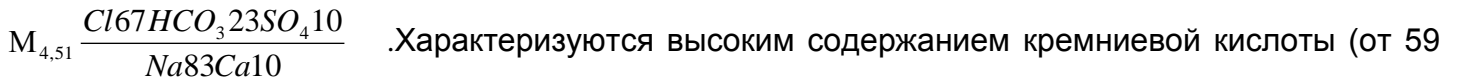
1.1.13. Источники хребта Тумрок

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

Щапинские источники (рис. 5) выходят в долине р. Щапиной в 60 км выше по течению от пос. Щапино и приурочены к серии молодых ступенчатых сбросов Щапинского грабена, хорошо прослеживаемого в рельефе. Источники представляют собой группу ключей из 14 отдельных выходов с суммарным дебитом 70—80 л/с и максимальной температурой 50° С. Отлагаются травертины, обогащенные магнием и марганцем. Термальные воды сложного хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого состава. Минерализация порядка 4 г/л. Содержат H₂SiO₃ около 60 мг/л и много бора. Формула воды, отобранной из Центральной ванны (пр. 4)



Источники среднего течения р. Белой чрезвычайно сходны с Верхне-Щапинскими. Их температура до 50°С, состав хлоридно-гидрокарбонатно-натровый, формула Курлова:



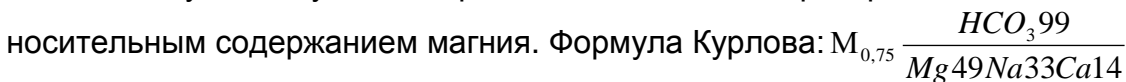
до 134 мг/л) и бора. На выходе отлагаются травертины, причем в левом борту обогащенные мышьяком (до 1,57%).

Содержания хлора, щелочных элементов и их отношения в термальных водах Камчатки											Таблица 1 продолжение																			
Проба	Температура, °С	Cl			Na		K		Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs (Li=100)		Ca/Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na/Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs	
		мг/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л														г/л
Источники Н. Семьячка																														
1	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	40	1582	—	—	—	0,085	0,085	0,005	0,050	0,0031	0,005	0,0003	100:58:8	0,10	—	—	—	—	—	18 600	31 620	316 200	—	—	—	—	—	—	—	—
Термальные источники хр. Тумрок (Нултский источник)																														
3	34	5	90	15,5	0,0625	0,008	0,005	0,0007	≤0,00025	100:8:0 (≤0,4)	≤0,05	0,055	0,32	80	1 000	≥20 000	5,8	14 400	18 000	≥360 000	248	3100	≥62 000	—	—	—	—	—	—	—
Щапинские источники																														
4	42	1610	1235	88,5	3,20	0,075	0,155	0,005	0,095	0,002	100:6,0:2,2	0,48	1,30	18,2	503	8 256	16 947	14,0	386	6 333	13 000	27,7	454	932	—	—	—	—	—	—
Источники р. Сторож																														
1	52	580	470	63,5	0,769	0,035	0,0270	0,0012	0,00070	0,00003	100:3,6:0,09	0,031	1,23	9,1	763	21 481	828,571	7,4	618	17 407	671 428	83,6	2354	90 71	—	—	—	—	—	—
2	52	574	485	64	0,734	0,035	0,0227	0,0010	≤0,00025	≤0,00001	100:3,0:(≤0,03)	≤0,011	1,18	9,0	761	25 286	>2 296 000	7,6	758	21 365	>1 940 000	84,9	2819	≥256 00	—	—	—	—	—	—
Источники среднего течения р. Белой																														
Пенобережный источник	49	1652	1170	81,5	3,20	0,071	0,175	0,004	0,145	0,003	100:5,5:4,5	0,83	1,41	20,3	516	9440	11 393	14,4	366	6 686	8069	25,5	465	562	—	—	—	—	—	—

Суммарный дебит двух выходов 0,7—0,8 л/с.

И Щапинские источники, и источники р. Белой приурочены к системе разломов, секущих подножие вулкана Кизимен.

Нултский источник находится к северо-западу от источников р. Белой, на продолжении той же тектонической зоны. Он уже более холодный (34° С), слабо газует (СО₂); также отлагает травертин, но выносит значительное количество гидроокислов железа. Дебит 0,5—0,6 л/с. По химическому составу — это практически чистый гидрокарбонатный ключ с очень высоким отно-



Источники р. Сторож связаны, по-видимому, с одним из разломов западного борта Гамченского грабена. Однако по составу $M_{2,18} \frac{Cl51HCO_3 45}{Na63Mg17Ca13}$, высокому содержанию бора и кремневой кислоты, а также температуре (51—52°С) они сходны со Щапинскими и источниками р. Бе-

лой (по мнению В. С. Петрова). Группа состоит из двух ключей с суммарным дебитом 1,7—2,5 л/с. В отличие от карбонатных осадков Щапинских источников и источников р. Белой минеральные новообразования представлены кремнистыми туфами ($\text{SiO}_2 > 90\%$). Результаты определений редких щелочных элементов см в табл.1, продолжение. Другие анализы даются по В. С. Петрову (1970).

1.2. ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЗОН РАЗГРУЗКИ ГИДРОТЕРМ

От зон генерации термальные воды поднимаются к поверхности с глубины в несколько километров и становятся доступными для непосредственного наблюдения. В поверхностной зоне в той или иной степени происходит разделение коренного потока очень горячих вод на пар с газами и раствор. Дифференциаты (парогазовый и жидкий) пространственно разобщаются и далее существуют самостоятельно. Масштабы дифференциации зависят от температуры, химического состава и структурных особенностей вмещающих пород, а появление дериватных вод на поверхности — от гидрогеологических особенностей зоны разгрузки. Состав дифференциатов усложняется, если имело место смешение с холодными метеорными приповерхностными водами, причем смешение не ограничивается простым суммированием компонентов, особенно при растворении паро-газового дифференциата в вадозных водах. При высокой температуре сероводород, окисляясь биогенным путем или кислородом при участии катализаторов, превращается через промежуточные формы в ион SO_4^{-2} . В более холодных водах в растворенное состояние переходит углекислый газ, образуя угольную кислоту, а сероводород если и окисляется, то только до серы. В контакте с породами кислоты нейтрализуются. Это приводит, с одной стороны, к интенсивному гидротермальному метаморфизму пород, а с другой — к усложнению состава вод. Процесс дифференциации коренного потока уже близ поверхности может проявляться слабо, как, например, на Паужетском месторождении, или очень сильно, как на месторождении Узон, которое представляет собой классический пример такой дифференциации, проявляющейся в возникновении пестрого по составу семейства вод — продуктов дифференциации хлоридно-натрового горячего коренного потока в поверхностных условиях.

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

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

Закономерности распределения редких щелочей между водами и вмещающими их породами изучались по водам и породам скв. 20 Паужетского месторождения. Температура на забое скважины составляет $197,5^\circ\text{C}$. Петрографическое описание пород, выполненное С. И. Набоко, дано в таблице (рис. 6). На щелочные элементы анализировались объединенные пробы. Для сравнения приведены анализы трех проб пород вне месторождения, но в непосредственной близости от него. Результаты анализа выражены в виде графика, показывающего отклонение в процентах от среднего содержания по разрезу (кривая построена по материалам табл. 2).

В пределах Паужетского месторождения фиксируются относительно водоупорные породы выше и ниже основного напорного комплекса. Уже в пределах разреза, вскрываемого скв. 20, породы в различной степени гидротермально изменены, что позволяет сравнить степень гидротермальной проработки и содержания щелочных элементов. Максимальные содержания редких щелочей приходятся на верхнюю часть пород напорного комплекса вблизи зоны парообразования. Содержания лития и рубидия в гидротермально измененных породах водоносного комплекса выше, чем в менее переработанных подстилающих породах.

Накопление цезия ощутимо только непосредственно в зоне парообразования: его среднее содержание по водовмещающим породам (пр. 3—9) одинаково с породами ниже водоносного комплекса (пр. 10—15). Спектральный анализ (материалы С. И. Набоко) показал повышенное содержание лития в верхних частях разреза всех высокотемпературных скважин Паужетского месторождения. В зоне парообразования натрий преимущественно переходит из пород в раствор, а калий относительно накапливается в верхней части напорного гидротермального комплекса пород в количествах, превышающих 40—70% его содержание в

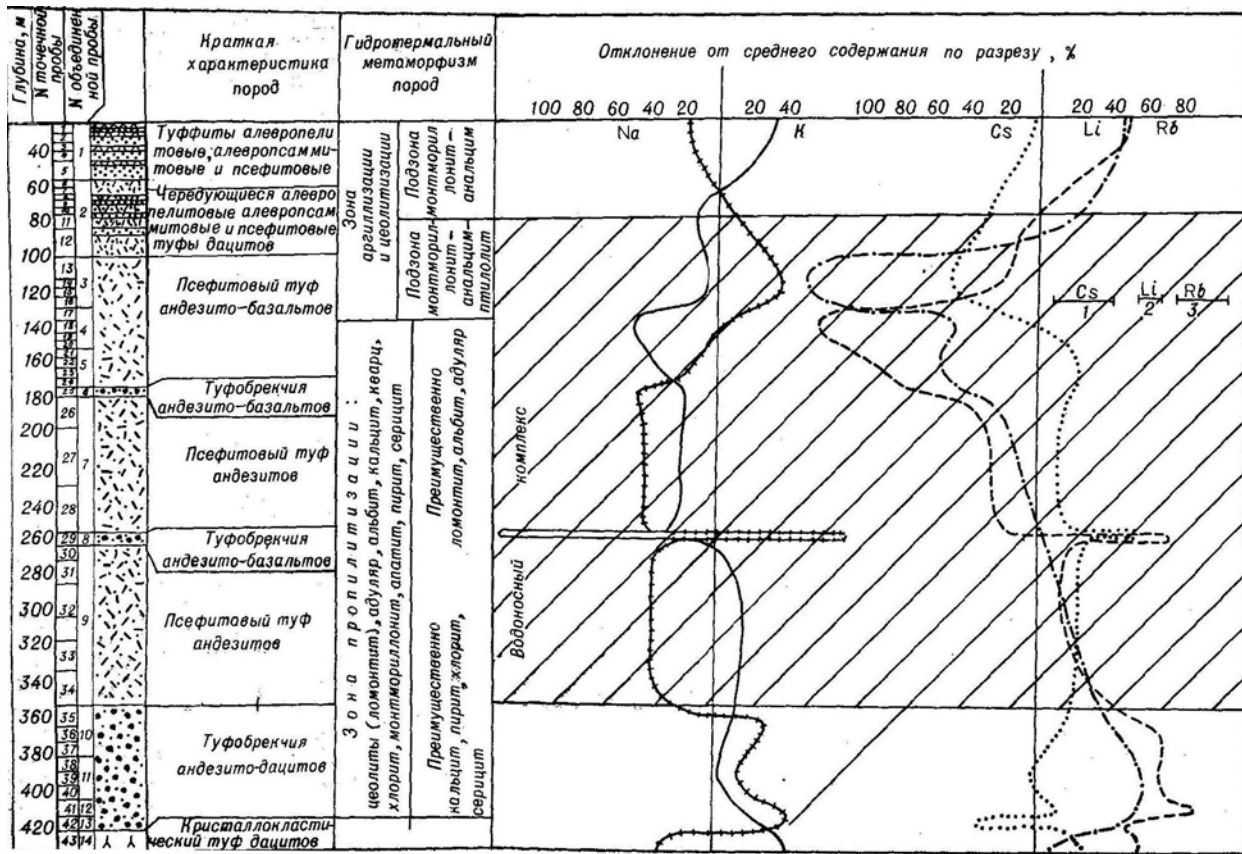


Рис.6. Колебания содержаний щелочных элементов в % от среднего их содержания в породах скв. 20 Паужетского гидротермального месторождения, а также в андезитах и андезито-базальтах вне месторождения.

Колебания содержаний Cs (1), Li (2), Rb (3) в трех пробах вне гидротермального месторождения дано в процентах отклонения от среднего содержания по разрезу. Состав — по данным табл. 2.

породах вне напорного комплекса. Изменяется отношение Li:Rb:Cs в гидротермально измененных породах по сравнению с неизменными. Увеличивается относительное количество лития, так как его особенно много в водах. В верхней части разреза наблюдается некоторая разница в интенсивности перехода из раствора в породы лития, рубидия и цезия. По графику (рис. 6) видно, что в породы верхней зоны более интенсивно переходит литий и рубидий, чем цезий, что, вероятно, объясняется особенностями вторичного минералообразования в этой зоне.

По-видимому, как литий и рубидий, так и цезий могут быть вовлечены в структуру цеолитов. Однако в кристаллическую решетку адуляра входит преимущественно рубидий, изомерфно замещая калий, а между слоистыми пакетами кристаллической структуры монтмориллонита и гидрослюд и в самих пакетах находит свое место литий. Цезий же не может столь свободно входить в решетку других минералов при относительно невысокой температуре, поэтому он в большей степени остается в растворе. Эти особенности редких щелочных элементов казалось бы должны сказаться на увеличении значения цезия в отношении Li:Rb:Cs воды, однако практически этого не наблюдается, так как абсолютные содержания редкий щелочей, переходящих из единицы объема воды в породу, ничтожны. За многие тысячи лет действия гидротермальной системы количество прошедшей через породы горячей воды составляет более 10^{13} л. Измененные же породы по сравнению с породами вне зоны разгрузки накопили всего в 1,5—2 раза больше редких щелочей. Причем накопление затрагивает только верхнюю зону в области вскипания на глубинах от 20—50 до 200—250 м. Разница в подвижности редких щелочей с глубиной неодинакова и достигает максимальных значений на глубинах со 100—150 м, уже перед выходом гидротерм на поверхность, поэтому и не успевает сказаться на перераспределении редких щелочей в природном растворе.

Выводы:

Хотя гидротермальный метаморфизм пород и не исключает выщелачивания элементов, преимущественная направленная миграция из пород в раствор установлена только для натрия в

зоне парообразования. Редкие щёлочи и калий очень незначительно накапливаются в гидротермально измененных породах по сравнению с породами не водоносного комплекса.

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

Вскипание природных растворов сопровождается переходом в пар щелочных элементов даже при атм.давлении, однако содержания их в паре низкого давления чрезвычайно малы.

Таблица 3							
Распределение щелочных элементов между паром и природным раствором при кипении на поверхности земли							
Показатели	Na	K	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb
<i>Паужетская ГеоТЭС</i>							
Конденсат пара, мг/л	2,8	0,72	0,005	0,0008	0,0039	100:16:78	4,9
Вода (среднее), мг/л	966	82	3,45	0,23	0,38	100: 7:11	1,7
Элемент в воде: элемент в паре	350	110	690	290	97		
<i>Горячий Пляж (скв. 4. о. Кунашир)</i>							
Конденсат пара, мг/л	4,0	0,34	0,0031	0,0009	0,0024	100:29:77	2,67
Вода, мг/л	2350	121,0	1,0	0,25	0,105	100:25:10	0,42
Элемент в воде: элемент в паре	587	356	323	266	44		
Участок подземной газификации г. Шатск							
Конденсат пара	2,0	0,71	0,0022	0,00008	0,00028	100:3,6:12	3,5

Анализировались конденсаты природного пара с Паужетской ГеоТЭС, со скв. 4 месторождения Горячий Пляж (о. Кунашир) и с участка подземной газификации углей г.Шатска (табл. 3). В данном случае важно определить тенденцию.

Интересно отношение Li:Rb:Cs для конденсатов пара. По сравнению с жидкой фазой уменьшается значение лития и рубидия. Cs/Rb выше, чем для термальных вод с самым высоким содержанием редких щелочей.

Рассматривая отношение «элемент в воде»/«элемент в паре» для различных элементов, можно определить, какой элемент интенсивнее переходит в пар. Чем ниже отношение, тем выше при данных условиях стремление элемента перейти в паровую фазу. Устанавливаются следующие ряды интенсивности перехода щелочных элементов в пар:

$Cs \geq K > Rb > Na > Li$ (Паужетское месторождение),

$Cs > Rb > Li > K > Na$ (Горячий Пляж).

Во всех случаях $Cs > Rb > Li$ и $K > Na$.

Проведенные исследования не дают уверенности в том, что элементы мигрируют в пар в чисто газовой фазе. Не исключен хотя бы частичный перенос с коллоидными частичками — туманом. Поэтому отношение концентраций элемента в жидкости и паре, строго говоря, нельзя считать коэффициентом его распределения. Важно то, что именно так происходит в природе.

Выводы:

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

2. По интенсивности перехода в пар при атмосферном давлении, редкие щелочи располагаются в ряд: $Cs > Rb > Li$ и $K > Na$.

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

1.2.3. Редкие щелочные элементы в растворах грязевых котлов

(Для удобства изложения сюда же включены котлы некоторых активных вулканов.)

Грязевые котлы возникают, как следствие интенсивного поверхностного гидротермального метаморфизма пород. Они часто образуются на термальных площадках в зонах разгрузки кипящих хлоридно-натровых вод (Паужетка, Узон) и высокотемпературных паровых струй (южнокамбальные фумаролы), а также на кратерах некоторых обводненных активных вулканов (Эбеко). Не самых горячих! – иначе всё превратится в пар.

Таблица 4						
Содержание редких щелочных элементов в растворах грязевых котлов						
Проба	T, °C	pH	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs
<i>Вулкан Эбеко (о. Парамушир), котлы на берегу Горячего озера среднего кратера</i>						
Котел на Юго-Зап. берегу	94	1,23	<0,01	0,050	<0,03	
Котлы на Сев.-Вост. берегу						
Проточный	80	0,6	<0,01	0,055	<0,03	
Бессточный	80	0,25	<0,01	<0,030	<0,03	
Светлый	89	0,97	<0,01	0,055	<0,03	
Грязевой	89	0,74	<0,01	<0,030	<0,03	
<i>Вулкан Головинна (о. Кунашир) котлы и ручьи на берегах Горячего озера Южное сольфатарное поле</i>						
Котел	97	1,5—2,5	0,022	0,01	<0,01	100:46:
Устье ручейка	78	≈ 2	0,014	0,01	<0,01	100: 7:
<i>Северное сольфатарное поле</i>						
Котел I	82	5	<0,005	<0,01	<0,01	
Котел II	89	4—5	<0,005	<0,01	<0,01	
Устье ручейка	32	7	<0,005	0,01	<0,01	
<i>II серия южнокамбальных фумарол (Камчатка)</i>						
Котел	96		0,012	0,014	<0,005	100:180:
Грязевой «вулканчик»	52		<0,003	0,008	<0,005	
Грифон в котле	77	2,5	0,003	0,015	<0,005	100:500:
<i>Паужетское гидротермальное месторождение (Камчатка)* Верхнее термальное поле</i>						
Фильтрат из котла I			0,0015	0,929	0,0204	100:1933: : 1360
Фильтрат из котла II			0,0036	0,0043	0,0063	100:119: : 175

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

Для того, чтобы возник грязевой котел, нужны условия, приводящие к растворению вулканических газов или газов, отделившихся от гидротерм (H₂S, CO₂ и др.), в небольшом количестве застойных метеорных вод или к конденсации пара с газами в виде луж и других небольших водоемов. Если водоем значительный, его можно назвать озером. Разница по величине между озером и котлом -- условна. Продукты превращения сероводорода в горячем растворе понижают значение его pH до 2 и ниже. Это приводит к интенсивному перерождению вмещающих силикатных пород в глины и формированию по ним котлообразных углублений, заполненных тонким глинистым раствором. Кашеобразная масса «кипит» от непрерывно выделяющихся газов и пара.

Поведение элементов в растворах грязевых котлов обусловлено специфической физико-химической обстановкой в них: высокой температурой, пониженным значением pH, тонкими вторичными глинами на месте первичных плотных пород, энергичным перемешиванием раствора и глинистых осадков, обычно — непроточностью.

Содержание редких щелочных элементов в растворах котлов низкое (табл. 4). Цезий и часто литий не могут быть обнаружены без обогащения. Рубидий определяется наиболее часто; иногда определяется литий, причем обычно рубидия больше, чем лития. Для выяснения влияния сорбции на распределение редких щелочей между глиной и раствором анализировались глины (табл. 2) и растворы (табл. 4) двух грязевых котлов с Верхнего термального поля Паужетского месторождения, а также неизмененные породы вблизи месторождения (табл.2). В рассматриваемые котлы пробулькивает или переносится в капельножидком состоянии вода глубинного коренного потока, богатая редкими щелочами. Судя по результатам анализов, явления сорбции очень незначительно сказываются тогда, когда глины контактируют с кислым раствором: относительно лучше сорбируется литий и практически совсем не сорбируется цезий. Поэтому почти все редкие щелочи, вне зависимости от того, какими путями они попали в раствор котлов, задерживаются в нем почти полностью. Нахождение редких щелочей в растворах грязевых котлов обязано трем процессам:

- миграции редких щелочей с паром,
- перемещению с капельками раствора коренного потока (над гидротермальными месторождениями) и
- выщелачиванию из пород (во всех случаях).

С первым процессом в растворы котлов может быть принесено всего не более первых тысячных долей миллиграмма на литр редких щелочей, но ввиду того, что в котлах происходит постоянное упаривание, растворы котлов, казалось бы, могут накопить и большее количество

редких щелочных элементов. Тем не менее, процесс переноса редких щелочей с паром не ведёт к накопления их в растворах котлов. Согласно анализам растворы котлов содержат очень мало цезия, в то время как в паровом дифференциате Cs почти столько же, сколько и Li.

Перенос редких щелочей с капельками термальных вод может быть значительным, если грязевой котел образовался в зоне разгрузки глубинных гидротерм, как, например на Паужетке и, вероятно, в кальдере вулкана Головина, что сразу же сказывается на их количестве, особенно -- лития.

Выщелачивание — часто основной источник редких щелочных элементов в растворах котлов на действующих вулканах и в местах выхода на поверхность мощных парогазовых струй (южнокамбальные фумаролы). Оно вносит значительную долю редких щелочей и в растворы котлов над месторождениями гидротерм.

Если в растворе котла рубидия больше лития при содержаниях на пределе чувствительности, то основной источник редких щелочных элементов — разрушающиеся породы, в которых также рубидия больше лития. При обратном соотношении ($Li > Rb$), по-видимому, котел «заражается» водами с высоким содержанием редких щелочных элементов.

В ы в о д ы:

1. Растворы грязевых котлов содержат мало редких щелочных элементов, особенно цезия.
2. Сорбция глинами почти не сказывается на перераспределении редких щелочей в жидкой фазе — практически все они остаются в растворе.
3. Низкие содержания цезия свидетельствуют о незначительной доле редких щелочных элементов, привнесенных в раствор котлов с вулканическими газами (на действующих вулканах) и с газовым дифференциатом (в зонах разгрузки хлоридно-натровых гидротерм).
4. Судя по отношению рубидия к литию и низкому содержанию цезия - большая часть редких щелочных элементов котлов выщелочена из пород, однако в котлах зон разгрузки хлоридно-натровых гидротерм возможна значительная добавка редких щелочных элементов непосредственно термальными водами.

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

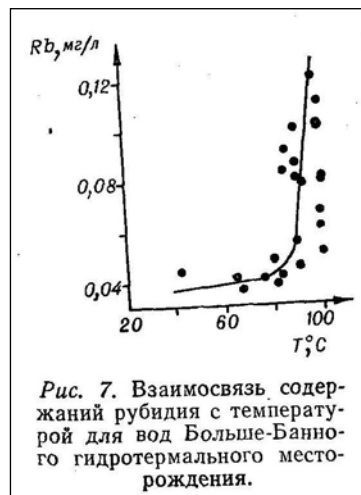


Рис. 7. Взаимосвязь содержаний рубидия с температурой для вод Больше-Банного гидротермального месторождения.

В пределах одного гидротермального месторождения источники с высокой температурой не всегда содержат высокие количества редких щелочных элементов. Если для конкретного гидротермального месторождения не свойственна резкая приповерхностная дифференциация коренного потока на газ с паром и раствор, как, например, на Паужетском или Больше-Банном месторождениях, то устанавливается зависимость содержаний редких щелочных элементов от температуры. На Больше-Банном месторождении максимальное содержание редких щелочей бывает только в самых горячих водах (90°-80° C). В пределах этих значений температуры содержания редких щелочей быстро падают с ее уменьшением. С дальнейшим падением температуры содержания понижаются уже менее значительно (рис. 7). Характер взаимосвязи одинаков для всех щелочных элементов, поэтому приводится график

только для рубидия.

Если коренной поток интенсивно разделяется на пар с газами и раствор, то дериватные воды, получающиеся при конденсации парогазового дифференциата и его растворении в метеорных водах, могут быть очень горячими, но при этом содержать мало редких щелочных элементов. Например, вода Водяного котла Верхне-Гейзерной группы источников (пр. 95, табл.1) при температуре 95°С содержит всего 0,008 мг/л лития и менее 0,004 мг/л рубидия и цезия. Поэтому для вод растекания месторождения Узон, где широко развиты дериватные воды, взаимосвязи между концентрацией щелочных элементов и температурой не наблюдается.

Влияние концентрации водородных ионов на распределение редких щелочных элементов в термальных водах изучалось на примере вод месторождения Узон, где колебания значения рН велики. Изменение значения рН воды происходит одновременно с изменением ее солевого состава и газовой составляющей, что, в свою очередь, связано с температурой и усло-

виями разгрузки гидротерм, т. е. является суммированным отражением множества факторов. Содержания редких щелочных элементов не определяются значением pH, однако максимальные их содержания ассоциируют с водами коренного потока, имеющими нейтральное или слабощелочное значение pH.

А вот максимальные количества натрия и калия связаны не только с нейтральными водами коренного потока, но и с кислыми дериватными водами. Таким образом, если большая часть редких щелочных элементов выносятся водами коренного потока, то для натрия и калия в приповерхностных условиях существует такой дополнительный источник, как выщелачивание из пород.

Несомненно, какая-то доля редких щелочей поступает в воды зоны растекания из пород, но пока такую добавку можно определить только ориентировочно. Ранее было показано, что растворы кислых котлов, где условия накопления редких щелочных элементов особенно благоприятны, могут содержать не более сотых и тысячных долей миллиграмма на литр лития и рубидия, а цезия и того меньше. Большая часть редких щелочных элементов перешла в раствор котлов при разрушении пород, уровень содержания редких щелочных элементов в которых можно принять максимальным для условий, когда выщелачивание является основным источником поступления катионов в раствор. Естественно, что в проточных условиях формирования и существования дериватных кислых вод и при не столь полном разложении пород, как в котлах, количества выщелоченных редких щелочных элементов в расчете на раствор будут еще ниже. Содержания редких щелочей в водах коренного потока таких месторождений, как Узонское, Гейзерное, Паужетское, составляют целые доли миллиграмма на литр лития и десятые — рубидия и цезия. Отсюда возможная за счет выщелачивания максимальная добавка редких щелочных элементов в раствор в зоне растекания месторождения составит по литию не более сотой части от его содержания в водах коренного потока, по цезию — значительно меньше сотой, а по рубидию — около десятой и уже может быть заметной особенно к периферии месторождения, где воды коренного потока максимально разбавляются метеорными.

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

Взаимосвязь минерализации и содержаний редких щелочных элементов также рассмат-

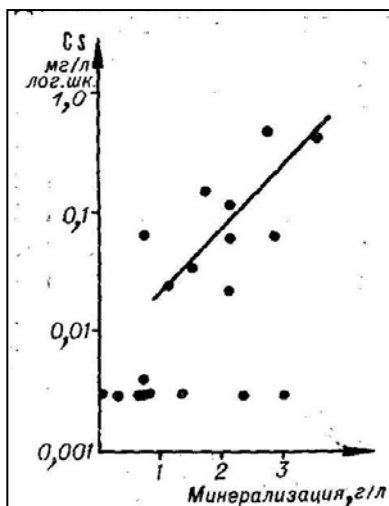


Рис. 8. Взаимосвязь содержаний цезия с минерализацией для вод Узона.

ривалась на примере вод месторождения Узон. Характер взаимосвязи одинаков для всех редких щелочных элементов, поэтому приводится график только для цезия (рис. 8).

Большое количество редких щелочных элементов встречается только в водах максимальной для данного месторождения минерализации; низкие же содержания могут иметь место в водах различной минерализации. Таким образом, высокая минерализация не всегда определяет высокое значение редких щелочей. Т.е. генезис общей минерализации и редких щелочей в зоне растекания не всегда одинаков.

Для источников с максимальной долей жидкого дифференциата коренного потока устанавливается прямая связь минерализации и количества редких щелочей, что свидетельствует о едином источнике всех этих компонентов. Коэффициент корреляции «концентрация цезия — минерализация» +0,64, значимый.

Для вод, производных газового дифференциата (рис. 8 нижняя часть), такой связи установить не удалось. При увеличении чувствительности анализа на цезий прямая связь, возможно, и вы-

явится, так как почти все катионы таких вод, включая и редкие щелочи, образуются за счет выщелачивания пород. Однако характер зависимости будет несомненно другим: если в первом случае минерализация в 2—3 г соответствует нескольким десяткам миллиграмма на литр цезия, то во втором — та же минерализация отвечает водам с содержанием цезия, меньшим в 100—1000 раз.

Выводы:

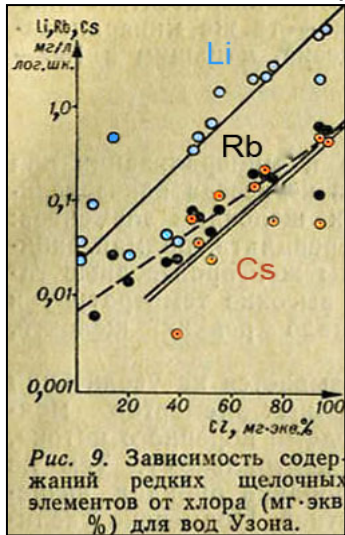
1. Высокие значения температуры и минерализации для вод в пределах одного месторождения не всегда показательны для высокого содержания редких щелочных элементов. Для

вод, производных жидкого дифференциата, прямая зависимость устанавливается. Воды же, производные газового дифференциата, несмотря на высокие температуру и минерализацию, содержат очень мало редких щелочей, в основном выщелоченных из пород.

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

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

Исследования проводились на водах месторождения Узон. Полученные результаты от-



ражают особенности месторождения с резко выраженной приповерхностной химической дифференциацией коренного потока в зоне растекания.

Содержания редких щелочных элементов прямо сопоставляются с величиной хлоридности вод (в мг-экв.% Cl) и снижаются с ее падением (рис. 9). Это происходит к периферии месторождения, подчеркивая приуроченность редких щелочных элементов к коренному хлоридно-натровому потоку, вернее, его жидкому дифференциату.

Темп падения содержаний лития и цезия выше, чем рубидия, что, по-видимому, объясняется увеличением доли рубидия, выщелоченного из пород, с разбавлением жидкого дифференциата коренного потока.

Значимые высокие положительные коэффициенты корреляции установлены только для лития (+0,9) и рубидия (+0,75). В связи с более низким общим содержанием цезия значительное количество проб зоны растекания охарактеризовано по этому элементу лишь каче-

ственно и рассчитанный коэффициент корреляции незначим.

Отношение элемента к хлору может быть использовано как генетический показатель из-за особых свойств хлора. Хлор — один из самых гидрофильных элементов. Он

- не извлекался из растворов при гидротермальном минералообразовании;
- не вовлекается в поглощенный комплекс пород;
- при разрушении силикатных пород переходит в раствор в микроколичествах.

Поэтому отношение какого либо элемента к хлору для хлоридных вод, циркулирующих в силикатных породах, можно использовать в качестве индикатора накопления или рассеяния данного элемента. Если разбавление хлоридно-натровых вод к периферии зоны растекания месторождения происходит маломинерализованными метеорными водами, несущими ничтожные количества хлора, то постоянное отношение «хлор/элемент» свидетельствует о том, что и исследуемый элемент, как и хлор, только разбавляется. Если такое отношение падает, исследуемый элемент дополнительно поступает из пород. И, наоборот, с увеличением отношения исследуемый элемент покидает раствор и переходит в поглощенный комплекс пород.

Коэффициенты Cl/Li , Cl/Rb , Cl/Cs с понижением хлоридности вод колеблются нешироко. Вынос или привнос редких щелочных элементов таким образом не устанавливается. Редкие щелочи ведут себя, как и хлор.

Отношения же Cl/Na , Cl/K падают с уменьшением хлоридности вод (коэффициенты корреляции +0,59 и +1, значимые), что указывает на дополнительный вынос натрия и калия из пород в воды к периферийным участкам месторождения, причем калий поступает интенсивней натрия, так как отношение Na/K падает с падением хлоридности вод (мг-экв.% Cl); коэффициент корреляции +0,9, значимый.

Выше отмечалось, что понижение значения pH влияет на увеличение относительной по сравнению с калием подвижности рубидия в кислых водах Узона, что дает основание предполагать и незначительный вынос рубидия из пород в этих водах.

Выводы:

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

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

3. В условиях месторождения Узон калий выщелачивается интенсивней натрия.

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

1.2.6. Подвижность щелочных элементов в термальных водах

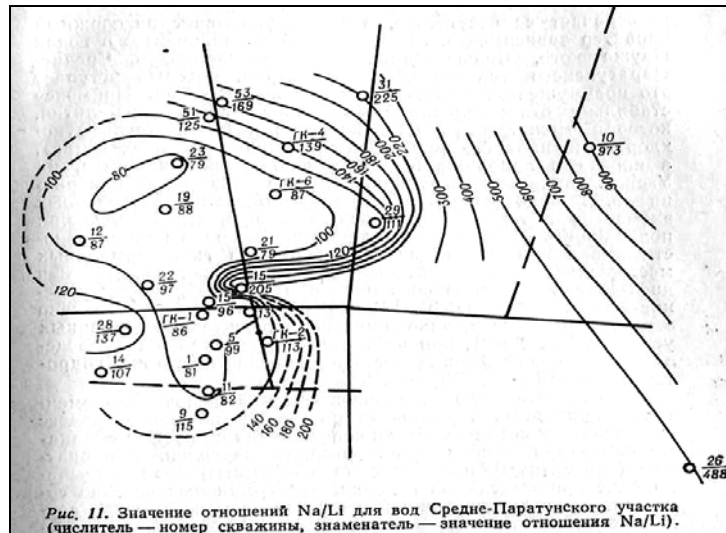
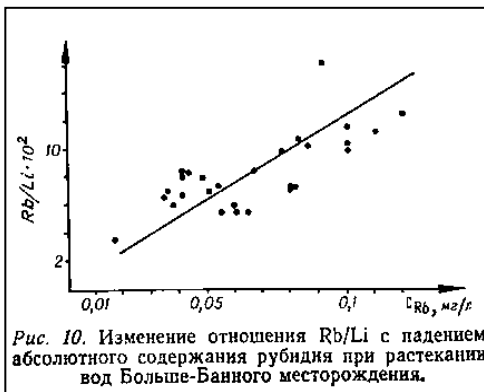
В работах Б. Б. Полынова и А. И. Перельмана (1955) под подвижностью, или миграционной способностью, понимается свойство элемента переходить из пород в раствор при их разрушении.

По-видимому, следовало бы разграничить понятие «подвижность элементов при выветривании пород» и «подвижность как свойство элемента предпочтительней оставаться в растворе, нежели в твердой фазе», вне зависимости от способа попадания в раствор. В настоящей работе под подвижностью понимается последнее, однако определить абсолютную величину подвижности не представляется возможным, поэтому щелочные элементы только сравниваются по своей миграционной способности.

В основу определения сравнительных рядов подвижности положено следующее рассуждение:

Содержания таких элементов, как редкие щелочные, четко падает от центральных участков потока к его периферии. Если при этом отношение рассматриваемого элемента к другому элементу остается на одном уровне, их подвижности в конкретных условиях одинаковы. Если наблюдается закономерное увеличение или уменьшение отношения с падением абсолютного содержания, миграционная способность данной пары элементов различна, и можно определить, какой элемент подвижней.

По четырем месторождениям (Паужетскому, Больше-Банному, Узонскому и Средне-Паратунскому участку) составлялись графики зависимости абсолютных и относительных содержаний щелочных элементов в координатах « A/V — A », где A/V — отношение концентраций пары щелочных элементов, A — концентрация одного из них. Было составлено 40 графиков по четырем месторождениям (в качестве примера приводится один — рис.10)



Для Средне-Паратунского участка дополнительно была построена 21 карта изолиний концентраций элементов и их отношений (одна из них изображена на рис. 11). Графики дают возможность составить серию парных неравенств подвижностей, а затем вывести ряд сравнительной подвижности, где удовлетворяются все парные неравенства.

Ниже показано, как это было сделано для месторождения Узон:

Характер изменения отношения пары элементов с рассеянием одного из них			Сравнение подвижности элементов
Коэффициент	растет или падает с рассеянием	элемент	
Rb/Li	растёт	Rb	Rb>Li
Cs/Rb	падает	Cs	Rb>Cs
Cs/Li	-"	Cs	Li>Cs
Na/Li	растет	Li	Na>Li
K/Li	-"	Li	K >Li
Na/Rb	слабо растёт, почти не мен.	Rb	Na≥Rb
K/Rb	растёт	Rb	K >Rb
Na/Cs	-"	Cs	Na>Cs
K/Cs	-"	Cs	K >Cs
Na/K	падает	K	K >Na

Ряд сравнительной подвижности щелочных элементов: $K > Na \geq Rb > Li > Cs$

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

Ряды сравнительной подвижности щелочных элементов:

Узонское	$K > Na \geq Rb > Li > Cs$
Паужетское	$Na > Li > K \geq Rb \approx Cs$ $K > Cs$
Больше-Банное	$Na \approx Li > K \geq Rb \geq Cs$ $K > Cs$
Средне-Паратунский участок	$Na > K > Li > Rb \approx Cs$

Подвижность элементов зависит от многих факторов, как-то: состава пород и растворов, температуры и степени кислотности растворов. Определенные ряды сравнительной подвижности представляют собой некоторое суммарное отражение этого множества факторов, влияющих на подвижность. Они являются усредненными рядами сравнительной подвижности элементов в условиях зон разгрузки конкретных гидротермальных систем.

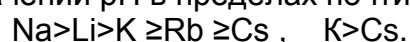
Сопоставление рядов подвижности щелочных элементов для четырех месторождений показывает, что минимальную подвижность на исследованных глубинах (до 0,5 -1 км) имеет цезий. В глубинных условиях химически сравнительно однородного потока подвижность рубидия почти равна подвижности цезия. В кислых водах поверхностных и приповерхностных зон все щелочи максимально подвижны в растворах и миграционная способность цезия близка к таковой лития, а в случае кислых непроточных котлов даже как будто чуть выше.

Максимальной подвижностью в водах Паужетского, Больше-Банного месторождений и Средне-Паратунского участка обладает натрий, который уступает это преимущество калию в кислых водах Узона. Наименее стабильна относительная миграционная способность лития, которая может быть одинаковой с натрием (сульфатно-хлоридные кипящие воды Больше-Банного месторождения), а иногда и приближается к уровню цезия (например, на Узоне). Подвижность рубидия немного ниже калия или равна ей. Можно выделить два типа подвижности щелочных элементов в термальных водах в зависимости от условий:

Подвижность первого типа в термальных водах зоны растекания при низких значениях pH, на гидротермальных месторождениях, для которых резко выражена поверхностная химическая дифференциация коренного потока (например, месторождение Узон):



И подвижность второго типа в термальных водах, находящихся в относительно глубинных условиях (до 1 км), при нейтральном значении pH в пределах почти недифференцированного коренного потока гидротерм:



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

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

Относительная подвижность щелочных элементов при продавливании растворов через силикатные породы, как через фильтры, выражается, по Ю. В. Алехину (1970), следующим рядом: $Li > Na > K > Cs > Rb$, который не совпадает в деталях с реально наблюдаемым рядом подвижности щелочей на гидротермальных месторождениях. Несовпадение рядов подвижности щелочных элементов, выведенных для вод конкретных гидротермальных месторождений и в экспериментальных фильтрующихся растворах, свидетельствует о различной генетической природе рядов сравнительной подвижности в том и другом случае.

Интересно также отметить, что данные по выщелачиванию редких щелочей из силикатных пород в гидротермальных условиях проточного реактора хлоридно-натровым раствором (Хитаров, Колонин, 1962) свидетельствуют о наименее интенсивном поступлении цезия в раствор по сравнению с литием и рубидием, т. е. о меньшей его подвижности.

В ы в о д ы:

1. Установлены два ряда (типа) относительной подвижности щелочных элементов в гидротермах:

$K > Na \geq Rb > Li > Cs$ в водах месторождений, характеризующихся резкой поверхностной химической дифференциацией коренного потока.

$Na > Li > K \geq Rb \geq Cs, K > Cs$ в водах более глубоких горизонтов в пределах почти не дифференцированного коренного потока.

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

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

1.2.7. Геохимическая история редких щелочных элементов в зонах разгрузки гидротерм

Восходящие, напорные термальные воды подходят к зоне разгрузки уже будучи обогащенными редкими щелочными элементами. На глубинах до 1 км и, вероятно, глубже редкие щелочи гидротермального потока, имеющего температуру более 100°C, оказываются довольно инертными по отношению к породам, и только в приповерхностной зоне парообразования наблюдается некоторое, очень незначительное (всего в 1,5—2 раза против фона), увеличение их содержаний в водовмещающих породах. Выщелачивание редких щелочей в этих условиях не наблюдается.

При температуре вод на глубине выше 100° в приповерхностных условиях образуется зона вскипания, где происходит разделение коренного потока на две части — газовую, с большим количеством пара, и жидкую. Подавляющее количества редких щелочей при температуре потока 100—200°C остается в жидком дифференциате, и в зависимости от интенсивности процесса происходит увеличение их в растворе по сравнению с водами коренного недифференцированного потока ниже зоны парообразования. Например, проба, отобранная на изливе скв. 31 Больше-Банного месторождения, показала 0,082 мг/л лития, а на глубине 130 м —

0,077 мг/л. Чем ниже температура глубинного коренного потока, тем менее интенсивно идет обогащение редкими щелочами жидкого дифференциата в зоне парообразования.

Обособившиеся раствор и пар с газом начинают отдельное существование. В результате в зоне растекания возникает множество дериватных вод, пёстрых по составу.

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

Жидкий дифференциат, который на многих не столь горячих гидротермальных месторождениях практически не депарирован, отражает собственно коренной поток. В приповерхностных условиях на периферии месторождений он часто смешивается с холодными водами и остывает. Иногда он претерпевает метаморфизм в результате растворения и окисления не полностью отделившихся газов и изменяет свой химический состав. При этом содержания щелочных элементов, вынесенные коренным потоком, разубоживаются и очень незначительные количества их переходят в поглощенный комплекс. Теоретически возможно и добавочное поступление вторичных редких щелочных элементов в воды в результате выщелачивания из пород, однако их очень мало и ведущим процессом является разбавление холодными водами и уменьшение в связи с этим содержания редких щелочей в водах ближе к периферии зон разгрузки. Поступление вторичных редких щелочей при выщелачивании пород, сорбция и вторичное минералообразование на перераспределение редких щелочей в термальных водах -- практически не влияют. Слабое вторичное поступление, как результат выщелачивания, наиболее возможно для рубидия в субповерхностных условиях в кислые воды типа вод месторождения Узон.

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

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

Геохимическое поведение всех редких щелочных элементов в жидком дифференциате и жидком коренном потоке очень близко, а в парогазовом дифференциате -- отличается. Особенно велика разница в летучести с паром у цезия и лития и это будет использовано ниже при объяснении происхождения некоторых вод.

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

Заканчивая обзор геохимического поведения редких щелочей в термальных водах в зоне разгрузки, можно констатировать, что литий, рубидий и цезий идут с термальной водой уже с большой глубины. И хлор – тоже. В зоне разгрузки они только рассеиваются в гидросфере. Основная часть натрия и калия – тоже идёт с глубины, но в зоне разгрузки небольшая их часть поступает и из пород.

1.3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ГЛУБИНЫМИ ПРОЦЕССАМИ, И ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Основная трудность в изучении глубинных процессов формирования вод, и в частности накопления или рассеяния в них редких щелочных элементов, заключается в невозможности непосредственного их наблюдения, как это ранее делалось для зон растекания. Нельзя пробурить скважину прямо «в сердце» действующего вулкана или гидротермальной системы и т.п. Как способ понять глубинные процессы, происходящие с веществом, обычно используются сложные эксперименты при высоких давлениях и температурах. Однако природа разнообразней эксперимента. В лабораторных исследованиях параметры эксперимента жестко заданы, поэтому использование их «впрямую» для объяснения многофакторных природных процессов далеко не всегда допустимо. В природе результаты прошедших процессов обычно исследуются по «продукту».

Как известно, для понимания генезиса какого-либо минерального образования исключительное значение имеет анализ отношений пар близких по своим свойствам элементов. Чем меньше число физико-химических процессов, способных в условиях земной коры нарушить некоторые нормальные отношения для данной пары химических элементов, тем надежнее геохимические выводы, построенные на анализе нарушений этих отношений (Виноградов, 1948). Особенно важен анализ отношений пар элементов, присутствующих в микроколичествах, как например, редкие щелочи в термальных водах. Микроэлементы, не оказывая воздействия на процессы, происходящие в системе, выступают чуткими индикаторами этих процессов, так как вынуждены распределяться между фазами или внутри отдельных фаз в зависимости от физико-химических условий среды, являющейся их носителем (Рябчиков, 1965). Элементы в паре (частный случай: пара изотопов), хотя и близки по свойствам, всегда несколько отличаются друг от друга, поэтому в ходе развития какого-либо процесса один из элементов будет несколько запаздывать или опережать другой, в результате чего возникнет последовательное изменение их отношений в ходе процесса. Анализируя отношения редких щелочных элементов, можно судить об их источнике и о генезисе их носителя -- гидротерм.

Как способ выявления природного процесса в данной работе использовалось сравнение численно выраженных различных характеристик: содержаний Li, Rb, Cs по отношению к H₂O (мг/л) и минерализации (% минер.), температуре гидротерм, их минерализации и химического типа (мг.экв.% Cl), а так же содержаний Na, K, Cl и отношений различных элементов. Определялось какие из этих характеристик и как коррелируют между собой. И какой процесс может привести к такому их одновременному сходству или различию.

В настоящей работе часто используется, как показатель, тройное отношение Li:Rb:Cs, в котором Li принят за 100.

Для выяснения глубинных процессов, ответственных за столь высокие содержания редких щелочей сравнивались глубинные воды различных гидротермальных систем в пределах единого вулканического региона — Камчатки.

1.3.1. Группы термальных вод

Воды априори не систематизировались по физико-химическим типам, ранее кем-либо выделяемым. Несмотря на то, что предложено несколько классификаций термальных вод вулканических областей (Иванов, 1960, 1961; Белова и др., 1961; Набоко, 1962; Воробьев, Голубовский, 1966; и др.) -- геохимических данных, по-видимому, недостаточно для построения обоснованной *генетической* классификации, удовлетворяющей, как вулканологов, так и гидрохимиков.

На графиках каждой серии источников или скважин, разгружающихся в одном месте, соответствует одна точка, которая отвечает среднему значению или центральному «коренному» источнику.

Графики отражают закономерности для вод 80 источников и скважин в пределах 24 гидротермопроявлений единого вулканического региона — Камчатки (по материалам всех частей табл.1). Единственный район принят для исключения влияния регионального фона.

Общие геохимические закономерности поведения редких щелочей в разнообразных водах вулканического региона анализировались графическим способом и рассчитывались коэффициенты корреляции. Для этого было составлено несколько десятков графиков, позволяющих проследить характер взаимосвязей между различными параметрами:

температура и содержание Li мг/л	-"	-"	Rb -"	-"	-"	Cs -"
-"	-"	-"	Cs -"	Содер.Cs и	-"	содер.Rb
-"	-"	-"	Li % мин.	-"	-"	Li
-"	-"	-"	Rb -"	Содер.Rb	-"	-"
-"	-"	-"	Cs -"	Cs/Rb	с	Cs
Минерализация и	-"	-"	Li мг/л	Cs/Li	с	-"
-"	-"	-"	Rb -"	Cl/Li и	мг/эquiv. % Cl (хим.тип воды)	
-"	-"	-"	Cs -"	Cl/Rb	-"	
-"	-"	-"	Li % мин.	Cl/Cs	-"	
-"	-"	-"	Rb -"	Na/Li	-"	
-"	-"	-"	Cs -"	Na/Rb	-"	
мг/эquiv. % Cl	-"	-"	Li мг/л	Na/Cs	-"	
(хим.тип воды)	-"	-"	Rb -"	K/Li	-"	
-"	-"	-"	Cs -"	K/Rb	-"	
-"	-"	-"	Li % мин.	K/Cs	-"	
-"	-"	-"	Rb -"	Cs/Li	-"	
-"	-"	-"	Cs -"	Rb/Li	-"	
Содер.Cl мг/л	-"	-"	Li мг/л	Cs/Rb	-"	
-"	-"	-"	Rb -"	Cs/Li и	минерализация	
				Cs/Rb	-"	
				Rb/Li	-"	

Первое, что бросается в глаза при простом рассматривании многочисленных графиков, — это обособление фигуративных точек в ДВЕ совокупности, объединяющие воды с более высоким и более низким содержанием редких щелочей. Причём в пределах отдельно взятой каждой из совокупностей характер взаимозависимостей -- разный, иногда обратный.

Воды с более высоким содержанием редких щелочей (первая совокупность) разделились еще на две группы : гидротермы, кипящие у поверхности --I группа вод —и термальные воды с более низкой температурой -- II группа вод .

Воды, отвечающие точкам второй совокупности, получили название III группы вод.

Изучение особенностей вод, обособившихся таким образом в группы, показало, что геохимические и гидрогеологические характеристики вод разных групп вполне определены:

С I ГРУППОЙ вод связаны самые высокие содержания редких щелочных элементов в процентах от минерализации и выдержанность отношения Li:Rb:Cs=100:9:10 (среднее для Камчатки). Так как дебит вод рассматриваемой группы очень высокий: 100— 270 л/с — они выносят из недр и максимальные количества редких щелочных элементов. Гидротермы включает в себя высокотемпературные, кипящие у поверхности хлоридно-натрово-калиевые растворы невысокой минерализации (1,5—4 г/л). Это самые горячие гидротермальные растворы, замеренная температура которых на глубине бывает до 300°С и выше. На Камчатке максимально замеренная температура в скважине на Паужетке составляет 200,5° С. На поверхность гидротермы вырываются в виде кипящих напорных источников и гейзеров. У выходов отлагаются кремнистые осадки — гейзериты. По химическому составу воды практически чисто хлоридно-натрово-калиевые, с отношением натрия к калию -10. Микрокомпонентный состав сложный: особенно много бора, кремния и других элементов. Газовый состав также сложный. Газы содержатся в количестве до 0,5—1% на пар и, за вычетом азота, представлены на 90—95% CO₂, до 0,5— 8% H₂S, иногда до 1—2% H₂, реже CH₄; C₂H₆, NH₃ —десятые и сотые доли процента. (Пределы колебаний содержаний газов даны с учетом новозеландских гидротерм (Эллис, 1965).

Воды I группы гидротерм встречаются в областях современного вулканизма, но не локализируются непосредственно на активных вулканах. Обычное место их проявления — дно старых кальдер давно недействующих вулканов, глубокие разломы. Наиболее типичны — источники Долины Гейзеров, Паужетские.

Для источников этой группы характерно однообразие физико-химических характеристик не только в пределах Камчатки, но и планетарно (подробней об этом 2.2.2.).

II ГРУППА гидротерм характеризуется самым высоким содержанием редких щелочей, выраженных в миллиграммах на литр. Например, Краеведческие ключи. Однако в процентах от минерализации содержания почти одинаковы или незначительно ниже, чем у гидротерм I группы. Значительно ниже их дебит и общий вынос редких щелочей.

Воды II группы имеют повышенную минерализацию (более 4 г/л), сложного, но преимущественно хлоридно-натрового состава. В анионной части «на вторых ролях» присутствуют гидрокарбонат-ион. Температура их ниже 100°C и дебит значительно меньше, чем у источников I группы (максимально до 50 л/с). Они значительно менее газонасыщены, чем воды I группы, и состав газов отвечает в основном азоту и углекислому газу, иногда со следами сероводорода. Микрокомпонентный состав источников сложный: много бора, мышьяка, иногда ртути и других элементов. На выходе источники рассматриваемой группы часто отлагают травертины. Воды II группы разгружаются на площадях, где активный вулканизм имел место не позднее раннечетвертичного — неогенового времени.

Относительно большинства из них установлено длительное время существования. Пущинские источники, например, по Б. И. Пийпу (1937), возможно, действовали с плиоцена. Подмечено падение дебита и температур, зафиксированное уже в историческое время непосредственными наблюдениями. Например, для Таловых ключей — Б. И. Пийпом, (1937) и наблюдениями в 1963г. Е. А. Вакина.

II группа источников представляется древними, медленно угасающими ключами. Представители на Камчатке — Пущинские, Налычевские, Краеведческие, Таловые, Щапинские, источники р. Белой. Аналоги рассматриваемых вод обычны в областях недавнего вулканизма и в частности, на Кавказе, в Карпатах, на Балканах, где они, как правило, содержат больше гидрокарбонатов (мг-экв. %), чем камчатские термы.

III ГРУППА гидротерм представлена водами сложного состава, но в отличие от вод II группы — растворами очень низкой минерализации. Редких щелочных элементов здесь меньше, чем в гидротермах двух первых групп, а диапазон колебаний их количеств очень велик в отличие от устойчиво высоких содержаний в гидротермах II и особенно I групп. Микрокомпонентный состав беднее, чем вод I—II групп, однако в некоторых высокотемпературных источниках установлено высокое содержание германия. Температура источников колеблется в широком диапазоне — от холодных (10°) до -- теплых, горячих и даже кипящих на выходе (Больше-Баннные источники). В солевом составе горячих вод преобладают сульфаты, присутствует небольшое количество хлоридов и гидрокарбонатов. Солевой состав холодных источников представлен в основном гидрокарбонатами. Главный газовый компонент — азот, однако может присутствовать углекислый газ и сероводород в следах. Дебиты источников различны — от долей литра в секунду до 200 л/с и более.

По-видимому, III группа вод — наиболее распространенные воды районов современной вулканической деятельности, а более холодные представители встречаются и на площадях развития активного вулканизма в раннечетвертичное — неогеновое время. Типичные представители: Паратунские, Начикинские, Малкинские холодные и горячие, источники по р. Шумной и др.

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

Занудность анализа множества взаимоотношений различных элементов, сравнение их с другими параметрами окупается возможностью сложить из этих мелких закономерностей, как из цветных кусочков, мозаичную картину природного процесса, приведшего к столь высокому содержанию редких щелочей в термальных водах. Геохимический смысл связи может быть и не всегда сразу понят, но он не бывает случайным, так как является индикатором процесса. Образно говоря: они так же информативны в геохимии, как информативны отпечатки пальцев в криминалистике.

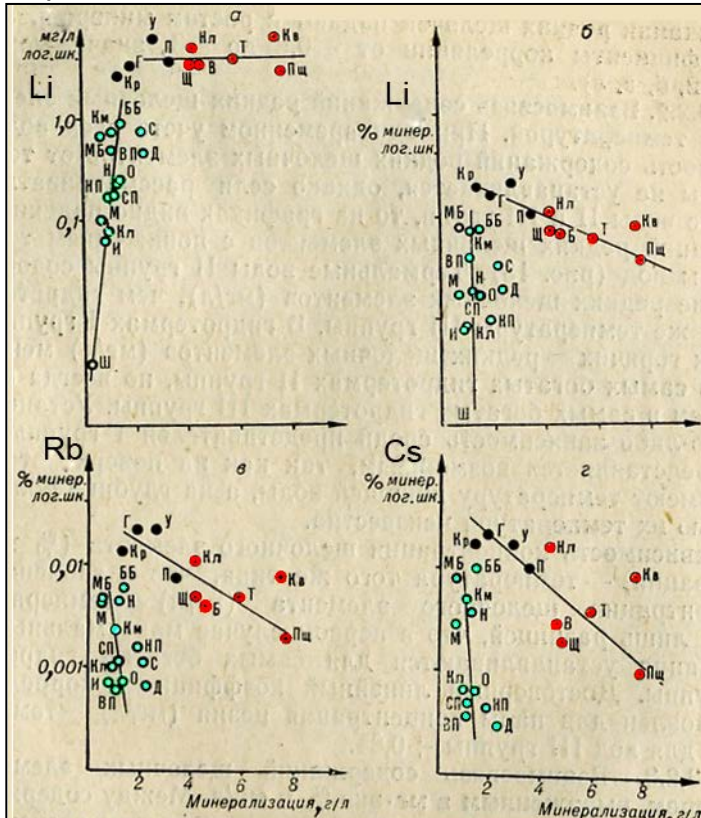


Рис. 12. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с минерализацией вод для гидротерм Камчатки. Условные обозначения к рис. 12—17.

Источники: ● 1 — I группы (П — Паужетские, У — Узонские, Г — Гейзерные, Кр — Киреунские); ● 2 — II группы (Нл — Налычевские, Кв — Краеведческие, Т — Таловые, Ш — Шапкинские, Б — по р. Белой, Пщ — Пушчинские); ● 3 — III группы (ББ — Больше-Баннные, МБ — Малые Баннные, Км — Карымшинские, ВП — Верхне-Паратунские, СП — Средне-Паратунские, НП — Нижне-Паратунские, М — Малкинские, Н — Начинкинские, Д — Двухюрточные, О — Озерновские, Кл — Курильские, С — Сторожевские, И — Иултайский, Ш — по р. Шумной).

минерализации, от минерализации вод одинаков для лития, рубидия и цезия:

Для вод I и II групп содержания редких щелочей падают с ростом минерализации (коэффициенты корреляции от $-0,8$ до -1 , значимые; рис. 12, б, в, г).

В пределах вод III группы содержания Li меняются вне зависимости от минерализации, а по цезию и рубидию графически даже намечается слабая обратная зависимость.

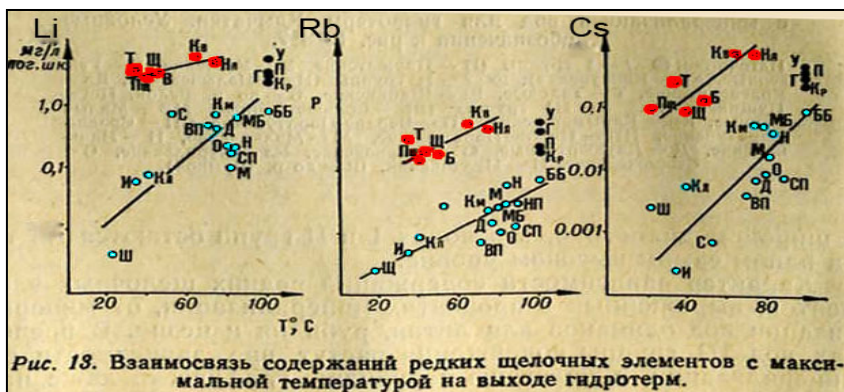


Рис. 13. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с максимальной температурой на выходе гидротерм.

гидротермах II группы, но всегда больше, чем в самых богатых гидротермах III группы.

Ниже (1.3.2.1.- 1.3.2.7.) разбирается характер этих взаимосвязей, как он есть, причём представляются далеко не все из проанализированных графиков, а потом (1.3.3.) анализируется возможность или невозможность процессов, которые могли привести к таким фактически наблюдаемым взаимозависимостям.

1.3.2.1. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с минерализацией.

Взаимосвязь содержаний щелочных элементов с минерализацией для вод двух совокупностей различная:

В водах I и II групп (первая совокупность) содержания лития не контролируются минерализацией. Они остаются на одном самом высоком уровне (рис. 12, а) хотя минерализация увеличивается.

В пределах вод III группы (вторая совокупность) содержания лития (мг/л), как видно на графике, почти не контролируется минерализацией, но иначе. При этом минерализация — низкая. Коэффициент корреляции $+0,43$, недостоверен. Содержания же лития колеблются более, чем на порядок, не достигая количеств I, II групп.

Те же закономерности наблюдаются по Rb и Cs.

Характер зависимости содержаний редких щелочных элементов, выраженных в %

1.3.2.2. Взаимосвязь содержаний редких щелочных элементов с температурой. (Рис.13)

При одновременном учете всех вод региона зависимость содержаний редких щелочных элементов от температуры не устанавливается.

В гидротермах I группы — самых горячих — редких щелочных элементов (мг/л) меньше, чем в самых богатых гидротермах III группы.

Установить какую-либо зависимость среди представителей I группы вод не представляется возможным, так как на поверхности все кипят, а на глубине большей частью их температура неизвестна.

Если рассматривать отдельно воды II и III групп, то на графиках видно падение содержания редких щелочных элементов с понижением температуры вод (рис. 13), но термальные воды II группы содержат значительно больше редких щелочных элементов (мг/л), чем гидротермы такой же температуры III группы.

Зависимость «концентрация щелочного элемента в % минерализации—температура» того же типа, что и зависимость «концентрация щелочного элемента мг/л — температура», с той лишь разницей, что в первом случае максимальные содержания устанавливаются для самых богатых гидротерм I группы.

Достоверный линейный коэффициент корреляции установлен для пары «концентрация цезия (мг/л) — температура» для вод III группы +0,84.

1.3.2.3. Взаимосвязь содержаний щелочных элементов с хлором выраженным в (мг/л), и с химическим типом воды, выраженным в мг-экв.% хлора.

Содержания лития, рубидия и цезия (мг/л) коррелируют с таковым хлора (мг/л) при одновременном учете точек, отвечающих всем водам. Коэффициенты линейной корреляции соответственно равны +0,74; +0,71 и +0,80, значимые.

Для вод отдельных групп расчеты показали отсутствие корреляции: коэффициент линейной корреляции либо незначим, хотя и имеет значение +0,54 (концентрация лития — концентрация хлора для вод III группы), или близок к нулю (во всех остальных случаях).

Между содержанием щелочных элементов и долей хлора в солевом составе воды (мг-экв.% хлора) при одновременном учете источников всех типов устанавливается прямая зависимость (рис. 14). Линейные коэффициенты корреляции «концентрация цезия — мг-экв.% хлора» и «концентрация лития — мг-экв.% хлора» соответственно равны +0,45 и +0,5, значимые. Линейный коэффициент корреляции «концентрация рубидия — мг-экв.% хлора» положительный, но недостоверный.

При учете вод только I—II групп связь между концентрацией редких щелочных элементов и мг-экв. % хлора ещё теснее — линейные коэффициенты корреляции значимые, положительные, равные 0,6.

А вот линейные коэффициенты корреляции вод только III группы - низкие, незначимые. При этом интересно отметить, что корреляция «литий — мг-экв. % хлора» положительная, «рубидий — мг-экв. % хлора» -- около нуля (отсутствует), а «цезий — мг-экв. % хлора» отрицательная.

Содержания натрия и калия (мг/л) тоже падают с падением доли хлора (мг-экв.%) при одновременном учете источников всех групп. Коэффициенты линейной корреляции соответственно равны для натрия +0,9 и для калия +0,8, значимые.

1.3.2.4. Взаимосвязь отношений хлора, натрия, калия к редким щелочным элементам (Cl/Li, Rb, Cs ; Na/ Li, Rb, Cs ; K / Li, Rb, Cs) с химическим типом воды, выраженным в мг-экв. % хлора, а также с минерализацией.

Разбираемые зависимости принципиально одинаковы для лития, рубидия и цезия, поэтому остановимся только на зависимости для цезия. Отношение хлора к цезию минимально для вод I группы и вод с минимальной долей хлора в химическом составе вод III группы, которые оказались еще и наиболее горячими среди вод III группы, например воды Больше-Банного гидротермального месторождения. Причем для последних -- отношение бывает даже несколько ниже, чем для вод I группы. С падением хлоридности вод (мг-экв. % хлора) в пределах I—II групп отношение Cl/Cs растет — коэффициент корреляции -0,6, значимый. Растет оно и с увеличением минерализации — коэффициент корреляции +0,9, значимый. Для вод III группы уменьшение отношения Cl/Cs совпадает с падением хлоридности гидротерм (коэффициент корреляции +0,81, значимый) и слабым понижением минерализации (коэффициент корреляции +0,63, значимый; рис. 15, а, б).

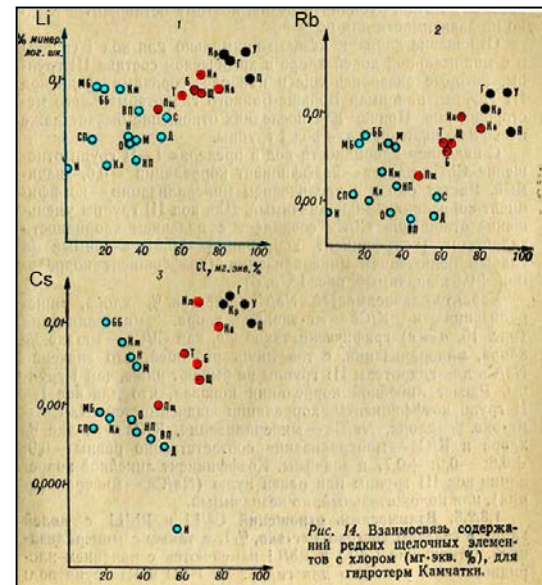
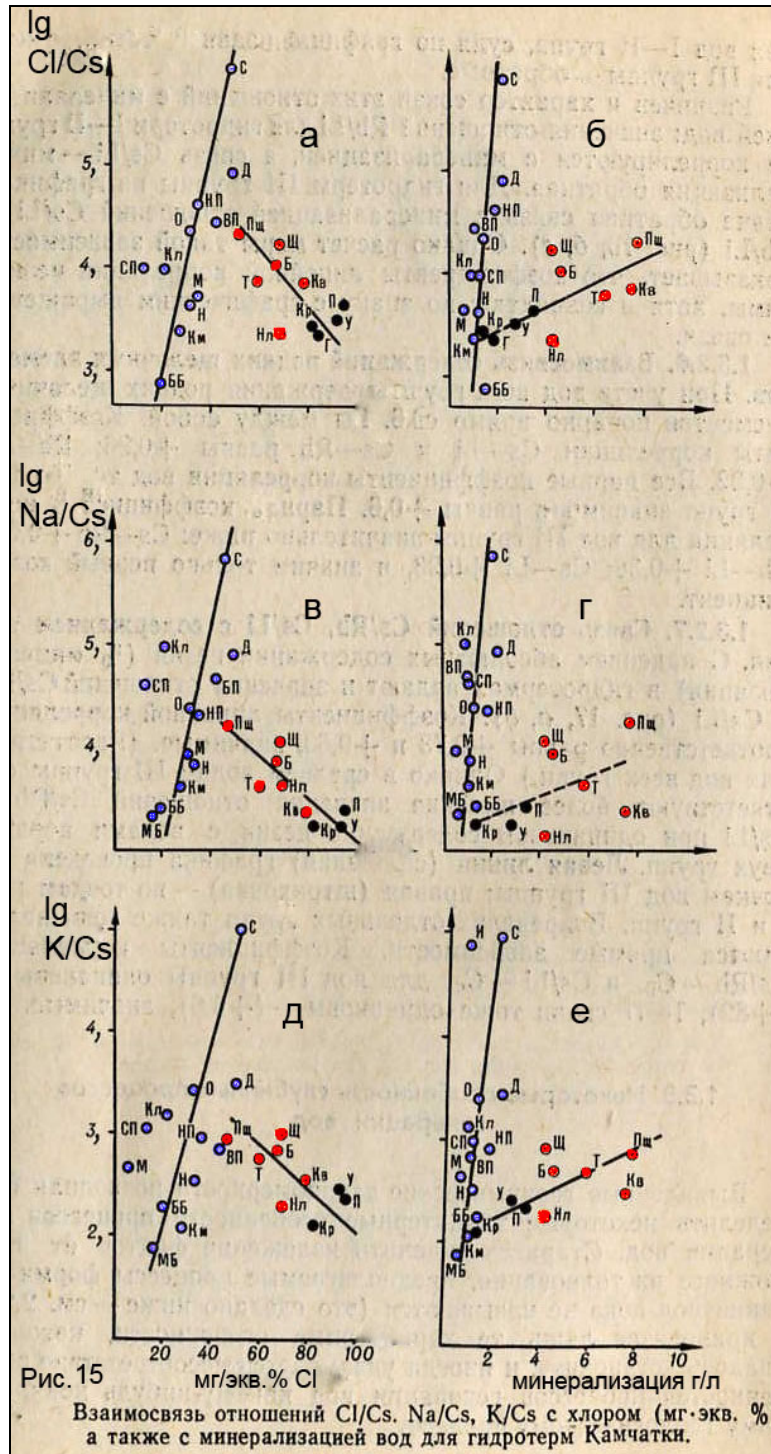


Рис. 14. Взаимосвязь содержания редких щелочных элементов с хлором (мг-экв. %), для гидротерм Камчатки.



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

1.3.2.5. Взаимосвязь отношений Cs/Li и Rb/Li с химическим типом воды, выраженным в мг-эquiv % хлора в солевом составе, а также с минерализацией. (Рис.16)

Отношения Cs/Li и Rb/Li изменяются с падением хлоридности вод различно для гидротерм I—II и III групп вод: для вод I—II групп, судя по графикам, зависимости прямые, для III группы — обратные.

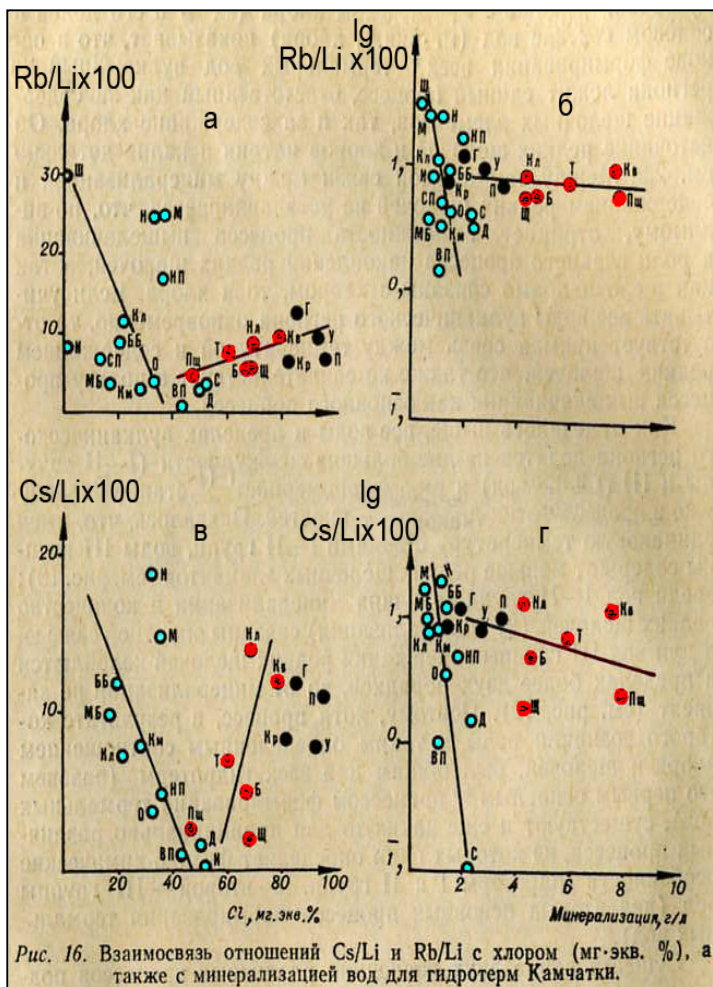


Рис. 16. Взаимосвязь отношений Cs/Li и Rb/Li с хлором (мг-экв. %), а также с минерализацией вод для гидротерм Камчатки.

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

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

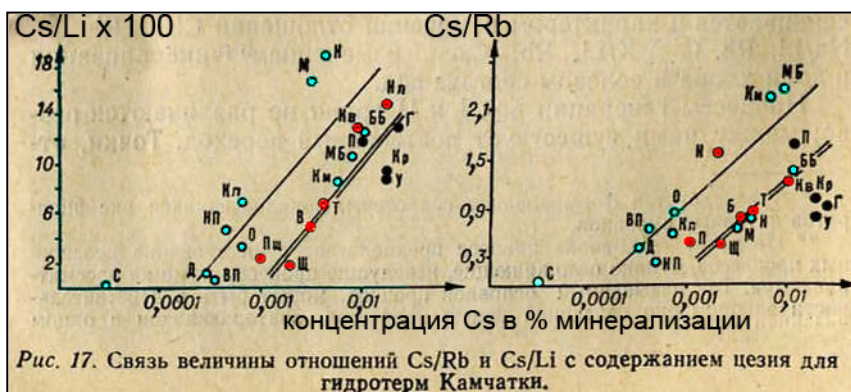


Рис. 17. Связь величины отношений Cs/Rb и Cs/Li с содержанием цезия для гидротерм Камчатки.

1.3.2.7. Связь отношений Cs/Rb, Cs/Li с содержанием цезия. С падением абсолютных содержаний цезия (% минерализации) в гидротермах падают и значения отношений Cs/Rb и Cs/Li (рис. 17). Коэффициенты линейной корреляции соответственно равны +0,73 и +0,63, значимые. (Рассчитано для вод всех групп.) Однако в среднем водам III группы соответствуют более высокие значения отношений Cs/Rb и Cs/Li

при одинаковом содержании цезия с водами первых двух групп. Левая линия графика проведена по точкам вод III группы: правая (двойная)—по точкам вод I и II групп. В пределах отдельных групп также устанавливаются прямые зависимости. Коэффициенты корреляции «Cs/Rb — C_{Cs} » и «Cs/Li — C_{Cs} » для вод III группы одинаковы — (+0,82), I—II групп тоже одинаковы — (+0,6), значимые.

1.3.3. Процессы генерации вод с высокими содержаниями редких щелочей.

Не вызывает сомнения, что термальные воды получили свои редкие щелочи уже на большой глубине. Об этом прежде всего свидетельствует огромный вынос редких щелочей. Чтобы определить процесс, ответственный за вынос таких высоких количеств редких щелочей, попытаемся осмыслить многочисленные вышеприведенные взаимозависимости.

Li, Rb, Cs тесно коррелируют между собой и, стало быть, источник поступления всех редких щелочей глубинных гидротерм -- единый: они не поступают отдельно и независимо, но появляются все разом и, уже находясь в растворе, ведут себя почти одинаково.

«Почти» выражается в том, что величины отношения Cs/Li,(и Cs/Rb) к содержанию цезия при учёте всех гидротерм одного региона -- падают: чем меньше содержание цезия, тем меньше его и по отношению к лития и к рубидию.

Такая же закономерность подмечена ранее при изучении рассеяния вод в зоне разлива (1.2.6): Cs быстрее и Li и Rb покидает раствор при рассеянии в гидросфере.

Получается, что все термальные воды вулканического региона – это семейство вод рассеяния неких первичных растворов с высоким содержанием редких щелочей.

Но может быть при глубоком гидротермальном выщелачивании (высоком давлении) цезий может поступать в раствор быстрее Li и Rb и этим обеспечить свое относительное накопление в растворе?

Согласно экспериментальным данным (Хитаров, Колонин, 1962), имитирующим гидротермальное выщелачивание, литий и рубидий переходят в раствор интенсивней цезия. Поэтому и при гидротермальном выщелачивании с увеличением концентрации цезия в растворе отношения Cs/Li, Cs/Rb тоже будут падать. Это свидетельство того, что гидротермальное выщелачивание, как процесс накопления редких щелочей в природном растворе, не имело места.

В условиях гидросферы, пока редкие щёлочи пребывают в растворе, цезий труднее и лития и рубидия переходит в раствор, но быстрее их обоих этот раствор покидает, что означает, что *пока существует и как-то передвигается среди кристаллических пород раствор с редкими щелочами, относительное содержание цезия в нём всегда будет падать*. Стало быть, все воды одного вулканического региона представляют семейство вод рассеяния неких первичных растворов, несущих высокие количества редких щелочей. А не последовательного их накопления!

Небезынтересно отметить, что аналогичная зависимость (Cs/Li -- конц.Cs) устанавливается и для углекислых вод Кавказа (коэффициент корреляции +0,67, значим). Т.е. и там идёт процесс рассеяния (а не накопления!) в гидросфере вод с высоким содержанием редких щелочей.

Остаётся найти этот глубинный первичный раствор, так как именно с ним генетически связаны все термальные воды вулканического региона. Но об этом – ниже.

Сам факт обособления фигуративных точек на графиках «в кучки» и характер перехода между отдельными обособлениями свидетельствует о существовании двух качественно различных между собой процессов, ответственных за химический состав и другие параметры гидротерм. Об этом говорят обратные зависимости для вод I, II групп — с одной стороны -- и вод III группы – с другой. А вот процесс, ответственный за формирование вод I и II группы, был один и тот же, но его параметры последовательно менялись во времени.

Действительно: воды I и II групп находятся на одной линии различных графиков, но на разных её концах, т.е. одна группа по разным показателям как бы плавно переходит в другую:

Дебит источников II группы		падает по сравнению с источ. I группы.	
Температура	"-	падает	"-
Минерализация	"-	растёт	"-
Хлоридность (мг/экв.% хлора)	"-	падает	"-
Содержания ред.щел. в мг/л	"-	растут	"-
Содержания ред.щел. в % минер	"-	падают	"-
Вынос редких щелочей	"-	падает	"-

В тоже время для вод обеих групп:

Все редкие щелочи коррелируют друг с другом при высоком их содержании

Все редкие щелочи прямо коррелируют с Cl, Na, K

Все редкие щелочи являются принадлежностью вод хлоридного типа, причём, чем «чище» тип хлоридный (ближе к 100 мг/экв.% Cl), тем больше в нём редких щелочей относительно макрокомпонентов.

Иными словами -- будучи в природном хлор-натрово-калиевом растворе, редкие щёлочи ведут себя почти так же, как и основные макрокомпоненты (Cl, Na, K) и вода. Следовательно, не только все редкие щёлочи, но и Cl, и Na, и K, а так же сама H₂O возникли **единым актом, разом**. Только в этом случае горячий глубинный раствор проявит себя на поверхности, как гидротермы I группы.

Невозможность его разбавления метеорными водами среди кристаллических пород подтверждается и другими данными (см. ниже 2.2.2.)

К поискам геологической природы этого процесса вернёмся позже.

А вот процесс, ответственный за формирование гидротерм III группы – сложнее, хотя свои редкие щелочи они также получили из того же самого единого источника. Существует и ещё какой-то качественно отличный процесс, который осложняет подъем гидротерм к поверхности и существенно влияет на их состав и другие их параметры.

Попытаемся определить этот осложняющий процесс и с этой целью проанализируем, что поменялось в распределении различных показателей вод III группы, как результат этого «X» процесса?

Количество редких щелочей в водах III группы значительно меньше и никогда не выше, чем в гидротермах I, II групп. Т.е. рассеяние в подземной гидросфере – на лицо.

Температура разная – до выше 100° на выходе, – причем прямая зависимость содержаний от температуры – наблюдается, но она иная, чем для гидротерм II группы: при одной и той же температуре гидротермы II группы содержат больше редких щелочей. С I группой здесь не можем сравнивать: все они кипят на поверхности, а на глубине их температура без бурения не может быть измеренной.

Как возможный процесс напрашивается простое разбавление глубинных богатых редкими щелочами хлоридно-натрово-калиевых растворов маломинерализованными холодными поверхностными метеорными водами, не содержащими редких щелочей.

Минерализация вод III группы – низкая, воды преимущественно сульфатные и казалось бы на первый взгляд модель простого разбавления – возможна.

Если это так, то содержания всех редких щелочей в пределах вод III группы должны прямо связываться с хлором или с хлоридным типом воды. (Об этом много говорилось выше.) А этого нет, причём нет даже тенденции к этому. Скорее есть тенденция к обратной зависимости.

Отношения Cl/Li, Cl/Rb, Cl/Cs для вод III группы принимают не только большие, но и меньшие значения, чем для вод I группы. Cl/Cs падает со снижением минерализации вод и доли хлора в них, причем одновременно увеличивается общее количество цезия.

Поменялся характер корреляции редких щелочей между собой. Парные коэффициенты корреляции для вод III группы значительно ниже: «Cs—Rb» = +0,69; «Rb—Li» = +0,38; «Cs—Li» = +0,23, и значим только первый коэффициент.

Отношения Cs/Rb и Cs/Li отдельных вод III группы могут быть иногда выше при более низком содержании цезия, чем в гидротермах I и II групп, что невозможно (см. выше) при простом разбавлении одних вод другими среди кристаллических пород.

В пределах вод III группы установлен высокий достоверный линейный коэффициент корреляции для пары «концентрация цезия (мг/л) — температура» +0,84.

Таким образом, в процессе формирования гидротерм III группы геохимические пути редких щелочей несколько разошлись. Если при сосуществовании в растворе среди пород цезий показывает себя, как минимально подвижный элемент, то в случае вод III группы цезий оказывается максимально подвижным среди щелочей и иногда даже подвижной хлора.

Следовательно, надо найти процесс, в котором цезий ведёт себя по отношению к литию и рубидию и иногда даже к хлору, как более подвижный элемент.

Ранее (1.2.2.) было показано, что по скорости перехода в пар низкого давления и относительно невысокой температуры, Cs среди редких щелочей стоит на первом месте. При высокой температуре газов на вулканах Cs ещё более активно переносится в парогазовой фазе в отличие от Li и даже способен образовывать собственный минерал (2.1.2.) При кипении Cs быстрее и Li и Rb устремляется в парогазовую фазу при низкой её общей минерализации, что и наблюдается. На летучесть соединений хлора в большей степени, чем на летучесть соединений щелочных элементов, влияет температура. Поэтому в каких-то случаях происходит от-

носительное по хлору увеличение в парогазовой части дифференциата щелочей, что тоже наблюдается.

Поэтому причина изменяющегося относительного поведения редких щелочей – это изменение фазового состояния вещества, носителя редких щелочей. Носителем высоких количеств редких щелочей является хлоридно-натрово-калиевый раствор высокой Т. Если такой раствор, находясь глубоко под землёй (первые км), оказывается в условиях резкого падения давления, он вскипает и происходит его разделение на пар и раствор.

Таинственный процесс «Х» – это глубинное *подземное вскипание* высокотемпературного термального раствора и разделение его на маломинерализованный парогазовый дифференциат и депарированный раствор. Первый устремляется вверх и проявляет себя на поверхности, как термальные воды III группы, а второй захоранивается на глубине в подходящих структурах.

Подземным кипением хорошо объясняется характер распределения редких щелочей и других элементов, их взаимосвязь с другими параметрами вод III группы при низкой их минерализации и разнообразной температуре.

Остаётся понять, что представляет собой глубинный высокотемпературный раствор с изначально высоким содержанием редких щелочей и характерным выдержанным отношением между ними, который дает начало всем термальным водам вулканического региона.

Чтобы понять его геохимическую природу проанализируем накопление и распределение редких щелочей в самых различных природных образованиях Земной коры и сравним их с таковым термальных вод.

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

2.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАССЕЙЯНИЕ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

2.1.1. Поведение Li, Rb, и Cs в магматическом, гидротермальном, гипергенном и седиментационном процессах.

Среднее содержание редких щелочных элементов в Земной коре и породах по данным различных авторов несколько колеблется (табл. 5), однако для всех основных типов пород выдерживается соотношение $Rb > Li > Cs$ по весу. Исключение составляют пегматиты с высоким содержанием щелочей, гекториты с высоким содержанием лития, некоторые типы руд (железные) и фосфориты с очень низким содержанием редких щелочей, а также перидотиты океанического дна и некоторые кимберлиты тоже с низким содержанием редких щелочей. Среди кристаллических пород только пегматиты с лепидолитом и поллуциты имеют отношение $Rb_2O:Cs_2O$, близкое к 1 (Гинзбург, 1957). Абсолютное количество редких щелочных элементов увеличивается к кислым породам, т. е. к концу магматической дифференциации, а также в процессе развития единой комагматической серии кислых пород: поздние кислые интрузивные фазы более обогащены редкими щелочами. Их повышенные содержания связаны с гранитными и отчасти щелочными пегматитами. От ультраосновных пород к средним темп накопления калия опережает таковой рубидия и цезия, а от средних к кислым темп накопления рубидия и цезия выше, чем калия. Работы О. Д. Ставрова (1963) показали, что отношение K/Rb продолжает падать в процессе становления кислых интрузий и далее по типам пегматитов. В том же направлении изменяется отношение Cs/Rb в микроклинах и увеличиваются абсолютные концентрации цезия и лития. Отмечается зависимость в распределении цезия и бора, которая прослеживается на протяжении магматического и пегматитового процессов.

Редкие щёлочи не характерны для гидротермальных (сульфидных) образований (Геохимия редких элементов, 1964), т. е. гидротермальный процесс не способствует их накоплению в твердой фазе. Иными словами, если они будут участвовать в этом процессе, то останутся в растворе.

Литий, рубидий и цезий переходят из раствора в твердую фазу при сокристаллизации с минералами других похожих элементов, в кристаллической решетке которых находится для

Содержание редких щелочных элементов в породах, %

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

лития. Кроме гекторитов, повышенные содержания лития в зоне гипергенеза связаны с марганцевыми минералами группы вада, а также с глауконитом. Рубидий в зоне гипергенеза ассоциирует с карналлитами — до 0,18% (Бойко, 1964) и глауконитом. О поведении цезия в зоне гипергенеза известно мало, по-видимому, он также связан с глинами.

Отмечается (Геохимия редких элементов, 1964), что седиментационные процессы способствуют большему рассеянию редких щелочных элементов, чем магматические, причем это больше относится к цезию, чем к литию. Для лития все-таки известны такие концентраторы, как гекториты и рапа некоторых озер (озеро Сёрлз, озера Цайдамской впадины КНР), где его высокие содержания объясняют питанием озер водами минеральных источников, обогащенных литием. Седиментационные рассолы в природе и экспериментах (Жеребцова, Волкова, 1966) отличаются абсолютным и относительным по сравнению с другими редкими щелочами высоким содержанием лития, который накапливается в растворе на всех стадиях его сгущения при условии незначительного количества глин в седиментационном бассейне. Рубидий и цезий довольно быстро покидают раствор, сорбируясь на глинистых частичках (Сливко, Петриченко, 1966), а рубидий — соосаждаясь с карналлитами. Эвтонические рассолы рубидия и цезия практически не содержат. По материалам Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967), маточные растворы соленосных отложений содержат в среднем 35 мг/л лития, но цезий и рубидий не были обнаружены ни в одной пробе.

Выводы

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

2. Гидротермальный процесс не способствует накоплению редких щелочей в твердой фазе. Если они будут участвовать в этом процессе, то окажутся в растворе.

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

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

2.1.2. Особенности геохимии редких щелочных элементов гидротерм действующих вулканов

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

них место по законам изоморфного замещения, что осуществляется легче, если процесс идет при более высокой температуре. Поэтому в метасоматитах редкие щелочи задерживаются в некоторых минералах (полевых шпатах, слюдах); породы же, претерпевшие низкотемпературный гидро-термальный процесс, содержат их мало. Опять таки — потому, что редкие щелочи мигрируют в растворе.

При более низких температурах в гипергенных условиях редкие щелочи могут быть переведены из раствора в твердую фазу, задержавшись на сорбентах, в качестве которых чаще всего выступают глины. Так, за счет источников с высоким содержанием лития образовались гекториты (литиевый монтмориллонит), в которых может концентрироваться до 0,6% ли-

Курильских островов встречаются горячие озера, ультракислые источники и грязевые котлы. (О котлах рассказывалось выше 1.2.3.) Вокруг озер и котлов и в них самих идёт интенсивная гидротермальная фумарольная деятельность.

2.1.2.1. Редкие щелочные элементы в конденсатах газов кратерных фумарол. Для определения компонентов парогазовой струи принято ее охлаждать в специальных пробоотборниках, конденсировать и анализировать конденсат. Содержание редких щелочных элементов в конденсатах зависит от температуры фумарол, что неоднократно отмечалось для многих компонентов вулканических газов. Газовые конденсаты низкотемпературных фумарол почти не содержат определяемых без обогащения лития, рубидия и цезия. Единственным элементом, определенным в конденсате вулканического газа фумаролы Серного Гребня (кромка кратера вулкана Авача, температура 87°C), был рубидий (табл. 6).

Конденсаты высокотемпературных донных кратерных фумарол воронок активных вулканов характеризуются высоким содержанием редких щелочных элементов. В отличие от всех известных гидротермальных проявлений, фумарольные струи кратеров активных вулканов выносят лития меньше, чем цезия и рубидия. Отношение Cs/Rb равно в среднем

Таблица 6

№ пробы	T, °C	Конденсаты кратерных фумарол вулканов										Авачинского и Мутновского (Камчатка) мг/л													
		F	Cl	Na	K	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb	Cl/Li	Cl/Na	Cl/K	Cl/Rd	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na/Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs			
Вулкан Мутновский																									
M-1	380	12,5	99	0,42	Не обн.	0,02	0,30	0,12	100 : 1500 : 600	0,4	4950	236	—	330	825	—	21	1,4	3,5	—	—	—	—	—	—
M-1	380	28	183	5,30	>	Не обн.	0,23	0,11	—	0,48	—	34,5	—	796	1664	—	23	48	—	—	—	—	—	—	—
M-2	500	550	1250	103,5	2,40	>	0,26	0,06	—	0,23	—	12,0	521	4810	20833	43	394	1725	—	9	40	—	—	—	—
M-3	720	1017,5	6870	20,15	4,25	>	1,66	0,96	—	0,58	—	341	1616	4139	7157	4,7	12	20,9	—	2,6	4,4	—	—	—	—
Вулкан Авачинский																									
A-3	300	143	740	19,50	45,8	Не обн.	0,18	0,08	—	0,44	—	38,0	16	4118	9250	0,42	—	108	243	—	254	572	—	—	—
A-2	750	323,5	4000	8,57	8,11	0,02	0,29	0,16	100 : 1450 : 800	0,55	200000	467	494	13800	25000	1,0	428	29	53	441	28	51	—	—	—
A-1	850	2425	4200	2,54	1,91	0,02	0,23	0,43	100 : 1150 : 2150	1,09	210000	1654	2180	82700	9770	1,3	127	11	5,9	95	8,3	4,4	—	—	—
A-1	800	430	4350	4,75	3,63	Не обн.	0,30	0,25	—	0,83	—	916	1198	14500	17400	1,3	—	16	19	—	12,1	15	—	—	—
I	87	Не обн.	Не обн.	2,3	0,45	<0,002	0,002	<0,002	—	—	—	—	—	—	—	3,0	—	—	—	—	225	—	—	—	—

Примечание. Все пробы, кроме последней, — конденсаты донных кратерных вулканов. Последняя проба отобрана на кромке кратера автором в 1965 г. Анализ выполнен в Лаборатории при-
 Анализ выполнен автором совместно с В. И. Капустинкой.

около 0,5, повышаясь в конденсатах самых горячих вулканических газов до 1. Т.е. в процессе переноса с высокотемпературным паром цезий резко – почти на два порядка – опережает рубидий и очень значительно опережает литий.

Высокие температуры положительно влияют на летучесть редких щелочей, но степень влияния температуры неодинакова для различных элементов, и поэтому отношения элементов в конденсате парогазовых струй с температурой меняются. Степень влияния температуры на летучесть соединения была прослежена на примере кратерных фумарол вулкана Авача. С ростом температур вулканических газов в конденсатах увеличиваются отношения Cs/Rb, Cl/Na, Cl/K, Cl/Rb, почти не меняется Na/K и падают Na/Rb, Na/Cs, K/Rb, K/Cs. Следовательно, увеличение температуры газов влияет на повышение в них содержания Cs в большей степени, чем Rb, Cl > Na, Cl > K, Cl > Rb, Na > K, Rb > Na, Cs > Na, Rb > K и Cs > K

или по степени влияния температуры на содержание элементов в фумарольных газах элементы располагаются в следующий ряд: Cl > Cs > Rb > Na > K,

т. е. увеличение температуры вулканических газов в интервале 300 — 860°C сопровождается повышением относительных количеств элементов в вышеприведенном ряду справа налево.

Li в этом ряду должен находиться в конце; как минимум за Rb.

По экспериментальным данным среди хлоридов редких щелочных элементов максимальная летучесть характерна для лития и цезия (Спицин, Шостак, Мееров, 1952). На вулканах повышение температуры газов резко сказывается на возрастании в них соединений цезия, но почти не влияет на увеличение лития. Количества лития представляются очень низкими, если учитывать его хорошую летучесть с паром в экспериментах и среднее содержание в породах (расплавах) — значительно большее, чем цезия. Кроме того, среди возгонов известен редкий минерал — авогадрит бор-фторид калия, цезия и рубидия : (K,Cs,Rb)BF₄, содержащий до 19% молекулы бор-фторида цезия (Дэна и др., 1953). Минералов-возгонов лития -- неизвестно. Фиксируемое относительно низкое содержание лития по сравнению с другими редкими щелочами в вулканических газах скорее всего объясняется особенностями форм его переноса и требует особого изучения.

Глубинное эндогенное происхождение редких щелочных элементов в высокотемпературных струях донных кратерных фумарол казалось бы -- очевидно. Тем не менее – сравним их с искусственными термальными водами на участках подземной газификации углей (табл. 3).

На участках подземной газификации углей парогазовая смесь возникает при температурах, сходных с температурой вулканических очагов (Кононов, 1965). Она поднимается вверх по трещинам в породах с фоновым содержанием редких щелочей. Содержание цезия в конденсате пара с участка подземной газификации углей в г. Шатске меньше на три и более порядка, чем в конденсатах высокотемпературных донных кратерных фумарол, что ещё раз подчёркивает глубинное эндогенное происхождение редких щелочей в вулканическом процессе.

2.1.2.2. Редкие щелочные элементы в водах кратерных озёр и ультракислых источников действующих вулканов. Иногда условия на кратерах действующих вулканов благоприятствуют скоплению метеорных вод и образованию конденсатных водоемов. Температура должна быть не слишком высокой. Происходит перехват поднимающихся вулканических газов и их растворение. Воды могут заполнить часть кратерной воронки и образовать горячее кратерное озеро с грязевыми котлами на берегах. Особенности геохимии редких щелочей в растворах грязевых котлов действующих вулканов приводились ранее (см. 1.2.3; табл. 4) вместе с описанием их распределения в растворах грязевых котлов в зонах разгрузки термальных вод и парогазовых струй.

Грязевые котлы активных вулканов и в зоне разгрузки хлоридно-натровых гидротерм отличаются составом фумарольных газов, при активном участии которых они возникли.

Фумарольные газы на активных вулканах могут содержать в паре значительное количество HCl, которая отсутствует в парогазовом дифференциате «перегретых» хлоридно-натровых вод. Первые могут быть значительно горячее, что сказывается на повышении содержания редких щелочей в газовой фазе. Тем не менее, фактическое распределение редких щелочей в растворах грязевых котлов действующих вулканов свидетельствует о том, что их источником были разлагающиеся породы. Дело в том, что высокотемпературные паргазовые струи не могут образовывать грязевых котлов – они слишком горячи. В относительно низкотемпературных (менее 300—200° С) вулканических газах содержание редких щелочей очень низкое (см. табл. 6), а на вулканах, где температура фумарол выше 300—400°С, грязевые котлы не образуются.

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

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

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

В ы в о д ы:

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

2. Содержания редких щелочных элементов в вулканических газах находятся в прямой зависимости от их температуры, причем максимально летучим оказывается цезий.

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

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

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

2.1.3 Редкие щелочные элементы при выветривании пород и их содержание в водах рек и морей

При выветривании пород редкие щелочи переходят в поверхностные воды, однако в очень незначительных количествах. По данным Н. П. Морозова (1969 а, б), изучавшего форму переноса редких щелочей в реках, только меньшая доля их транспортируется в растворенном состоянии. Большая же часть связана с взвешенными глинистыми частичками. С ними переносится 89% лития, 96% рубидия и 97% цезия. Как видно, очень незначительная доля редких щелочей из того количества, которое переходит в раствор, находится в нем, причем эта часть пропорциональна общему их содержанию в выщелачиваемых породах. Очевидно, содержания микрокомпонентов в водах крупных рек отражают их способность переходить в раствор из пород с фоновым содержанием и переноситься в нем. Такие содержания,

Т а б л и ц а 7						
Содержание редких щелочных элементов в водах рек, морей и искусственных термальных водах, мг/л						
Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs	Cs/Rb	Источник	Примечания
<i>Речные воды</i>						
0,001	0,0015	<0,00001	100 : 150 : (<1)		Бойко, 1964	
	0,0011	0,00002		0,02	Kharkar, Turecian, Bertine, 1968	Rb — 0,0005% минер. Cs — 0,00001% минер.
0,0025	0,002	<0,00005	100 : 80 : (<0,4)	0,025	Морозов, 1969а	Li — 0,002% минер. Rb — 0,0017% минер.
0,0009	0,0011	0,000025	100 : 130 : 3	0,02	Москва-река, наши данные	
<i>Искусственные термальные воды с Южно-Абинской станции подземной газификации углей</i>						
0,221	0,0145	≤0,0001	100 : 6,6 : (≤0,05)	≤0,007	Наши данные	T = 25° C
0,12	0,0054	≤0,00005	100 : 4,5 : (≤0,04)	≤0,009	» »	T = 10° C
<i>Морские воды</i>						
0,200	0,120	0,0005	100 : 60 : 0,25	0,0042	Алекин, 1966	
0,190	0,200	0,0003	100 : 105 : 0,16	0,0015	Виноградов, 1967	
0,170	0,120	0,0005	100 : 80 : 0,30	0,0042	Виноградов, 1948	
0,180	0,120	0,0003	100 : 66 : 0,17	0,0025	Морозов, 1969б	Дано в мг/кг

отнесенные к минерализации, можно рассматривать, как некоторые эталонные, фоновые, когда выщелачивание является единственным процессом обогащения вод редкими щелочными элементами. В табл. 7 приведены данные некоторых авторов по содержанию редких щелочей в водах рек. Максимальные содержания: Li — 0,002% минерализации, Rb — 0,0017 и Cs — 0,00001%. Среднее отношение Li:Rb:Cs для воды крупных рек 100:120:(<1), Cs/Rb = 0,02.

В условиях повышенных температур выщелачивание протекает интенсивней, и есть основание ожидать большего количества различных компонентов в растворе. В. И. Кононов (1965), изучая состав термальных искусственных вод, возникающих на участках подземной газификации углей, где эндогенная составляющая вод заведомо отсутствует, обнаружил литий. Выполненный нами анализ воды с Южно-Абинской станции показал наличие редких

щелочей (табл. 7). Судя по химическому типу возникающих растворов, их минерализация была не менее 1 г/л. Тогда содержание Li не выше 0,002% минерализации, Rb — 0,0001 и Cs — 0,000001%, что даже несколько ниже аналогичного их количества в холодных водах, выщелачивающих породы с фоновым содержанием.

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

В приведенных выше примерах по выщелачиванию пород термальными водами на участках подземной газификации углей можно заметить, что, несмотря на более высокое содержание в породах рубидия по сравнению с литием, искусственные термальные воды содержат более чем в 10 раз больше лития по сравнению с рубидием. Вода, находящаяся непосредственно в скважинах, пробуренных в пегматитах, содержит: Li 5–15 μ /л, Rb 1–5 μ /л; Li:Rb=3:1 (Миллер, Данилов, 1957). Для некоторых рек Li : Rb чуть больше 1 (Морозов, 1969а).

Согласно эксперименту, проведенному Н. И. Хитаровым и Г. Р. Колониным (1962) в проточном реакторе по определению относительной скорости перехода в раствор из силикатных пород редких щелочей в гидротермальных условиях раствором хлористого натрия, редкие щелочи по скорости перехода в раствор располагаются в порядке:



Соотношение редких щелочей в искусственных термальных водах, а также на первых метрах от выщелачиваемых пегматитов отражает экспериментально подмеченную закономерность.

Явления сорбции сказываются не только на абсолютном содержании щелочей в природном растворе, но и на соотношении между ними, так как способность к адсорбции у них проявляется различно. Можно ожидать наиболее интенсивного перехода в поглощенный комплекс цезия, как обладающего максимальным ионным радиусом. Однако, учитывая способность лития переходить не только в поглощенный комплекс, но и вовлекаться благодаря незначительным размерам своего иона в решетку слоистых силикатов — монтмориллонита и гидрослюд (Лебедев, 1957), прочно там закрепляясь, возможно наложенное относительное обеднение раствора литием. Наблюдаемое относительное увеличение по сравнению с другими щелочными элементами лития и цезия в глинистых взвесах рек подтверждает их отличительные свойства. По подвижности в зоне гипергенеза щелочные элементы располагаются в порядке: Na > K > Li > Rb > Cs.

Сравнивались коэффициенты водной миграции, определенные Н. П. Морозовым (1969а).

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

В ы в о д ы:

1. Химическое выветривание пород сопровождается переходом в растворенное состояние части редких щелочных элементов. Содержания их в выщелачивающих водах тем выше, чем выше оно в породах. В поверхностных водах среди пород с фоновым содержанием редких щелочей количества их составляют: литий и рубидий 0,002—0,001 % минерализации воды, а

цезий — 0,00001%. В выщелачивающих водах непосредственно над пегматитами содержания редких щелочей достигают 0,01–0,03% при минерализации воды не выше 100 мг/л. При более высокой минерализации содержания резко падают.

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

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

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

2.1.4 Редкие щелочные элементы в минеральных водах и рассолах.

Приводимый ниже краткий обзор распределения редких щелочей по различным минеральным водам дается в зависимости от геологоструктурного положения участков их локализации и времени проявления там последнего активного вулканизма, что, по-видимому, целесообразно сделать в свете многих исследований по связи вулканической деятельности с характером минеральных вод (Овчинников, 1960; Крайнов и др., 1966; Крайнов, 1970; Иванов, Невраев, 1964; Белова и др., 1961; и др.).

Воды складчатых областей активного вулканизма. Где бы ни проявлялся активный вулканизм — в складчатых областях или в связи с рифтом в океанах,— повсюду возникают специфические горячие воды, характерным представителем которых являются так называемые хлоридно-натровые высокотемпературные («перегретые») воды низкой минерализации (воды I группы согласно нашему делению).

Гидротермы рассматриваемого типа отличаются устойчивыми физико-химическими параметрами (подробней см. 2.2.2.) и не встречаются в иных геологоструктурных обстановках. Металлогеническую специализацию вод различных районов областей активного вулканизма наиболее правильно сравнивать по ним. В табл. 8 приводятся данные по некоторым таким источникам. Гидротермы Йеллоустонского Национального Парка, источники Новой Зеландии, Японии, Курильских островов и Камчатки ассоциируют с активным вулканизмом Тихоокеанского кольца; Исландии — с рифтовой зоной океанах.

Воды выделяются высоким содержанием всех редких щелочных элементов и особенно цезия. Cs/Rb в среднем близко к 1. Такого не бывает среди вод, выщелачивающих породы, и в твердых минеральных образованиях, исключая пегматиты. Высоко и относительное содержание лития. $Li:Rb:Cs$ в среднем приблизительно равно 100:13:14. Намечается некоторая региональная специализация гидротерм. Более высокие содержания встречены в водах Америки и Новой Зеландии — максимально до 0,8% минерализации лития и 0,06% — цезия. В водах Японии, Курильских островов, Камчатки содержания редких щелочей несколько ниже. Еще ниже они в водах Исландии. В пределах одного вулканического региона колебания

Таблица 8

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

Район	Li		Rb		Cs		Li:Rb:Cs Li = 100	Cs/Rb	Источник
	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.			
<i>Хлоридно-натровые воды районов активного вулканизма</i>									
Новая Зеландия (по площади):									
Вайракей	9,7	0,32*	2,1	0,07*	1,8	0,06*	100:20:19	0,86	Эллис, 1965
Вайотапу	4,7	0,16*	0,5	0,017*	0,7	0,023*	100:11:15	1,4	
Каверату	4,6	0,15*	0,45	0,015*	0,35	0,012*	100:10:8	0,77	
Япония									
Шионоха (Нара)	4		0,4		0,3		100:10:7,5	0,75	Ellis, Wilson, 1960
о. Кюсю, ист. 7 of Wall.	4,05	0,14	0,48	0,016	0,71	0,024	100:12:18	1,47	Проба отобрана С. И. Набоко в 1965 г., анализ Г. И. Арсановой
США Йеллоустонский Национальный Парк									
ист. Верхний бассейн	11,0	0,80	0,2	0,015	0,3	0,023	100:18:27	1,5	Анализ N. Sheffey (White, Hem, Waring, 1963)
СССР:									
Кунашир, Горячий пляж, скв. 3	1,1	—	0,18	—	0,125	—	100:16:11	0,69	Проба отобрана С. И. Набоко, анализ Г. И. Арсановой Данные автора
Камчатка (среднее)	3,8	0,17	0,35	0,016	0,36	0,017	100:9,4:9,9	1,15	
Исландия:									
Хейкадалур**	0,2	0,02	0,06	0,006	—	—	100:30	—	White, 1965
<i>Воды складчатых областей недавнего вулканизма</i>									
Эльбрусский вул- канический очаг									
Баксанский источник	18,5	0,28	1,5	0,033	2,64	0,04	100:8,1:14,2	1,76	Крайнов, Волков, Королькова, 1966
Ущелье Кыр- тык, ист. 2	12,0	0,26	1,1	0,009	2,31	0,019	100:9,2:19,2	2,1	
Казбекский вул- канический очаг:									
ист. Верхний Кармадон	13,0	0,17	3,1	0,04	2,6	0,033	100:24:20	0,84	
<i>Нефтяные воды</i>									
Азербайджанская СССР:									
хлор-каль- циевые	5,5—	0,00049—	0,252—	0,00012—	0,355—	0,00019—	100:4,6:6,4	1,4	Нуриев и др., 1970
гидрокарбо- натные	—7,6	—0,0082	—0,310	—0,0006	—0,614	—0,00095	100:4:8	2,0	
	1,49—	0,0076—	0,22—	0,00076—	0,320—	0,00118—	100:14,8:21,5	1,5	
	—5,5	—0,356	—0,265	—0,0157	—0,420	—0,0266	100:4,8:7,6	1,6	
США:									
Wilbur, графство Culusa	12	0,041	1,2	0,0041	0,7	0,0024	100:10:5,8	0,58	White, Hem, Waring, 1963
<i>Рассолы</i>									
Япония:									
Тенман- го-но-ю	55,8	0,07	3,5	0,005	2,3	0,003	100:6:4	0,66	Kimura, Yokayama, Ikeda, 1954
США:									
Солтон-Си	300	0,091	169	0,053	20	0,007	100:56:7	0,12	White, 1965
СССР:									
Челекен	6,4—	0,0025—	0,2—	0,000001—	<0,01	<0,00000004	100:3:(<0,15)	<0,05	Лебедев, Никитина, 1968
Ангаро-Лен- ский бассейн	—9,75	—0,0038	—1,0	—0,000004			100:1:(<0,015)	<0,01	
Красное море: глубина 2 км	24	0,0008***	5	0,0017***	0,06	0,00002***	100:21:0,25	0,012	Пиннекер, 1966 Brooks, Kaplan, Peterson, 1969

* Рассчитано при минерализации 3 г/л.

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

*** Рассчитано при минерализации 300 г/л.

редких щелочей в процентах минерализации -- незначительны. Например, на Камчатке содержания редких щелочей в хлоридно-натровых высокотемпературных водах в % минерализации колеблются всего в 2 раза: Li:0,22–0,1, Rb:0,023–0,0072, Cs: 0,02–0,01.

С хлоридно-натровыми водами в областях их разгрузки часто бывают связаны кислые и ультракислые термальные воды с сульфатами и бикарбонатами в составе, что было показано выше на примере гидротерм Узона. Содержания редких щелочных элементов в сопутствующих водах ниже, чем в локальных хлоридно-натровых. В Йеллоустонском Национальном Парке (Северная Америка) кипящие хлоридно-натровые воды содержат 11 мг/л лития, хлоридно-

сульфатные –3,2 мг/л, а кислые сульфатные – 0,1 мг/л (White, 1957). Разнообразные по физико-химическим особенностям термальные воды районов современного вулканизма разбирались выше на примере термальных вод Камчатки.

Воды складчатых областей недавнего вулканизма. Для тех участков земной коры, где активный вулканизм закончился в раннечетвертичное и третичное время, характерны воды обычно более высокой минерализации, чем рассмотренные кипящие хлоридно-натровые. Это – углекислые и азотные термы сложного состава, но преимущественно хлоридно-натровые или бикарбонатно-хлоридно-кальциевые (II группа согласно нашему делению). Такие воды встречаются в пределах регионов современного активного вулканизма, но более обычны для складчатых областей преимущественно альпийской зоны, иногда и более древних–до коледонид. По-видимому, характер гидротермальной деятельности обусловлен временем проявления последнего активного вулканизма – не древнее палеогена.

На поверхности рассматриваемые воды холоднее, чем хлоридно-натровые районов активного вулканизма до 70—80° С и часто еще ниже. Одна из самых отличительных их черт – это постепенное падение дебита во времени, которое было установлено для некоторых источников Камчатки еще Б. И. Пийпом (1937), а затем подчеркивалось как типичное явление А. М. Овчинниковым (1960). Ослабление деятельности ряда Кавказских источников отмечалось Г. Н. Зайцевым и др. (1961). Для североамериканских минеральных вод непосредственными наблюдениями установлено уменьшение дебита и понижение температуры источника Рузвельт в графстве Beavear (Utah, США; White, Hem, Waring, 1963, табл. 18, анализ 3). Источник имеет хлоридно-бикарбонатно-натриево-калиевый состав, минерализацию 7,9 г/л и содержат 27 мг/л, или 0,34% минерализации лития.

Редкие щелочи в минеральных водах Кавказа, Памира, Саян, Карпат изучались уже в последнее время рядом исследователей, однако, к сожалению, многие из них определяли только литий. Три элемента одновременно наиболее детально изучались в водах Большого Кавказа С. Р. Крайновым и др. (1966). Последний активный вулканизм на Северном Кавказе имел место в Грозненском районе совсем недавно — в позднем плейстоцене (Милановский, 1968). С. Р. Крайнов показал, что воды с максимальным содержанием редких щелочей тяготеют к Эльбрусскому вулканическому очагу. Их содержания достигают: Li–18,5 мг/л (0,29% мин.), Rb–1,5 мг/л (0,028% мин.) и Cs–2,64 мг/л (0,089% мин.). Приводим в качестве примера два источника из района Эльбруса и один из района Казбека с максимальными содержаниями редких щелочей (табл. 8). Содержания редких щелочных элементов в водах областей недавней вулканической деятельности часто бывают выше, чем в водах на территории современного активного вулканизма, особенно выраженные в миллиграммах на литр. Будучи представленными в процентах минерализации и сравниваемые в пределах одного региона, они оказываются почти на одном уровне или в местных хлоридно-натровых водах содержания их чуть выше, чем в водах II группы. Отношение редких щелочных элементов в углекислых водах районов недавнего вулканизма того же типа, что и в кипящих хлоридно-натровых: Cs≈Rb, Li>Rb,Cs.

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

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

С глубинными зонами рифта и крупными региональными разломами ассоциируют воды, имеющие минерализацию несколько сот граммов в литре (табл. 6). По-видимому, чем более молодые области вовлечены в дислокации, тем выше температура вод, однако пока не встре-

чено рассолов на площади современного активного вулканизма, и даже воды очень высокой минерализации на о. Хонсю находятся вне площади действующих вулканов. Знаменитый Ниландский (Солтон-Си) горячий рассол, имеющий температуру на глубине более 300°, обнаружен при бурении в районе оперяющей трещины крупного разлома Сан-Андреас, являющегося продолжением на континент узкого грабена (рифта) Восточного Тихоокеанского поднятия дна Тихого океана. В зоне разломов локализуются и высококонцентрированные горячие воды Аримы (о. Хонсю, ист. Тенманго-но-ю). Термальные рассолы дна Красного моря находятся на продолжении Африканской рифтовой зоны.

В глубоких горизонтах платформ залегают очень высокоминерализованные рассолы, происхождение которых изучающие их специалисты связывают с испарением первично-морской воды и последующим ее захоронением, что подчеркивается высоким содержанием лития и низким — цезия. Таковы рассолы Иркутского амфитеатра (Валяшко и др., 1965).

В ы в о д ы:

1. Минеральные воды, включая нефтяные и некоторые термальные рассолы, содержат высокие количества редких щелочных элементов — в несколько десятков раз выше, чем воды поверхностного стока и морские воды, причем особенно высоко относительное количество лития и цезия.

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

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

Только в процессе магматической дифференциации есть тенденция к накоплению всех редких щелочных элементов в жидких остаточных продуктах при относительно высоком накоплении лития и цезия. В седиментационном процессе в природе в жидкой фазе накапливается литий, но не накапливается цезий. В высокотемпературных («сухих») фумарольных газах на кратерах активных вулканов редкие щелочные элементы обнаруживаются, причём относительно много цезия, но мало лития (в мг/л конденсата).

Остальные природные процессы не способствуют концентрированию щелочных элементов в связи с водой.

По распределению редких щелочных элементов минеральные воды вулканических районов, включая нефтяные воды и некоторые термальные рассолы, сходны между собой.

В то же время они отличаются от вод, выщелачивающих породы, морских вод и вод седиментационных бассейнов высоким абсолютным содержанием всех редких щелочных элементов при особенно высоком относительном содержании цезия и лития.

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

2.2. ГЕНЕЗИС РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

2.2.1. Происхождение редких щелочных элементов термальных вод

О происхождении редких щелочных элементов в глубинных термальных водах единого мнения нет. Согласно представлениям В. В. Иванова (1965), литий в термальных водах появился в процессе взаимодействия горячих вод с породами, как результат разложения последних. С. И. Набоко (1964) и Д. Уайт (White, 1957) привлекают высокие содержания лития в водах для доказательства влияния магматогенного вещества на формирование гидротерм. Однако, обоснования эндогенного происхождения собственно лития авторами не приводятся.

Некоторое накопление элемента в новообразованных монтмориллоните и гидрослюдах близ зоны разгрузки вод, строго говоря, не исключает его выщелачивания из пород глубоких горизонтов. Расчеты, основанные на экспериментах, вначале не позволили А. Дж. Эллису (1965) определенно судить об источнике редких щелочей: «...исходя из химического состава горячих вод, трудно решить, был ли ряд растворенных элементов выщелочен из пород... или они были привнесены богатым водой магматическим флюидом» (стр. 172). Согласно более поздним исследованиям (Ellis, Mahon, 1967), цезии и, возможно, литий не контролируются равновесием вода — минерал, т. е. принесены с глубины.

Теоретически можно предположить следующие источники поступления редких щелочных элементов в гидротермы глубоко под поверхностью Земли:

- 1) вмещающие породы,
- 2) седиментационные воды,
- 3) горячие рассолы;
- 4) магматический флюид.

Могут ли вмещающие породы быть источником редких щелочей?

Об этом много говорилось выше, но так как в геологической практике довольно часто нахождение элемента во вмещающих породах с кларковым содержанием элемента принимают за доказательство его присутствия в водах в результате выщелачивания, подведем некоторый итог.

Соли щелочных элементов — высокорастворимые соединения, и, казалось бы, накопление их при выщелачивании пород глубоко под землёй может быть достаточно высоким. Однако, сравнение содержания редких щелочей в гидротермах вулканических регионов и в природных водах, солевой состав которых вне сомнения формируется за счет выщелачивания пород, даже при оптимальных условиях разложения последних (2.1.3), показывает, что уровень накопления редких щелочей при выщелачивании (% минер.) в десятки раз ниже, чем в реальных гидротермах. Особенно низко содержание цезия - в 108 раз.

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

Горячее выщелачивание при высоких давлениях растворами хлоридов тоже не ведёт к повышению относительной скорости выщелачивания цезия и появлению растворов с характерным для вод I группы отношением редких щелочей (Хитаров, Колонин, 1962).

Огромный длительный и равномерно высокий вынос редких щелочей термальными водами не могут обеспечить породы с фоновым их содержанием.

Могут ли седиментационные воды быть ответственными за столь высокие содержания редких щелочей?

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

Могут ли горячие рассолы быть источником редких щелочей?

Участие горячих рассолов в образовании термальных вод с высоким содержанием редких щелочных элементов невозможно по следующим причинам:

1 -- даже самые богатые редкими щелочами горячие рассолы содержат меньше редких щелочных элементов (% минерализации), чем термальные воды того же вулканического региона I группы. Разбавление горячих рассолов водами коры привело бы к дальнейшему падению содержания редких щелочных элементов (% минерализации);

2 -- горячим рассолам не свойственна выдержанность содержаний и отношений редких щелочных элементов, которая является отличительной чертой гидротерм I группы.

Может ли магматический флюид быть источником редких щелочей?

Выше (2.1.1) отмечалось, что магматический процесс может привести к образованию газо-жидких дифференциатов, богатых всеми редкими щелочными элементами, особенно литием и цезием. Литий и цезий наиболее отличаются по своим свойствам среди щелочных элементов, но в пегматитах они ассоциируют (Гинзбург, Ставров, 1969; Ставров, 1963). Ап-литы, рассматриваемые как инъекции неостывшей гранитной магмы, кристаллизующейся в условиях быстрого удаления летучих, по данным О. Д. Ставрова (1963), оказываются обедненными цезием и литием, которые выносятся вместе с другими летучими. Отмечается вынос в эндоконтакты цезия и лития и обогащение ими же апикальных участков гранитных массивов.

Хлоридно-натровые воды обогащены всеми редкими щелочами, но относительно больше цезием и литием.

В пегматитовом процессе наблюдается геохимическая связь бора с цезием.

Хлоридно-натровые воды содержат очень высокие количества бора.

Отношение Rb/Cs имеет тенденцию в ходе становления интрузий и развития пегматитового процесса падать до значения 10—5. Т.е. растёт относительно к рубидию содержание цезия. Хлоридно-натровые воды имеют довольно устойчивое отношение Rb/Cs (около 1). Отношение K/Rb также снижается в ходе развития пегматитового процесса до 200—150. Хлоридно-натровые воды имеют значение K/Rb, равное 390—160.

Наблюдаемое сходство имеет далеко идущие последствия и требует дополнительного специального изучения однако, анализ уже имеющегося материала позволяет утверждать, что **высокие содержания редких щелочных элементов в гидротермах и огромный их вынос связаны с непосредственным участием магматического флюида в формировании этих вод. Более того – магматический флюид и есть тот самый искомый(1.3.3.) первичный раствор.** Как минимум в отношении воды, щелочей и хлора. При подъеме неизбежна хотя бы частичная потеря из раствора кремния и газов.

2.2.2. Происхождение вод I группы

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

Анализ вещества гидротерм в ходе настоящих исследований не только доказывает **присутствие магматического флюида, но и свидетельствуют об отсутствии его разбавления холодными водами коры.**

Проанализируем это положение в отношении вод I группы. Ранее (1.3.3.) об этом уже говорилось, но есть и другие, подтверждающие данные по химическому составу вод:

Планетарная похожесть гидротерм I группы. Горячие, кипящие на выходе хлоридно-натровые гидротермы районов современного вулканизма, как отмечается многими исследователями, чрезвычайно однообразны по своим физико-химическим параметрам, причем не только в рамках вод одного региона, но и планетарно. В табл. 9 приведены химические анализы основного солевого состава (формулы Курлова) таких вод из различных вулканических районов мира.

Подбирались наиболее чисто хлоридно-натрово-калиевые воды, характеризующие коренной глубинный поток и отвечающие естественным источникам и скважинам центральных участков площадей разгрузки гидротермальных систем. Воды периферийных источников и скважин могут быть изменены в ходе приповерхностного метаморфизма и поэтому в данном сопоставлении не учитываются.

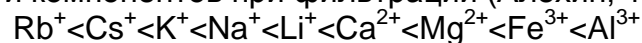
Вне зависимости от состава водовмещающих пород от риолитов (Йеллоустон, Вайракей) до преимущественно андезитов и базальтов (Камчатка) состав кипящих на выходе хлоридно-натровых вод почти одинаков, а их минерализация колеблется всего в пределах $\approx 1,3 - 4,6$ г/л.

Легко допустить постоянство состава эндогенной составляющей, поскольку отделение флюида должно идти в определенных, близких по давлению и температуре глубинных условиях. Всеми исследователями вообще отмечается общее выравнивание физико-химической обстановки и свойств горных пород земной коры с глубиной (Белоусов, 1966; Кушнарев, 1969). Предполагать же постоянство состава и минерализации инфильтрационной составляющей и тем более выдержанность соотношения «эндогенная составляющая / инфильтрационная составляющая» — не приходится.

О невозможности постоянства состава и минерализации инфильтрационной составляющей говорят экспериментальные исследования Н. И. Хитарова (1957) по растворимости минералов и горных пород при повышенных давлениях и температурах. Упоминаемые исследования показали, что комбинация компонентов в растворе, продвигающемся по участку породы, зависит не только от состава силикатных минералов, интенсивность разрушения которых усиливается в порядке: кварц < лабрадор < олигоклаз < мусковит, но также меняется от зоны к зоне, различающихся по температуре и давлению или по обоим параметрам вместе. Поступление новых компонентов зависит от уже сформировавшегося состава раствора. Например, для гранодиорита при равном количестве натрия растворы хлористого натрия интенсивней переводят в раствор калий, чем при действии на гранодиорит раствора бикарбоната натрия. Одновременно усиливается подвижность кальция. Поэтому комбинация условий в верхней части коры, приводящая к формированию одинаковых природных растворов, солевой состав которых выщелочен из пород, должна быть строго ограниченной по составу пород, их текстурным и структурным особенностям, а также по температуре и глубине, что в комплексе невыполнимо. Причем наиболее разнообразны физико-химические свойства пород верхней части земной коры в пределах первых десятков километров, где и формируются рассматриваемые воды.

Однообразие вод I группы, которые во всех случаях прошли в коре путь по разнообразным породам длиной в несколько километров, свидетельствует о том, что растворы скорее потеряли какие-то компоненты, чем приобретали новые за счет водовмещающих пород.

Фильтрационный эффект не мог сказаться сколько-нибудь заметно на формирование химического состава хлоридно-натровых горячих вод. Действительно – минерализация вод (2–4 г/л) выше предельных концентраций, с которых заметна дифференциация раствора при фильтрации (0,01 N и даже менее концентрированные растворы, согласно графикам Жарикова (1968). Если считать направление фильтрации снизу вверх, то хлоридно-натровые горячие воды отвечают раствору после фильтра (под фильтром в экспериментах) и, согласно выведенному ряду подвижности компонентов при фильтрации (Алехин, 1970)



раствор должен быть преимущественно кальциево-магниевым, а не натрово-калиевым. Не объяснимо с этих позиций и высокое содержание малоподвижного при фильтрации цезия.

Экспериментальные исследования и гидрохимические наблюдения свидетельствуют о том, что столь чисто хлоридные воды подобной минерализации не образуются при химическом разложении осадочных (Киссин, Пахомов, 1965) и изверженных (Данилова, 1966) пород.

Таблица 9

Химический состав высокотемпературных хлоридно-натровых вод молодых вулканических областей

Район	Формула солевого состава	1	2	Источник
<i>Камчатка</i>				
Паужетка, скв. 4	$M_{2,7} \frac{Cl_{195}SO_4 4HCO_3 2}{Na_{89}Ca_5 K_3 Mg_2}$	191	< 95	Паужетские горячие воды на Камчатке, 1965
Узон, ист. Центральный	$M_{3,5} \frac{Cl_{196}SO_4 4}{Na_{90}K_5 Ca_4}$	160	< 80	Данные Г. Ф. Пилипенко
Долина Гейзеров, гейзер Тройной	$M_{1,4} \frac{Cl_{184}SO_4 9CO_3 7}{(Na + K) 100}$	264	< 132	Кононов, 1965
<i>Япония</i>				
о. Кюсю, Ootake N. 7. of Wall	$M_{3,0} \frac{Cl_{187}SO_4 9HCO_3 3}{Na_{87}K_7 Ca_2 Mg_3}$	410	< 205	Проба отобрана С. И. Набоко, аналитик Е. М. Филькова.
<i>Новая Зеландия</i>				
Вайракей, скв. 4	$M_{3,7} \frac{Cl_{197}SO_4 1HCO_3 1}{Na_{88}K_7 Ca_2}$	106	< 53	White, Hem, Waring, 1963
Вайотapu, скв. 7	$M_{2,4} \frac{Cl_{190}HCO_3 6}{Na_{90}K_6 Li_2 Mg_1}$	213	< 106	Wiotapu Geothermal Field, 1963
<i>Северная Америка</i>				
Йеллоустонский Национальный Парк, бассейн Норрис	$M_{1,9} \frac{Cl_{193}SO_4 4HCO_3 2}{Na_{85}K_8 Li_4 Ca_1}$	100	< 50	White, Hem, Waring, 1963
Калифорния, графство Техама, ист. Морган	$M_{4,6} \frac{Cl_{196}SO_4 2HCO_3 1}{Na_{85}K_7 Ca_6}$	264	< 132	То же
Аляска, о. Умнак, гейзер Bight	$M_{1,3} \frac{Cl_{179}SO_4 16HCO_3 3}{Na_{84}Ca_{11}K_3}$	246	< 123	»
<i>Исландия</i>				
Кризувик, Главная скважина	$M_{2,2} \frac{Cl_{187}SO_4 6HCO_3 3}{Na_{89}K_5 Ca_3 Mg_2}$	118	< 59	Иванов, 1961
Среднее		226	< 113	

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

Высокотемпературный прогрев водовмещающих толщ также не приводит к метаморфизму вод выщелачивания до хлоридно-натровых с минерализацией от 4 г/л и менее, причем отсутствует даже тенденция к этому, что видно по анализам искусственных термальных вод, возникающих при подземной газификации углей (Кононов, 1965).

Поэтому практически **все хлориды щелочных элементов должны быть причислены к компонентам эндогенного генезиса, что так же доказывалось выше (1.3.) при анализе различных взаимосвязей.**

К аналогичным выводам, но с иных позиций пришли ранее Ellis, Mahon (1960). Позднее А. Эллис (1970) предположил, что химический состав гидротерм можно получить в результате взаимодействия горячей воды с твердыми породами. В доказательство приведены данные по выщелачиванию из пород хлора, который содержится в породах в количестве 990 — 12 частей на миллион и микрокомпонентов. Однако перевод одного хлора в раствор и в таких небольших количествах не может служить доказательством возможности формирования природных растворов, минеральная часть которых состоит более, чем на 95% из хлоридов натрия и калия. Важен не столько факт перевода отдельных компонентов в раствор, что всегда оказывается возможным в тех или иных количествах, сколько формирование раствора со всеми его ингредиентами и с определенными соотношениями между ними.

Следы минерализации инфильтрационных вод практически отсутствуют в составе типичных хлоридно-натровых водах.

Действительно, предположим, что инфильтрационная составляющая входит в состав хлоридно-натровых вод, и рассчитаем ее возможную минерализацию, а также учтем возможность частичной потери минеральных солей в момент резкой смены условий при соединении с горячим эндогенным флюидом, если бы такое произошло.

На долю компонентов, выщелоченных из пород в хлоридно-натровых водах, можно отнести Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , незначительное количество хлор-иона (в расчете принималось 10% от суммы анионов в мг-экв.) и эквивалентное количество натрия — до равенства в мг-экв. анионов и катионов (колонка № 1, табл. 9). В двух случаях добавлялось 30 и 38% хлор-иона от суммы анионов, для того чтобы уравновесить весь кальций и магний (натрий не добавлялся). Переводить большее количество хлора в экзогенные компоненты было бы неправомерным, так как инфильтрационные воды, образующиеся при выщелачивании пород, имеют бикарбонатно-натриевый и бикарбонатно-кальциевый состав при низкой минерализации (Данилова, 1966; и др. — экспериментальные материалы и многие полевые наблюдения). Подсчитанное таким образом общее количество минеральных веществ, выщелоченных из пород, составляет в среднем 0,2 г/л. Гипотетическая инфильтрационная составляющая должна содержать более чем в 2 раза меньше растворенных солей, поскольку выщелачивающая способность горячего хлоридно-натрового раствора значительно выше, чем у холодной мало минерализованной воды (Хитаров и др., 1970; Летников, Кашеева, Минцис, 1970). Отсюда минерализация гипотетической инфильтрационной воды до её соединения с эндогенной составляющей должна выражаться в среднем <0,1 г/л, опускаясь иногда до <0,05 г/л и не поднимаясь >0,2 г/л. Природных же подземных вод с минерализацией 0,2; 0,1 и тем более 0,05 г/л на глубинах 2—3 км и больше, как правило, не существует. Даже воды зоны интенсивного водообмена, по данным Е. А. Вакина, для Камчатки имеют минерализацию до 0,375 г/л при гидрокарбонатно-натриево-кальциевом составе. Инфильтрационные воды неогенового комплекса, по материалам КТГУ, на глубинах уже 100—180 м имеют минеральную нагрузку 0,473—0,699 г/л при том же минеральном составе. Хотя в горных районах, по-видимому, нет столь четко выраженного увеличения минерализации вод с глубиной, как на равнинах, рост растворенных веществ от вод свободного к водам замедленного водообмена более низких горизонтов наблюдается (Шубенин и др., 1969) и на Камчатке на глубине до 100 м, минерализация реальных природных инфильтрационных вод уже превышает вычисленную минерализацию гипотетической инфильтрационной составляющей.

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

Если инфильтрационная составляющая представлена водой сложного состава, то при смешении ее с эндогенной составляющей часть сульфатов и гидрокарбонатов должна покинуть раствор. Концентрация их в растворе не должна превышать расчетную минерализацию гипотетической инфильтрационной составляющей — только в таком случае могла бы образоваться типичная хлоридно-натровая вода, характерная для районов молодой вулканической деятельности. Возможна ли подобная «очистка»?

Минимальное значение растворимости CaSO_4 , одного из низко растворимых компонентов вод, на кривой, относящейся к давлению, соответствующему геотермобаре с поверхностным градиентом 50°/км и вышележиванием на глубину, составляет приблизительно 0,05 г/л (Смит, 1968). Если бы инфильтрационная составляющая, соединяясь с эндогенным флюидом, вносила бы в смесь сульфат кальция, то он бы остался в хлоридно-натровых гидротермах в условиях земной коры до величины не менее 0,05 г/л. Для выяснения комплексного влияния на природный раствор в условиях водоносного пласта высоко-температурного прогрева и газов,

сходных с вулканическими. можно привлечь данные подземной газификации углей, неоднократно упоминавшиеся ранее (Кононов, 1965). Нас интересуют устойчивость сульфатов и бикарбонатов. При преобладающей температуре в пласте 400–600° С в водах (конденсатах) определяется от 0,08 до 0,62 г/л $Ca^{+2}+Mg^{+2}+HCO_3^- + SO_4^{-2}$, при высоком содержании SO_3^{-2} и $S_2O_3^{-2}$ – до 5,5 г/л и общей минерализации 12,5 г/л. В водах, нагретых до 114–120°, сумма $Ca^{+2}+Mg^{+2}+HCO_3^- + SO_4^{-2}$ колеблется от 0,7 до 2,1 г/л. Нахождение природных растворов типа вод месторождения Больше-Банного: скв. 31, глубина отбора 130 м, формула Курлова

$$M_{1,3} \frac{SO_4 69Cl 21HCO_3 10}{(Na \div K) 98Ca 6Mg 1}$$

также говорит об устойчивости в земных слоях при температуре выше 150° С растворов сульфатов и бикарбонатов до концентраций, больших, чем приведенные в колонке №2 табл. 9. Присутствие в растворе преобладающего количества хлор-иона увеличит растворимость карбонатов и сульфатов (Смит, 1968).

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

Поэтому, если бы инфильтрационная составляющая входила бы в состав хлоридно-натровых вод, она должна была бы проявиться в виде более высокого количества минеральных компонентов и следовательно **магматический флюид не разбавляется холодными водами коры и представляет термальную воду I группы – почти полностью.**

За вычетом окиси кремния, которой вода пересыщена, и юрких газов.

Данные изотопного анализа водорода и кислорода воды. Для доказательства участия метеорных вод в составе термальных традиционно прибегают к данным изотопного анализа водорода и кислорода воды.

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

По-видимому, результатами изотопного анализа для генетических целей следует пользоваться с большой осторожностью: необходимо придирчиво уточнять тип источника и анализировать возможные процессы разделения изотопов уже в коре. Например – подземное вскипание. Кроме того, известно, что в результате «прохождения» воды через магму произойдет утяжеление в ней кислорода, как следствие его обмена между водой и силикатами (Виар, 1964; Тейлор, 1970). Соотношение же изотопов водорода измениться не должно, так как водороду воды почти не с чем обмениваться в очаге силикатного расплава. Небезынтересно отметить, что кислород кислых гранитных пород, особенно пегматитов, легче основных (Гаврусевич, 1969).

Данные по изотопному составу кислорода и водорода скорее подтверждают, чем опровергают предлагаемую модель образования хлоридно-натровых высокотемпературных вод, но – главное! – эти данные неопределенны, как индикаторы ювенильности.

Многие исследователи считают, что изотопы водорода и кислорода ювенильной воды должны быть «тяжелыми» и если это не так, то конкретная вода может быть только возрожденной. Однако, образца гарантировано ювенильной воды, исследователи «в руках не держали». Более того, в глубинах Земли скорее всего вообще нет соединения H_2O . Есть водород и кислород, но неизвестно в какой форме они там находятся – атомарной, ионной или в составе каких-то образований. В каких структурах они находят своё место в условиях огромных давлений? Как они там «упакованы»? Когда водород и кислород превращаются в воду и как при этом идёт фракционирование изотопов? Нет никакой уверенности, что на Земную поверхность сбрасывается именно их более плотная часть. Может быть на поверхность поставляются бо-

лее лёгкие водород и кислород? Так представляется даже логичней: тяжёлые – поглубже, более лёгкие - к поверхности.

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

Исходя из вышесказанного:

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

Хлоридно-натровые высокотемпературные воды (I группа) областей молодого вулканизма представляются минимально измененным в коре водным флюидом, непосредственно отделившимся от магматического очага. Смешение с холодными водами коры для него очень незначительно и осуществляется только на периферийных участках потока близ его разгрузки на поверхность. При движении от зон генерации к поверхности воды кое-что (окись кремния и газы) потеряли, но ничего не приобрели.

2.2.3. Происхождение вод II группы

Геохимические особенности вод I и II групп позволяют думать, что основной процесс их генерации был единым (1.3.3), т. е. воды II группы – тоже непосредственные производные магматического флюида. Хотя воды II группы и более холодные, их не приходится рассматривать, как возникшие в результате разбавления флюида холодными инфльтрационными водами, так как содержание редких щелочных элементов в них (мг/л) выше, чем в водах I группы; выше и общая минерализация вод.

В то же время воды II группы имеют отличия от вод I группы, о чём много говорилось выше. В их солевом составе вслед за хлоридами, второе место занимают гидрокарбонаты

Геологическое положение гидротерм II группы и особенности их химического состава, заставляют предполагать, что **гидротермы II группы, как и гидротермы I группы, представляют собой магматический флюид, не разбавленный холодными водами, однако отделяющийся от магматических очагов уже значительно остывших, на последних стадиях перед их кристаллизацией**, когда уже значительно снижена их энергетическая мощность, сокращен, как общий объём отторгаемой воды, так и её относительное к минерализации количество – повышается содержание редких щелочных элементов в расчете на объём воды (мг/л), но остается постоянным или незначительно падает их количество на минеральную часть воды. Т.е – сокращается общий вынос всего вещества и тепла.

Можно предположить, что к концу «горячей» жизни магматического очага, концентрация минеральных веществ в сбрасываемом флюиде окажется очень высокой – до рассольной, так как сокращается количество отторгаемой воды. Энергетическая мощность падает. Рассол не сможет подняться к поверхности и захоранивается на глубине. Такие рассолы должны отличаться высоким относительным содержанием цезия и отношением Li:Rb:Cs похожим на такое вод I, II групп. Возможно, они выполняют роль метасоматических растворов.

2.2.4. Происхождение вод III группы

Поднимаясь к поверхности под большим давлением гидротермальный флюид не всегда может двигаться « как по трубе ». Чаще он попадает в тектонически ослабленные зоны, в зоны раздвига. Происходит его мгновенное **вскипание и разделение на пар с газами и раствор**.

На возможность подземного вскипания впервые обратил внимание ещё В.И.Вернадский (1933—1936).

Существование подземного кипения, как процесса, подтверждается данными и других исследований. Так согласно рассуждениям П.М.Тумлина и С.П.Кларка младшего (1970), флюид, поднимающийся с глубины, оказывается в условиях все более снижающегося давления, однако спад давления на всем интервале не может происходить как линейная функция глубины, поскольку флюид в открытых трещинах теряет давление медленнее, чем ограничивающие трещину боковые породы. Как следствие, в некоторой точке подъема должен произойти резкий сброс давления с результирующим быстрым расширением флюида. Причем при температуре порядка 300°C и ниже резкий сброс давления и последующее расширение не вызовет значительной потери тепла.

Расширение приведет к разделению флюида на пар-газ и раствор.

Вероятно, в природе на глубине чаще бывает не полное, а частичное разделение флюида на парогазовую часть с капельками раствора и раствор с парогазовыми пузырьками, хотя вполне возможно полное отделение газов и их последующее растворение в холодных метеорных водах. Таковы низкоминерализованные, холодные, «вкусные» воды с CO₂.

Дифференциаты, обособившись, начинают раздельное существование. Парогазовый горячий дифференциат рвётся вверх и даёт начало гидротермам III группы. Его минерализация низкая, а в солевом составе на первом месте – сульфаты. Редких щелочей меньше, но среди них увеличивается относительное количество Cs.

Депарированный раствор скорее будет захораниваться в подходящих структурах. Его отличительной чертой должно быть высокое содержание Li и более низкое – Cs. Т.е. он будет похож на рассолы, которые ныне называются седиментационными.

Не исключена пульсация при вскипании, подобная той, что наблюдается на поверхности при извержении гейзеров, и, может быть, этим объясняется полосчатость некоторых гидротермальных минералов и другие особенности гидротермального минералообразования.

Зона, где произойдёт вскипание, становится некой «запрудой», ловушкой для ряда элементов или зоной минералообразования (рудообразования). Здесь должен образовываться кварц, идти окремнение пород, выпадать гипс и образовываться другие гидротермальные минералы. Не исключено, что в этих местах возникает и длительно существует нечто похожее на водовороты наземных рек со всеми вытекающими следствиями по механическому изменению обломков пород.

Неизбежно усложнение природных растворов за счет перевода в их ионно-солевой состав элементов из газов: окисление H₂S до элементарной серы или даже SO₄⁻² (скорее всего биогенным путём), потеря CO₂ и его последующее растворение в холодных водах. Далее кислоты в контакте с породами нейтрализуются, а в раствор поступают добавочные катионы из пород.

Разнообразие геологоструктурной обстановки, в которой основным фактором, кроме температуры, по-видимому, является глубина трещинных зон, где начинается процесс вскипания и дифференциации флюида, возможное смешение дифференциатов с холодными водами коры (растворение глубинного газа в метеорной воде), и осложняющие реакции газов, *неповторимость комбинаций* многочисленных факторов, влияющих на формирование рассматриваемых вод, объясняют разнообразие и пестроту гидротерм III группы. Отдельные источники столь своеобразны по своим физико-химическим характеристикам, что их называют уникальными (например, Больше-Банские, Паратунские источники).

В ы в о д ы (к 2.2.):

Детальный анализ особенностей вещества термальных вод вулканических областей приводит к выводу о том, что:

- все термальные воды вулканического региона представляют семейство вод рассеяния в коре магматического флюида;

- магматический флюид есть первопричина не только тепла, но и почти всего вещества термальных вод вулканического региона;
- смешение с холодными метеорными водами, как процесс формирования горячих природных вод, незначительно и не играет определяющей роли в формировании глубинных гидротерм;
- существует, как минимум, два сценария прорыва флюида к поверхности:
 - (1) --почти без изменения химического состава — движется, как в трубе. Только частично теряется SiO_2 и газы. Так образуются гидротермы I группы;
 - (2) -- со вскипанием на глубине при резком падении давления в зонах раздвига и последующим разделением на парогазовую смесь и раствор, которые далее существуют уже раздельно. Гидротермы III группы на поверхности и захороненные рассолы на глубине.
- с остыванием магматического очага гидротермы I группы превращаются в гидротермы II группы.

2.3.0 ЕДИНОМ ИСТОЧНИКЕ ПОСТУПЛЕНИЯ ВСЕГО ВЕЩЕСТВА ГИДРОТЕРМ

В вулканологии известно, что термальные воды возникают во вполне определённое время в истории развития вулканизма и локализуются во вполне определённом месте по отношению к вулканическим постройкам.

Известно так же, что обычно вулканы центрального типа, пока они «молодые», извергают основную магму. Со старением вулкана извергаемый материал «кислеет». На «старых» вулканах начинают выжиматься «кислые» купола и обелиски. К этому времени вулканическая постройка часто оказывается значительно разрушенной и иногда представлена уже только кальдерой.

Приблизительно в этот период в кальдере или на периферии вулканической постройки и возникают термальные воды хлоридно-натровые по составу, самые горячие и с огромным дебитом (I группа). Гидротермальный процесс вулканологи относят к поствулканическому.

Структурная и временная приуроченность позволяет предполагать, что на глубине поднимающийся флюид связан с тем же очагом и поднимается теми же путями, которыми ранее поднималась магма и что корни вулкана продолжают «свою горячую жизнь», когда вулкан над очагом уже признан потухшим. Причём очаг не просто остывает. Он продолжает отторгать вещество, но уже не силикатный материал, а водный флюид, обогащённый кремнием и другими элементами. Делается это в огромных количествах ещё десятки тысяч лет, что вынуждает предполагать непрерывающуюся подток вещества снизу, а сам этот процесс считать составной частью общего вулканического, соизмеримого по теплу и массе с выносом силикатного материала.

Действительно. Объем отторгаемого водного вещества огромен. Например, вынос воды источниками Долины Гейзеров за время действия системы (≈15 тыс лет) оцениваются в 130 куб.км, а Паужетскими источниками - порядка 90 куб. км. («Озеро» 22км х10км, глубиной 1км !). И это только двумя системами!

Одновременно с водой выносятся десятки тысяч тонн редких щелочей. Богатейшее месторождение цезия Берник-Лейк (Канада), содержащее 70% разведанных мировых запасов цезия две гидротермальные системы Камчатки «шутя» выбрасывают в мировой океан за время своей жизни!

Мобилизовать столько H_2O из минералов, где вода существует в связанном виде, а так же редких щелочей и хлора из пород, где они присутствуют в кларковых содержаниях, и при этом постоянно, как насосом, поставлять всё это вещество в строго выдержанных соотношениях друг с другом наверх десятки тысяч лет, даже если допустить существование субдукции и проплавления коры, -- не представляется возможным.

Даже если расплавить несколько куб. км кристаллических пород коры и при этом переплавить богатейшее месторождение поллуцита, то и тогда, в силу того, что цезий относится к рассеянным элементам, он «не сможет собрать в кучку свои атомы», чтобы обеспечить ритмичное, дозированное своё поступление на поверхность с водой. Это противоречит природе

рассеянного элемента вообще и цезия в особенности. Известно, что стремление цезия к рассеянному состоянию является проблемой при его добыче и обогащении.

Всё извергаемое гидротермами вещество, всё целиком, в том виде, как оно существует в природе, не может мобилизоваться из коры, о чём много говорилось выше в отношении каждого из всех составляющих термальных вод. Составляющие же не существуют отдельно. Они -- взаимосвязаны. Их нельзя «набрать», как продукты с полок в магазине «сам бери»: воду из одного источника, редкие щелочи - из другого, газы – из третьего и всё это в строго выдержанных отношениях! А потом ещё и подогреть «о бок остывающей интрузии». И чтоб вся последовательность многократно «тик-в-тик» повторялась бы во всех вулканических областях мира!

Все эти «составляющие» есть различные характеристики одного единого процесса, и, стало быть, и тепло, и вещество со всеми его особенностями, включая воду, имеют один общий источник и ему не достаёт вещества в коре. Он должен локализоваться глубже, т.е. находится в мантии.

Собственно механизм движения воды по колонне силикатного расплава объясняется экспериментальными исследованиями. Исходя из экспериментальных данных, Дж. Кеннеди (1957), а позднее А. А. Кадик (1970а) рассмотрели распределение воды по магматической вертикальной колонне расплава с глубиной. Равное парциальное давление воды по вертикальной колонне обеспечивается различным ее количеством по глубине, а конвекция в очаге (Кадик, 1970а; Кадик, Ступаков, 1970) приводит к перемещению массы расплава снизу вверх в апикальные части, где расплав оказывается пересыщенным по воде и начнется отторжение водного флюида (Кадик, 1970а, б). По выражению И. Л. Кушнарёва (1969), анализирующего взаимосвязь рудообразования и подземных вод, «магма явится ... своеобразным лифтом для воды».

Логично предположить, что хотя бы на гидротермальном (поствулканическом) этапе магматическая колонна постоянно подпитывается из мантии водой (или водородом и кислородом) с Na, K, Li, Rb, Cs и Cl и вероятно многими др. элементами. Но первые ведут себя, как существенно сквозные. Может быть они и участвуют в минералообразовании, как катализаторы, но оказываются «сброшенными» в водный раствор и отторгнутыми прочь с водой в апикальных частях. Только на последних стадиях жизни магматической колонны, как силикатного расплава, с уменьшением количества воды, они «вынуждены» войти в состав твёрдой кристаллической фазы, что и наблюдается в апикальных частях гранитных интрузий.

Однако есть одно «традиционное» ограничение, которое требуют объяснений. Оно связано с количеством воды на планете Земля. Сколько её можно отнести к ювенильной, никогда ранее не бывшей на поверхности Земли, а сколько -- к возрождённой?

Общее количество воды на Земле неоднократно подсчитывалось. Однако единого мнения о её происхождении – нет. То ли она упала на ещё горячую Землю после дифференциации и остывания протопланетного вещества, то ли поступила с глубины. Если с глубины – то, как менялось количество поступающей на поверхность воды во времени? Если допустить, что она поступала и поступает такими же темпами, как ныне, хотя бы последние 3,8 миллиарда лет, то общее количество воды на Земле - мало. Отсюда предположение о том, что вода должна возрождаться на уровне мантии или хотя бы магматических очагов и геологи ищут различные более-менее правдоподобные механизмы её возрождения.

Расчёты количества поступающей во времени воды опираются на гипотезы происхождения Земли, которых ныне несколько, и не все они полагают постоянное и равномерное накопление воды. Уже известно, что были «сухие» и «мокрые» периоды в длительной истории Земли. Кроме того, надо оценивать объём потерь воды, водорода и кислорода Землёй в связи диссипацией.

Различных неопределённостей, допущений, предположений и т.п. в основе расчёта баланса воды на Земле лежит так много, что нет смысла подгонять к ним собственные данные. Разумней оставить вопрос открытым, чтобы позже не приспособливаться ещё раз.

ЛИТЕРАТУРА:

- Аверьев В. В.** Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью.— В кн.: Современный вулканизм. М., «Наука», 1966.
- Аверьев В. В., Вакин Е. А.** Термальные поля вулканического массива Большой Семьячик.— «Бюлл. вулканол. станции», 1966, № 42.
- Аверьев В. В., Богоявленская Г. Е., Брайцева О. А., Вакин Е. А., Пилипенко Г. Ф.** Вулканизм и гидротермы Узон-Семьячинского геотермального района на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. Труды III Всес. вулканол. совещ. М., «Наука», 1971.
- Алекин О. А.** Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966.
- Алехин Ю. В.** Экспериментальные и теоретические исследования фильтрационного эффекта. Автореф. канд. дисс. М., 1970.
- Арсанова Г.И.** Редкие щелочи в воде кратерного озера вулкана Эбеко после извержения 8 августа 1965г «Матер. I городской конф. молодых ученых и специалистов». Петропавловск-Камчатский, «Камчатская правда», 1969.
- Белевцев Я. Н.** О глубинных источниках эндогенного рудообразования.— В кн.: Современные майералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Белова М. Б., Васильев В. Г., Власов Г. М., Грязнов Л. П., Драпкин И. Е., Жегалов Ю. В., Карбиничий И. Н., Кленов Е. П., Крылов В. В., Титов В. А.** Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Камчатки. Гостоптехиздат. М., 1961.
- Белоусов В. В.** Земная кора и верхняя мантия материков, М., «Наука», 1966.
- Бойко Т. Ф.** Озеро Сёрлз и его литиеносные и вольфрамовоносные рассолы.— «Труды ИМГРЭ», 1963, вып. 17.
- Бойко Т. Ф.** Редкие щелочи в зоне гипергенеза.— В кн.: Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах. М., «Наука», 1964.
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова Н. К., Меттих Б. И., Власова Н. К.** Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965.
- Вернадский В. И.** История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. М., Госхимтехиздат, 1933—1936.
- Виар Ж.** Механизм действия воды в условиях повышенных температур и давлений при образовании и превращении силикатов.— В кн.: Земная кора. М., «Наука», 1964.
- Виноградов А. П.** Рассеянные элементы в подземных водах разного происхождения.— «Труды Лаб. ГГП», 1948, т. 1.
- Виноградов А. П.** Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— «Геохимия», 1956, № 1.
- Виноградов А. П.** Химическая эволюция Земли. М. Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П.** Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— «Геохимия», 1962, № 7.
- Виноградов А. П.** Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
- Воробьев О. Г., Голубовский М. Б.** К вопросу о классификации и формировании минеральных источников Курильских островов.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., Изд-во ЛГУ, 1966.
- Гаврусевич В. А.** Основы общей геохимии. М., «Недра», 1969.
- Геохимия редких элементов.** Т. 1. М., «Наука», 1964.
- Гинзбург А. И.** О изоморфных замещениях в литиевых слюдах.— «Труды Минералог. музея», 1957, вып. 8.
- Гинзбург А. И., Ставров О. Д.** К геохимии цезия — «Геохимия», 1969, №4.
- Данилова Г. И.** О выщелачивании алюмосиликатных изверженных горных пород.— В кн.: Гидрохимические материалы. Т. XLII Л., Гидрометеиздат, 1966.
- Дэна Л. Дж., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г, Фрондель К.** Система минералогии. Т. 2, полутом 1. М., ИЛ, 1953.
- Жариков В. А.** Экспериментальные и теоретические исследования фильтрационного эффекта. Т. III. Электрокинетический механизм и возможная геохимическая роль.— В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., «Наука», 1968.
- Жеребцова И. К., Волкова Н. Н.** Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера.— «Геохимия», 1966, № 7.
- Зайцев Г. Н., Погорельский Н. С., Смирнов А. А., Фомин В. М., Шагоянц С. А.** Новые представления об углекислых подземных водах района Кавказских минеральных вод.— «Сов. геол.», 1961, № 1.

- Зеленов К. К.** Подводные и наземные гидротермальные процессы и их роль в осадочном рудообразовании.— «Труды Лаб. вулканол.», 1961, вып. 19.
- Зотов А. В.** Ярозит в осадках термальных вод о.Кунашир.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов М «Наука», 1970.
- Иванов В. В.** О происхождении и классификации современных гидротерм.— «Геохимия», 1960, № 5.
- Иванов В. В.** Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма.— «Труды Лаб. вулканол.», 1961, вып. 19.
- Иванов В. В.** Гидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны. Автореф. докт. дисс. М., Изд-во МГУ, 1965.
- Иванов В. В., Невраев Г. С.** Классификация подземных минеральных вод. М., «Недра», 1964.
- Икэда.** Химические изучения горячих источников Арима. VII — химический состав источников Тенманго-но-ю.— «Реферат. журн. хим.», № 2, реф. 4203, 1957.
- Кадик А. А.** Физические условия плавления на контакте с интрузивными порциями магм при естественной конвекции расплава.—«Геохимия» 1970а, № 4.
- Кадик А. А.** Физические условия отделения воды от магматических расплавов.— В кн.: Современные минералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970б.
- Кадик А. А., Ступаков Е. П.** Моделирование температурных полей околомагматических тел значительной региональной протяженности — «Геохимия», 1970, № 1.
- Кеннеди Дж.** О роли воды в магме.— В кн.: Земная кора. М., ИЛ, 1957.
- Киссин И. Г., Пахомов С. И.** Некоторые данные о роли высоких температур и давлений в формировании химического состава подземных вод — «Докл. АН СССР», 1965, т. 163, № 1.
- Комкова Л. А.** Гидрохимическая зональность фильтрующего потока на примере Налычевского месторождения термальных вод.—В кн.: Молодые гидротермальноизмененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1969.
- Кононов В. И.** Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.
- Крайнов С. Р.** Особенности геохимии цезия в подземных водах различных глубинных зон земной коры.— «Геохимия», 1970, № 8.
- Крайнов С. Р., Волков Г. А., Королькова М. Х.** Особенности распределения и формы миграции микроэлементов Zn,Cu,Hg,Li,Rb,Cs,As,Ge в углекислых водах Эльбрусского вулканического очага.— «Геохимия», 1966, №2
- Крайнов С. Р., Капранов С. Д., Петрова Н. Г.** К геохимии рублидия в подземных водах.— «Геохимия», 1967, № 2.
- Крамбейн В. С., Гаррелс Р. М.** Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от рН и окислительно-восстановительных потенциалов.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ, 1960.
- Кушнарев И. П.** Глубины образования эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1969.
- Лебедев В. И.** О некоторых факторах, определяющих миграцию щелочных и щелочноземельных элементов в зоне гипергенеза.— «Геохимия», 1957, № 6.
- Лебедев Л. М., Никитина И. Б.** Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 183, № 2.
- Леонова Л. Л., Удальцова Н. И.** U,Th,Li,Rb,Cs в вулканических породах Курильских островов и Камчатки.— «Геохимия», 1970, № 11.
- Летников Ф. А., Кашеева Т. В., Минцис А. Ш.** О роли генетического фактора в эволюции гидротермальных систем.— В кн.: Современные минералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Манухин Ю. Ф., Воробьев В. И., Ворожейкина Л. А., Мальцева К. И., Федоренко С. И.** Паратунская гидротермальная система на Камчатке.— В кн.: Вулканизм, гидротермы и рудообразование. Труды III Всес. вулканол. совещ., 1971.
- Милановский Е. Е., Смирнова М. Н., Яковлева Т. В.** К вопросу о вулканизме краевых прогибов.— «Вестник МГУ», 1968, № 4.
- Миллер А. Д., Данилов В. Я** Солевые ореолы рассеяния редкометалльных пегматитов Кольского полуострова.— «Геохимия», 1957, № 6.
- Морозов Н. П.** К геохимии щелочных элементов в речном стоке.— «Геохимия», 1969 а, № 6.
- Морозов Н. П.** Геохимия лития и рублидия в море. Автореф. канд. дисс. М., 1969 б.
- Набоко С. И.** Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород — «Труды Лаб. вулканол.», 1961, вып. 19.
- Набоко С. И.** Формирование современных гидротерм и метаморфизм растворов и пород.— В кн.: Вопросы вулканизма. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Набоко С. И.** Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.

- Набоко С. И.** Закономерности минералообразования в современных гидротермальных системах мира.— В кн.: Проблемы вулканизма. Петропавловск-Камчатский, Дальневосточное книжное издательство, 1964.
- Набоко С. И.** Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород.— В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. Минск, «Наука и техника», 1968.
- Набоко С. И., Сильниченко В. Г.** К вопросу о метаморфизме гидротермальных пород при их взаимодействии.— «Труды Лаб. вулканол.», 1960, вып. 18.
- Нуриев А. Н., Шик Э. И., Абдиллаев Р. С., Джабарова З. А.** О распределении щелочных металлов в пластовых водах и осадочных породах нефтяных месторождений.— «Геохимия», 1970, № 7.
- Овчинников А. М.** Условия формирования месторождений углекислых вод.— В кн.: Вопросы формирования и распределения минеральных вод СССР. М., 1960.
- Паужетские** горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.
- Перельман А. И.** Ряды миграции химических элементов в коре выветривания.—«Докл. АН СССР», 1955а, т. 103, № 4.
- Перельман Д. И.** Очерки геохимии ландшафта. М., Географгиз., 1955б.
- Петров В. С.** Термальные источники хребта Тумрок (Восточная Камчатка) и минеральные отложения из них.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1970.
- Пийп Б. И.** Термальне ключи Камчатки. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- Пилипенко Г. Ф.** Гидрохимическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. Труды III Всес. вулканол. совещ.. М., «Наука», 1971.
- Пиннерер Е. В.** Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966.
- Поляк Б. Г.** Геотермические особенности области современного вулканизма (на примере Камчатки). М., «Наука». 1966.
- Рябчиков И. Д.** Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М., «Наука», 1965,
- Сливко Е. П., Петриченко О. И.** Опыт моделирования поведения некоторых рассеянных элементов при галогенезе.— В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М., «Наука». 1966.
- Сливко Е. П., Петриченко О. И.** Акцессорные литий, рубидий, цезий в соленосных отложениях Украины. Киев, «Наукова Думка», 1967.
- Смит Ф. Г.** Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.
- Спицын В. И., Шостак В. И., Мееров М. А.** Исследования летучести хлоридов щелочных элементов.— «Журн. общ. хим.», 1952, т. 22, вып. 3.
- Ставров О. Д.** Геология месторождений редких элементов, вып. 21. М., Гос. научн.-техн. изд-во по геологии и охране недр, 1963.
- Тейлор Г. П. (младший).** Изотопы кислорода в минералах гидротермальных месторождений.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
- Тумлин П. Ш., Кларк С. П. (младший).** Температурные условия рудообразования.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных образований. М., «Мир», 1970.
- Хитаров Н. И.** Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горячими породами при повышенных температурах и давлении.— «Геохимия», 1957, № 6.
- Хитаров Н. И.** О соотношениях между водой и магматическим расплавом.— «Геохимия», 1960, № 7.
- Хитаров Н. И., Колонин Г. Р.** О переводе редких щелочных элементов из альбитизированного микроклина в раствор в гидротермальных условиях.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Хитаров Н. И. Кадик А. А. Лебедев Е. Б.** Основные закономерности отделения воды от магматических расплавов гранитного состава.— «Геохимия», 1967, №11.
- Хитаров Н. И. Лебедев Е. Б., Ренгартен Е. В., Арсеньева Р. В.** Сравнительная характеристика воды в базальтовом и гранитном растворах — «Геохимия», 1959, №5.
- Хитаров Н. И., Хундадзе А. Г., Сендеров Э. Э., Шибяева Н. П.** Влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов.— «Геохимия», 1970, № 6.
- Швец В. М. Селецкий Ю. Б.** Органические вещества в термальных водах Камчатки.—«Докл. АН СССР», 1968. т. 182. № 2.
- Шубенин Н. Г. Карлова В. П., Кузьмин Е. Ё., Протопопов В. Н., Смирнов А. К., Ситников Э. А., Иванов Е. И., Белякова Е. Е., Гирфанова О. М.** Особенности формирования и гидрохимическая зональность подземных вод Красноярского края и Тувинской автономной республики.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Иркутск, 1969.
- Эллис А. Дж.** Геохимия гидротерм вулканических районов,— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965.
- Эллис А. Дж.** Химия некоторых исследованных геотермальных систем— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.

Эрлих Э. Н., Трухин Ю. П. Пример картирования неоген-четвертичных вулканических толщ одного из районов Юго-Восточной Камчатки,—В кн.: Методика картирования вулканических формаций. М., «Наука», 1969.

Bolter E., Turekian K. K., Schutz D. F. The distribution of rubidium, cesium and barium in the oceans.— "Geochim. et cosmochim. acta", 1964, v. 28, N° 9.

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

Ellis A. J., Mahon W. A. J. Natural hydrothermal systems and experimental hot water rock interactions.— "Geochim. et cosmochim. acta", 1964, v. 28, N 8, p. 1, 1967, v. 31, p. 11.

Ellis A. J., Wilson S. H. The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system.— New Zeal., J. Geol. a. Geophys, 1960, v. 3, N 4.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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