

Л. А. БАШАРИНА

**ФУМАРОЛЬНЫЕ ГАЗЫ ВУЛКАНОВ
КЛЮЧЕВСКОГО И ШЕВЕЛУЧА**

Изучение состава вулканических газов является одной из важнейших проблем вулканизма. Исследованием газов Камчатских вулканов начали заниматься сравнительно недавно. А. Н. Заварицкий в 1931 г. при исследовании вулкана Авача один из первых подробно изучил его газообразные продукты. В. С. Кулаков, изучая в 1932 г. извержение побочного кратера Ключевского вулкана Туйла, дал краткую характеристику его газов и возгонов.

Со времени основания Вулканологической станции АН СССР в 1935 г. исследования газов и эксгаляций вулканов Шивелуча и Ключевского стали носить систематический характер. С конца 1935 г. по 1938 г. И. З. Иванов и С. И. Набоко проводили наблюдения за деятельностью побочных кратеров Ключевского вулкана и изучали летучие компоненты в момент пароксизма побочного кратера Билюкай (1938 г.). Извержение группы побочных кратеров Юбилейного прорыва (1945 г.) изучалось Б. И. Пийпом. С сентября 1946 г. по сентябрь 1949 г. мною исследовались газообразные продукты побочных кратеров Ключевского вулкана и Шивелуча. С сентября 1949 г. по 1950 г. Г. С. Горшковым были отобраны отдельные пробы газов. В 1951—1953 гг. Б. И. Пийпом отбирались пробы возгонов и конденсатов пара. С августа 1953 г. после перерыва мною возобновлены исследования газообразных продуктов вулканов Ключевского и Шивелуча.

Следует отметить, что исследования вулканических газов исключительно сложны. В момент пароксизма обычно не удается собрать газы непосредственно из мест извержения. Для определения состава их, вероятно, необходимо применять спектрографический метод. Доступные изучению фумарольные газы очень часто содержат ничтожные количества собственно вулканических газов, так как в большинстве случаев они сильно разбавлены газами атмосферы.

Все попытки изолировать вулканический газ от загрязнения воздухом путем каптажа на фумаролах пока не дали положительных результатов. Избежать загрязнения воздухом фумарольных газов, вероятно, можно, лишь применяя бурение.

Исследованные нами газы вулканов Шивелуча и Ключевского часто не представляли собой первичных вулканических газов. Во время продвижения газов к поверхности часть компонентов терялась, часть была заимствована из пород. Возможно, к ним примешивались продукты дистилляций ранних отложений. Наиболее близки к первоначальным газам, вероятно, пробы, собранные в период пароксизма побочных кратеров

Ключевского вулкана: в 1938 г.— на Билюкае, в 1946 г.— на Апахончиче и в 1953 г.— на вновь образованном кратере Белянкина, а также на агломератовом потоке действующего купола Суелич.

Хотя эти газы и выделялись из свежих лав, несомненно, что отдельные составные части их уже подверглись химическим изменениям.

Газы, относящиеся к более поздним процессам вулканического цикла, являются наиболее измененными. В фумарольных газах Шевелуча и Ключевского вулкана некоторые компоненты (бром, иод, бор, мышьяк и др.) содержатся в таких малых количествах, что их часто не удается определить непосредственно в газовой фазе. Поэтому для более полного изучения состава фумарольных газов мы применяли способ конденсации вулканического газа. Конденсат пара является одним из наиболее интересных продуктов вулканической деятельности, в нем концентрируются различные элементы магмы, поэтому он представляет источник ценных сведений о составе газовой фазы.

Компоненты газовой смеси, реагирующие между собой и подверженные окислению кислородом воздуха, такие как HCl , HF , SO_2 , NH_3 , H_2O разделялись непосредственно у выхода. Химический анализ газов производился в стационарной лаборатории Вулканологической станции АН СССР, а в летний период отдельные компоненты анализировались в полевых лабораториях, вблизи от выходов газа (в домиках у подножия Суелича, вулкана Шевелуч и около побочных кратеров Ключевского вулкана).

ГАЗЫ ВУЛКАНА ШЕВЕЛУЧ

Вулкан Шевелуч может служить примером проявления вулканической деятельности, связанной с вязкими андезитовыми лавами, образующими купола (тип Мон-Пеле, Мерапи и др.). Газообразные продукты Шевелуча исследовались в период формирования нового купола Суелич (1946—1950 гг.) и на старых куполах, находившихся в сольфатарно-мофеттном состоянии.

1. Газы свежих лав и раскаленных туч. В первый период извержения Шевелуча (1946—1948 гг.) исследовались газы и возгоны на агломератовом потоке купола Суелич. Отдельные крупные глыбы лавы, скатывающиеся в раскаленном состоянии и погруженные в рыхлый материал, часто в течение месяца, а иногда и более продолжительное время выделяли газы.

Газовая смесь состояла из SO_2 , CO_2 , H_2 , CO , H_2O ; в некоторых пробах содержались в незначительных количествах также H_2S и HCl . По мере остывания лавы выделения газа прекращались. Эти газы можно считать остаточными, акклюдируемыми лавой.

2. Газы фумарол купола Суелич. Непосредственно с купола Суелич удалось собрать газы только в апреле 1949 г. (спустя четыре года после начала извержения). К этому времени деятельность купола почти совершенно прекратилась, однако газ на выходе имел температуру около 500° . Кислая часть газа состояла из HCl (около 4%) и SO_2 (около 2,5%). Возгоны состояли из хлоридов, сульфатов и фторидов. В августе 1953 г. максимальная температура газа была 360° . В газовой смеси определены: SO_2 , SO_3 , HCl , CO_2 , CO и H_2 , N_2 и водяной пар. Среди кислых газов преобладал HCl (4,5%). Температура и состав фумарольных газов на куполе сильно менялись. Колебания в составе были особенно заметны при сборе конденсатов. Конденсаты представляли собой кислые растворы с значением pH от 1 до 2. Среди анионов определены SO_4 , SO_3 , Cl , F и CO_3 , среди катионов — Fe , Al , Ca , Mg , K , Na . В конденсатах в значительных количествах содержались бор и кремний. В некоторых пробах определены бром, йод и мышьяк.

3. Газы сольфатар старых куполов Кратерной вершины. Старые экструзивные купола Кратерной вершины находятся в сольфатарном состоянии. Газовый и температурный режим на них установился и, вероятно, в таком состоянии они находятся уже продолжительное время. Температура газа сольфатар — около 90° . В газовой смеси водяной пар составляет основную часть, причем большая часть его, вероятно, атмосферного происхождения. Количество углекислоты доходит до 80% (объемных). В газах группы серы менялись количества H_2S , SO_2 , что отчасти связано с условиями анализа, нарушающими равновесие между ними. В период формирования купола Суелич в августе 1949 г. на сольфатарах, близко расположенных к действующему куполу, были замечены изменения температуры и газового состава их. Температура повысилась с 98 до 280° , а в газах увеличилось количество SO_2 . Эти фумаролы продолжали существовать и в 1953—1955 гг. Температура газа сохранилась такой же высокой. В кислой части газа наряду с SO_2 , SO_3 и CO_2 был определен HCl , а также H_2 и CO . Возгоны состояли из сульфатов и хлоридов. Оживление фумарол и появление в газовой фазе галоидов, по-видимому, связано с активностью купола Суелич и особенно с взрывами, происшедшими в 1949—1950 гг. в пункте между куполом Суелич и восточной частью Кратерной вершины (1).

4. Газы мофет бокового купола Каран. На вершине старого побочного купола Каран, расположенного на юго-западном склоне вулкана Шевелуч, выделяются горячие газы. Газы состоят преимущественно из водяного пара. В сухом газе CO_2 до 96% (объемных), H_2S от 0,5 до 2%, CO и C — незначительные количества. Выцветы состоят из сульфатов. Последние годы (1946—1955) температура газа оставалась почти постоянной, а именно 90 — 95° . Состав газов тоже меняется очень незначительно. Постоянство в газовом и температурном режиме мофет отчасти можно объяснить хорошей естественной каптацией их; кроме этого, старые выводные каналы, вероятно, в течение многих лет покрылись продуктами реакций, а между твердыми и газообразными соединениями установилось равновесие, отчего газы доходят до поверхности неизменными.

ГАЗЫ КЛЮЧЕВСКОГО ВУЛКАНА

Изучение летучих компонентов Ключевского вулкана проводилось в различных условиях вулканической деятельности. С одной стороны, изучались газы, выделяющиеся из свежих лав, излившихся потоков и шлаковых конусов, с другой — газы из эксплозивных кратеров. Последние выделялись из остывающей на глубине магмы, проникали через толщу старых лав, претерпевая наибольшие изменения. В период остывания вулканического тела фумарольная деятельность ослабевает; состав газов качественно меняется, приобретает сольфатарный характер, а в самую последнюю стадию остывания выделяются только пары воды.

В последние годы температура фумарол в кратерах Апахончич и Белянкина непрерывно падала, а в кратерах Заварицкого и Туйлы понижалась и повышалась. На лавовых потоках в течение длительного времени она оставалась почти постоянной.

Наблюдения показали, что повышение температур и концентраций отдельных компонентов газовой смеси фумарол на конусах иногда совпадает с усиленной деятельностью Главного кратера Ключевского вулкана.

Учитывая типы извержений и состояние фумарольной деятельности, можно наметить четыре группы газов.

1. Газы свежих лав. Газы, выделяющиеся из свежих лав жалившихся потоков и шлаковых конусов, как показали анализы, всегда

содержали фтор и хлор. Особенно богаты фтором были фумаролы, приуроченные к верхней части линии прорыва. В конденсатах, отобранных вскоре после образования кратеров Былинкиной и Белянкина, содержалось от 1,5 до 3 г/л фтора; возгоны состояли почти исключительно из фторонодержающих минералов. Такое обилие фтористых эманации из лавы конусов дает основание предполагать, что они являлись первыми дистиллятами. Эманации хлора, в отличие от фтора, приурочены к лавовому потоку. В мощных фумаролах хлор содержался довольно длительное время. В фумаролах кратера Былинкиной, сохранявших температуру в пределах 190—220° в течение двух лет, количество хлора в конденсатах равнялось 2 г/л (среднее из шести проб). Такое постоянство фумарольной деятельности, по-видимому, можно объяснять умеренными процессами окисления лавы и газов.

Б. И. Пийп отмечает, что процессы окисления лавы могут длиться очень долго. В отдельных пробах конденсатов сбора 1955 г. содержалось до 10 г/л хлора, причем большая его часть улетучивалась в виде хлористого аммония, так как в растворе было определено до 3 г/л аммония. Интересно отметить, что газовая фаза в таких случаях была значительно обеднена азотом, что позволяет высказать предположение, что азот воздуха мог участвовать в реакции образования нашатыря. В газах из свежих лав, наряду с хлором и фтором, были определены CO_2 , H_2 и CO . В высокотемпературных фумаролах CO и H_2 были в максимальных концентрациях: H_2 — до 5%, CO — до 3% (в пробах после вычета воздуха). Азот и пары воды представляли всегда значительную часть газовой смеси.

2. Газы взрывчатых кратеров. В газах взрывчатых кратеров извержения 1938 и 1945 гг. в изменчивых количествах содержались SO_2 , H_2S и CO_2 . Водяной пар составлял главную часть газа. Нейтральные газы, H_2 и CO содержались в незначительных количествах. Температура газа была в пределах 100—270°. Газы группы серы характерны для фумарол дна взрывчатых кратеров, фумарол насыпных валов и склонов воронок, наряду с газами серы, содержали и хлор, но в незначительных количествах. По-видимому, хлор и фтор как наиболее химически активные и летучие газы выделялись в первую фазу извержения. Газы группы серы характеризуют затухающую стадию.

3. Газы высокотемпературных фумарол. Высокотемпературные фумаролы на лавовых потоках и конусах были приурочены к местам мощных отложений шлаков и к глубоким трещинам на гребнях кратеров. Температура газа таких фумарол колебалась в пределах 500—840°. Характерным для высокотемпературных фумарол был низкий дебит газа и отсутствие около них возгонов. Вскоре после образования кратеров Апахончича и Белянкина в газовой фазе содержались Cl , F , CO , Hg . Азота было значительно больше, чем в газах других фумарол. Спустя три-четыре месяца выделялся только горячий воздух, причем соотношение $\text{N}_2 : \text{O}_2$ в нем было отлично от нормального соотношения их в воздухе — значительно преобладал азот.

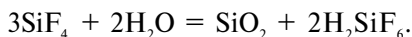
4. Газы остывающих кратеров. Газы шлаковых конусов и лавовых потоков в период затухающей стадии становятся существенно сернистыми. Водяной пар составляет главную часть газа. В незначительных количествах присутствуют SO_2 , H_2S , CO_2 . Температура газа в пределах 70—90° сохраняется длительное время.

Многочисленными анализами газов Камчатских вулканов установлено, что пары воды всегда составляют преобладающую часть газовой смеси.

Конденсированные нами пары вулканов Ключевского и Шевелуча представляют собой кислые растворы, с значением pH от 1 до 6 (отдельные пробы имеют pH ниже 1). Химический состав и степень минерализации стоят в прямой зависимости от изменения газового состава фумарол.

При усиленной fumarольной деятельности конденсаты обогащаются ионами Cl, F, SO₃ и SO₄. С ослаблением fumarольной деятельности меняется рН, значительную роль в образовании солевого состава конденсатов начинает играть CO₂. В связи с этим меняется и катионный состав. В кислых конденсатах содержатся железо, алюминий, щелочные ионы, в слабокислых конденсатах — щелочно-земельные ионы.

Особый интерес представляют конденсаты со значительными содержаниями фтора и кремния. В конденсатах побочных кратеров определено кремния до 1 г/л. Очевидно, фтор и кремний летели в виде SiF₄, который в парах воды подвергался сложному гидролизу:



При избытке HF, вероятно, имело место образование H₂SiF₆ по реакции $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

В связи с фтором интересно отметить содержание в конденсатах брома и иода. Наибольшие концентрации брома (до 30 мг/л), иода (до 22 мг/л) были в конденсатах газов с лавового потока. Низкие отношения Cl:Br, от 50 до 92, свойственны конденсатам с большим содержанием фтора, более высокие отношения Cl:Br, от 450 и выше, свойственны конденсатам, богатым хлором. Такая зависимость была отмечена нами и Л. С. Селивановым на образцах возгонов побочных кратеров Ключевского вулкана. В образцах нашатыря отношения Cl : Br равнялись от 500 до 12 000 и выше, низкие отношения, от 150 до 300, свойственны фторсодержащим минералам.

ЛИТЕРАТУРА

- «Бюлл. вулк. станции на Камчатке», № 11—20, 1947—1953.
Некрасов Б. В. Курс общей химии, Госхимиздат, 1953.
«Тр. Лабор. вулканологии и Камч. вулк. станции», вып. 4, 1947.
«Тр. Лабор. вулканологии АН СССР», вып. 8, 1954.