

В. Д. Пампура

ГЕОХИМИЯ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
СИСТЕМ
ОБЛАСТЕЙ
СОВРЕМЕННОГО
ВУЛКАНИЗМА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. АКАД. А. П. ВИНГРАДОВА

В. Д. ПАМПУРА

ГЕОХИМИЯ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
СИСТЕМ ОБЛАСТЕЙ
СОВРЕМЕННОГО
ВУЛКАНИЗМА

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук *И. С. Ломоносов*

4360



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1985



Пампура В. Д. Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма.— Новосибирск: Наука, 1985.

В монографии на основе комплексных геохимических исследований, обобщений и физико-химического моделирования приведена характеристика гидротермальных систем областей современного вулканизма. Разработана геохимическая типизация гидротерм. Создана динамическая модель необратимой геохимической эволюции и минералообразования в системе «вода — порода». Исследуется степень геохимической преемственности современных гидротермальных систем и месторождений мало-глубинных формаций.

Для геохимиков, геологов-рудников, вулканологов.

Рецензенты *С. В. Лысак, Л. Д. Зорина*

Виктор Дмитриевич Пампура

**ГЕОХИМИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ ОБЛАСТЕЙ
СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА**

Утверждено к печати

Институтом геохимии им. акад. А. П. Виноградова СО АН СССР

Редактор издательства *Е. И. Тимофеева*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *В. В. Подкопаев*
Технический редактор *Л. П. Минеева*
Корректоры *Г. И. Шевкина, К. И. Сергеева*

ИБ № 23649

Сдано в набор 29.04.84. Подписано к печати 23.04.85. МП-01514. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 3. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 13,3. Усл. кр.-отт. 13,7. Уч.-изд. л. 16,5. Тираж 1000 экз. Заказ № 183. Цена 2 р. 50 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Стаяславского, 25.

ОТ РЕДАКТОРА

Монография В. Д. Пампуры, специалиста в области процессов гидротермального рудообразования, представляет собой фундаментальное исследование по геохимии континентальных гидротермальных систем областей современного вулканизма.

На основе количественного анализа макро- и микрокомпонентного состава растворов более 250 гидротермальных систем и вещественного состава гидротермально измененных вмещающих пород автором разработана новая геохимическая типизация современных гидротерм, выявлены закономерности распределения в них редких щелочных металлов, бора, стронция, золота, серебра и других элементов. Создана динамическая модель необратимой геохимической эволюции минералообразования в системе «гидротермальный раствор — порода». Установлено, что в зависимости от условий близповерхностной дегазации и степени охлаждения при возникновении окислительных барьеров и переходе закрытой системы в открытую происходит замещение хлоридных щелочнометалльных гидротермальных растворов сульфатно-гидрокарбонатными щелочно-земельными типами, эволюционирующими в направлении от молодых к древним системам. Методами физико-химического моделирования выявлены основные закономерности процессов переноса вещества при взаимодействии гидротермальных растворов с породами.

В отличие от опубликованных монографий автора — «Минералообразование в гидротермальных системах» (1977) и «Гидротермы долгоживущих вулканических центров» (1981) — в предлагаемой читателям работе большое внимание уделяется установлению степени геохимической преемственности современных гидротермальных систем «вулканогенного типа» и месторождений малоглубинных формаций, являющихся их палеоаналогами.

Данная автором сравнительная оценка современных гидротермальных систем и их аналогов в малоглубинных месторождениях золоторудной формации миоцен-плиоценового и более древних возрастов имеет важное значение для дальнейшего развития теории рудообразования и выявления закономерностей формирования и распространения месторождений благородных и других металлов.

И. С. Ломоносов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимия гидротермальных процессов рудообразования всегда находилась среди ведущих проблем учения о полезных ископаемых. В последние десятилетия одновременно с открытием глобальных тектонических элементов Земли обнаружены неизвестные ранее по масштабам геохимической деятельности современные гидротермальные процессы планетарного распространения. Они генетически связаны с проявлением высокоплотных тепловых потоков в зонах раздвиг дна океана, вулканотектонических структур островодужных систем и активных окраин континентов. Кроме известных с 60-х годов проявлений гидротермальной деятельности с образованием металлонесных осадков в пределах Красноморского рифта, открыты еще более грандиозные гидротермальные системы Галапагосского рифта [267, 409] и Срединно-Атлантического хребта. Ряд исследователей указывает на закономерное распространение сотен гидротермальных систем различного масштаба вдоль мировой системы зоны спрединга [334].

Изучение наземных гидротермальных процессов в современных вулканических поясах привело к открытию крупных резервуаров гидротерм и перегретого пара с выносом тепла 25—500 тыс. ккал/с, а также значительных объемов (сотни и тысячи кубических километров) нагретых и гидротермально измененных пород [371]. Эти и другие исследования последних лет выявили развитие, особенно в зонах сочленения океана и континентов, планетарной геохимической деятельности современных гидротермальных процессов, связанных с вулканизмом. В монографии рассматривается обширная группа гидротермальных систем «вулканогенного» типа, формирующихся, по геохимическим данным, при смешении метеорных вод с высокоэнталийными флюидами или магматическими газами в областях нагрева над периферическими очагами либо непосредственно над зонами локального плавления.

Активное изучение современных и четвертичных гидротермальных систем в качестве источников геотермальной энергии активизировало обширные научные исследования их гидрогеохимии, тепловых ресурсов и динамики гидротермальных процессов. Большое значение приобрели обобщение геохимической информации о гидротермальных системах и типизация геохимических данных о составе гидротерм.

Современные гидротермальные проявления рассматриваются как системы, в которых определяющую роль играют взаимодействия между отдельными подсистемами — породами, подземной гидросферой и газовой оболочкой Земли, и исследуются с позиций переноса энергии и вещества методами математического и физико-химического моделирования.

В то же время современные гидротермальные системы занимают важное место в понимании вулканоплутонического и рудообразующего процессов, являясь геохимическими аналогами малоглубинных формаций рудных месторождений. Геохимическая информация, и особенно геохимическая динамика современных процессов, во многих случаях помогает выяснить их древние аналоги. По мнению известного ученого в области вулканогенного рудообразования Т. Ватанабе [39], трудно переоценить возможность получения надежных данных о современных процессах рудоотложения для реконструкции аналогичных процессов в геологическом прошлом.

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность сотрудникам Института геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР, участникам большого числа исследований, материалы которых были использованы при написании этой монографии, Г. М. Гундобину, В. С. Зубкову, Л. Л. Петрову, Г. С. Гормашевой, М. М. Белохвостовой, Д. Х. Николаевой, А. А. Хлебниковой, Г. П. Сандимировой, а также искреннюю признательность академику Л. В. Таусону, И. Н. Говорову, С. И. Набоко, С. Р. Крайнову, В. Л. Барсукову, Г. Б. Наумову и В. М. Сугробову за плодотворное обсуждение и доброжелательную критику.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ И СУЩЕСТВОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ ОБЛАСТЕЙ СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВКАХ

В течение последних трех десятилетий в геологической литературе появилось и закрепилось понятие «гидротермальные системы», относимое чаще всего к различным проявлениям современной геотермальной активности, главным образом в связи с вулканическими процессами.

Представления о современных гидротермальных системах как геологических объектах освещены в многочисленных работах советских и зарубежных исследователей [2, 29, 34, 36, 69, 70, 143, 144, 146, 180, 209, 213, 245, 251, 280, 354, 379].

Геолого-геофизические и физико-химические понятия о гидротермальных системах впервые выдвигались в работах В. В. Аверьева [2] и Дж. Эльдера [280]. По мнению Дж. Эльдера, исследовавшего физику и термодинамику гидротермального процесса Новозеландских систем, «гидротермальная система — это механизм теплопереноса в земной коре, реализуемый посредством транспорта воды (жидкости или газа), осуществляющегося в областях, где тепловой поток существенно отличается от нормального» [280, с. 8].

Впоследствии был раскрыт генетический смысл термина «гидротермальные системы» [34]. Они представлены как циркуляционные системы термальных вод, возникшие в вулканотектонических депрессионных зонах, грабенах или кальдерах. Тепловое питание вод осуществляется за счет мощного теплового потока, а основная их масса поступает из окружающих холодных водоносных горизонтов [13].

Более развернутое определение дано С. И. Набоко «...мы понимаем под гидротермальным процессом в областях тектономагматической активизации, и в частности в областях активного вулканизма, возникновение в земной коре в определенных структурных и гидрогеологических условиях гидродинамических систем на пути восходящего по разломным зонам эндогенного теплового потока; в области их разгрузки развивается объемный гидротермальный метаморфизм пород, минерало- и рудообразование» [146, с. 113].

Автор рассматривает современные гидротермальные системы как гидрогеологические резервуары напорных газоводных растворов или пара, возникшие в областях аномального теплового потока при смешении метеорных вод с высокоэнтропийными флюидами или потоками магматических газов над периферическими магматическими очагами или зонами локального плавления корового субстрата.

Обобщенную классификацию гидротермальных систем на основе материалов Второго симпозиума ООН по изучению и использованию геотермальных ресурсов (США, Калифорния, 1975 г.) предложил А. Труделл [396], разбив все эти объекты на 6 групп: 1 — вулканические гидротермальные системы, 2 — вулканические парогидротермальные системы, 3 — вулканические гидротермальные системы, обогащенные морской водой, 4 — невулканические гидротермальные системы, обогащенные морской водой, 5 — невулканические осадочные бассейны термальных вод, 6 — невулканические гидротермальные системы, включающие трещинные термальные воды глубокой циркуляции.

В данной работе рассматриваются гидротермальные системы первой, второй и третьей групп «вулканических систем», пространственно связанных с долгоживущими вулканическими центрами неоген-четвертичного возраста, как, например, гидротермальные системы Камчатки — Паужетская, Кошелевская, Мутновская, Узон-Гейзерная; крупнейшие месторождения гидротерм долгоживущей вулканической зоны Таупо в Новой Зеландии — Вайракей, Бродлендс, Вайотапу, Каверау; гидротермальные месторождения Японии — Мацукава, Хаконэ, Отаке и ряд гидротермальных систем других вулканически активных островных дуг.

В то же время крупнейшие конвективные гидротермальные системы, ассоциирующие с долгоживущими вулканическими центрами, контролируются глобальными тектоническими элементами — границами литосферных плит, а именно зонами субдукции и спрединга.

Обобщение мировых данных показывает, что современные гидротермальные системы «вулканогенного типа» развиты в разнообразных геодинамических обстановках и характеризуются общепланетарным распространением. Системы «вулканогенного типа» приурочены, в соответствии с представлениями новой глобальной тектоники [318, 68, 334, 267], к четырем зонам геодинамических обстановок: 1 — рифтовые внутриокеанические и внутриконтинентальные, 2 — островодужного типа, 3 — «индийского» и 4. — «монголо-охотского».

Рифтовые зоны, в которых преобладают условия растяжения, характеризуются интенсивным, в основном базальтовым вулканизмом и наличием «горячих точек». Особенность внутриокеанических зон — приуроченность к их осевым частям существенно толентов базальтов, а к периферии — щелочного и бимодального магматизма. Системы срединно-океанических хребтов активны в тепловом отношении, а вдоль зоны спрединга, протягивающейся на $5,5 \times 10^4$ км и составляющей только 1% земной поверхности, сосредоточено около 20% тепловых потерь Земли [334]. По данным К. Листера [334], в зонах спрединга возможно обнаружение конвективных систем различного порядка. Так, крупные конвективные системы могут встречаться достаточно часто: на каждые 20 км Срединно-Атлантического хребта, на каждые 3 км зоны быстрого спрединга Восточно-Тихоокеанского поднятия и на каждые 100 км зоны слабого спрединга континентальных рифтовых зон Африки или Центральной Азии (Байкал). К. Листер объясняет это раздвижением океанического дна с различными скоростями — от 25 м до 1 см в год.

На существование подобных гидротермальных систем указывают выходы гидротерм вод зоны раздвига дна Красного моря во впадинах Атлантик I и II, где они разгружаются в виде гигантского цотока (суммарного) с расходом $2,4 \cdot 10^1$ л/мин, имея субповерхностную температуру по косвенной оценке 210°C [386]. Измерения показали, что центральная часть трога Красного моря характеризуется тепловым потоком $70 - 172$ мВт/м², приуроченным к глубоким впадинам, ограниченными трансформными разломами. Наиболее крупная из них Атлантик II отличается аномальным потоком (до 2100 мВт/м²) и вмещает $1,8$ км³ концентрированных горячих вод с температурой 60°C , скорость нагрева которых в 1973 г. оценивалась около $0,75^\circ\text{C}/\text{год}$.

Срединно-океанический хребет, простирающийся из Индийского океана через Аденский залив, сочленяется с рифтовым грабеном Афар, вмещающим крупную гидротермальную систему. По данным А. Грингартена [306], на глубине 1050 м скважиной вскрыт высокотемпературный флюид (253°C) с концентрацией солей 160 г/л.

Крупнейшей в мире геотермальной провинцией, связанной с эволюцией Срединно-Атлантического спредингового хребта, является Исландия. Неовулканическая зона Исландии протягивается в северо-западном направлении и отличается интенсивным проявлением четвертичного базальтового вулканизма и рассеянными центрами кислого вулканизма, ассоциирующими с отдельными крупными гидротермальными системами. Большинство гидротермальных систем размещается в активных центрах

постплийстоценового вулканизма. 17 гидротермальных систем с температурой до 300°C и более локализованы на площади 50—150 км², в целом же занимают около 400 км² активной неовулканической зоны рифтогенеза [257].

Южнее этого района в пределах зоны Галапагосского рифта в 1977 г. была обнаружена и детально изучена область активной гидротермальной деятельности [267, 409]. Здесь на площади 200 км² развиты тысячи выходов гидротерм, формирующих конусообразные скопления гидротермальных отложений высотой до 20 м. Температура выхода потока 10—17°C, скорость потока от 2 до 10 см/с. Конусы гидротермальных отложений покоятся на пласте этих же осадков мощностью 30 м. Возраст гидротермальной системы примерно 300 000 лет. Осадки представляют собой железомарганцевые нонтронитовые глины с минералами марганца — тодоритом, бернесситом и аморфными окислами железа. Геохимические данные свидетельствуют о взаимодействии гидротерм с подстилающими базальтами при температуре около 300°C.

Следует отметить, что в гидрогеохимическом отношении океанические гидротермы изучены весьма ограниченно. Это связано с техническими трудностями отбора «ювенильных» проб гидротермальных растворов, а также с исключением при этом влияния океанической воды или ее точного учета. Нельзя привести ни одного примера определения химического состава глубинных гидротерм океанических рифтовых зон, включая и гидротермы Красного моря, где, несмотря на данные М. Шоеля [386], пока не доказано участие в формировании термальных рассолов «ювенильного» вещества, геохимически чуждого морской воде или составу эвапоритов.

Зоны островодужного типа включают активные вулканические пояса, насыщенные крупными долгоживущими центрами. В этой геодинамической обстановке особенно отчетливо прослеживаются взаимосвязи между собственно вулканическим и гидротермальным процессами. В пределах всех островных дуг гидротермальные системы территориально приурочены к вулканическим поясам, долгоживущим центрам, крупным полигенным вулканам или стратовулканам. Из 250 активных вулканов крупных островных дуг (Курило-Камчатской, Японской, Алеутской, Филиппинской) 70 (или 28%) характеризуются проявлением гидротермальной деятельности в пределах постройки.

Наиболее детально изучены условия тектонического и вулканоструктурного положения гидротермальных систем в пределах Японской островной дуги в целях промышленного использования этих объектов. Основными провинциями, контролирующими распространение гидротермальных систем, включая группы источников, являются толща «зеленых» туфов, неогеновые интрузивные породы, плиоцен-четвертичные осадочные комплексы, четвертичные вулканические пояса и отдельные долгоживущие центры [353]. Все гидротермальные системы, имеющие значительные по размерам резервуары горячих вод и многочисленные группы термальных источников, пространственно связаны с двумя основными вулканическими поясами Японских островов — Западным и Восточным (зона Насу). Наиболее крупный Восточный пояс, пересекая о. Хоккайдо, центральную часть о. Хонсю и п-ов Изу, вмещает следующие гидротермальные системы и ассоциирующиеся с ними активные вулканы (даты извержений): Нигори-кава (о. Хоккайдо, влк. Комагатаке — 1942 г.), Атосанузури (влк. Атосанузури), Мацукава + Тамагава + Такиною (о. Хонсю, влк. Ивате — 1934 г., Акита-Комагатаке — 1970—1971 гг., Акита-Якеяма — 1951 г.), Акиномая (влк. Курикома, 1950 г.), Оникобе и Ояшу, Поджи (влк. Адзума — 1950 г. и Бандай — 1954 г.), Хаконэ (влк. Хаконэ — 1953 г.).

По данным каталога «Извержения вулканов мира» [61] 16% активных в эруптивной деятельности вулканов Японии характеризуются фумарольно-сульфатарными проявлениями и имеют в пределах постройки группы термальных источников. Наиболее явно взаимосвязь вулканического и гидротермального процессов проявляется в геотермальной активности влк. Хаконэ [158]. Пространственно-временное совмещение вулка-

ногеотермальной активности наблюдается последние несколько десятков лет на п-ове Идзу, где кроме влк. Хақонэ находятся 11 крупных четвертичных вулканов (Фудзияма, Югавара, Атами, Ито, Атагава и др.), 43 активных геотермальных поля и провинция береговых хлоридно-натриевых гидротерм Атагава.

В схеме зональности магматизма и металлогении островных дуг гидротермальные системы связаны с зонами известково-щелочного вулканизма. На примере Курило-Камчатской дуги видно, что все гидротермальные системы ассоциируют с активными вулканическими центрами Восточной вулканической подзоны, являющейся одновременно фронтальной частью поперечной петрогеохимической зональности [173, 174, 188], представленной вулканитами известковистого типа. В то же время в тыловых петрогеохимических зонах (Западная вулканическая подзона), характеризующихся вулканитами субщелочного типа [27, 28], развития гидротермальных систем не наблюдается. Одна из причин отсутствия современных гидротермальных систем — относительно более древний возраст тыловых рядов вулканов (плиоцен-нижнеплейстоценовый) по сравнению с позднечетвертичными — голоценовыми вулканами Восточной подзоны [62].

Зоны андийского типа, представляющие области активного движения магмы, контролируют многочисленные гидротермальные системы, ассоциирующие с молодыми верхнечетвертичными вулканическими центрами. Типичными проявлениями гидротермальной деятельности, связанными с зонами субдукции, можно считать гидротермальные системы, развитые в пределах Андийского вулканического пояса на границе Северо-Восточной Чили и Боливии: Эль-Татио, Аскотан, Пухульдиза, Чинчиллани, Юраси, Сурины. Здесь существует пологая зона Заварицкого — Беньофа, отвечающая поверхности надвигания континентальной Южно-Американской плиты на океаническую.

Условно к зонам андийского типа можно отнести одну из крупнейших в мире Новозеландскую неовулканическую провинцию современных гидротермальных систем. Гидротермы, расположенные здесь на Северном острове (зона Таупо) и в заливе Пленти, сосредоточены в 30 существенно водных гидротермальных системах: Вайракей, Бродлендс, Токаану, Каверау, Вайотапу, Оракейкорако и др. Геотермальная активность синхронна вулканической активизации в зоне Таупо [296, 359, 394].

Чаще всего, как и в случае островных дуг, гидротермальные системы в этой обстановке развиваются в пределах долгоживущих вулканических центров известково-щелочной серии и структурно связаны с плиоцен-четвертичными вулканотектоническими депрессиями типа грабена Эль-Татио [330].

Зоны монголо-охотского типа [68] выделяются как структуры с проявлением позднекайнозойского вулканизма в виде обширных ареалов в глубине континентов относительно континентальной окраины. Развитые здесь крупные разломы контролируют разномасштабные вулканотектонические структуры, долгоживущие центры известково-щелочного вулканизма и связанные с ними гидротермальные системы в таких типичных районах, как Провинция Бассейнов и Хребтов, плато Колорадо, Центральная Мексика и Калифорнийский полуостров. В пределах грабенов и вулканотектонических депрессий Провинции Бассейнов и Хребтов, а также Калифорнии, часть из которых структурно связана с региональным разломом Сан-Андреас, расположены крупнейшие «континентальные» гидротермальные системы: Национальный парк Йеллоустон — 940 км³ (объем нагретых пород), Лонг-Вэлли — 450, Косо Хот-спрингс — 336, Солтон Си — 108, Ист Меса — 56 км³ [371].

Ряд известных месторождений гидротерм приурочен к области зоны сочленения Индийской и Китайской плит, например, Каваг Камоджанг на о. Ява и термопроявления Пуга, Чумаганг и долина Парбати, составляющие геотермальную провинцию в Северо-Западных Гималаях [324, 327, 382]. Эти геотермальные провинции характеризуются одним из наиболее высоких значений геотермического градиента и теплового

потока. По данным Гупта [307], геотермический градиент в Пуга равен $32^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$, а тепловой поток достигает $840\text{ мВт}/\text{м}^2$ для площади активной области около 3 км^2 .

Независимо от типов геодинамических обстановок существуют общие закономерности формирования и условий размещения гидротермальных систем в вулканических поясах. Многочисленные исследования показали, что развитие структурообразующих процессов в пределах вулканических поясов приводит к формированию благоприятных для размещения и развития гидротермальных систем (гидрогеологических резервуаров) вулканотектонических структур [118, 204, 230]. В ходе этих процессов происходит образование положительных вулканокупольных структур, или горстов, и отрицательных депрессий, кальдер различной сложности и рифтовых долин, использующихся в качестве гидрогеологических структур: отрицательные контролируют термоартезианские существенно водные или пароводные гидросистемы, положительные — преимущественно паровые системы. В любом из этих случаев возможно развитие достаточно мощной гидротермальной системы при наличии активных долгоживущих вулканических центров.

ГЕОХРОНОЛОГИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Палеовулканические реконструкции, данные абсолютного возраста, тефрохронология и другие методы датировки вулканических явлений дают возможность детализировать последовательность и длительность событий при проявлении эндогенной активности долгоживущих вулканических центров. Последовательный анализ развития вулканических центров позволяет установить причинно-следственные взаимоотношения между собственно вулканическим процессом и гидротермальными системами [36—38].

Результаты датировок различными физическими и геологическими методами возраста гидротермально измененных пород, вторичных минералов и растительных остатков [158, 308, 354, 355, 392] свидетельствуют о длительности гидротермальной деятельности от 5 000 до 3 000 000 лет (рис. 1, табл. 1). Активным в развитии гидротермальных процессов был четвертичный период с мощными вспышками кислого вулканизма и завершаем

Таблица 1

Оценки возраста гидротермальных систем

Система	V, км ³	H · 10 ¹⁸ , Дж	Возраст, тыс. лет			Литературный источник
			K—Ar	C ¹⁴	Геологическая оценка	
Мацукава	—	—		5	5—10	[392]
Сьерро-Прието					10	[370]
Овикобе				14		[392, 412]
Узон	18	1,3			10—15	[25]
Эль-Татио	25,5	3,0			10—15	[330]
Паужетская	15	1,2			20—50	[62, 216]
Отаке				32,3		[392]
Тамагава				33		
Горячий пляж				38—39		[410]
Оракейгорако					150	[336]
Бродлендс	32	4,1			100—200	[257]
Каверау	16	1,6	200			[261, 338]
Паратунская	27	0,8			200—250	[124]
Больше-Банная	1,1	0,07			180—350	[124]
Вайракей	20	2,05	500			[304, 280]
Иеллоустон	940	133	577±30			[326]
Стимбот-Спрингс	16	1,9			1000—3000	[406]

Примечание. V — объем нагретых пород, H — теплосодержание (рассчитано из объема, средней температуры, объемной теплоемкости $(2,5 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{м}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$ с учетом температуры поверхности земли (15°C)).

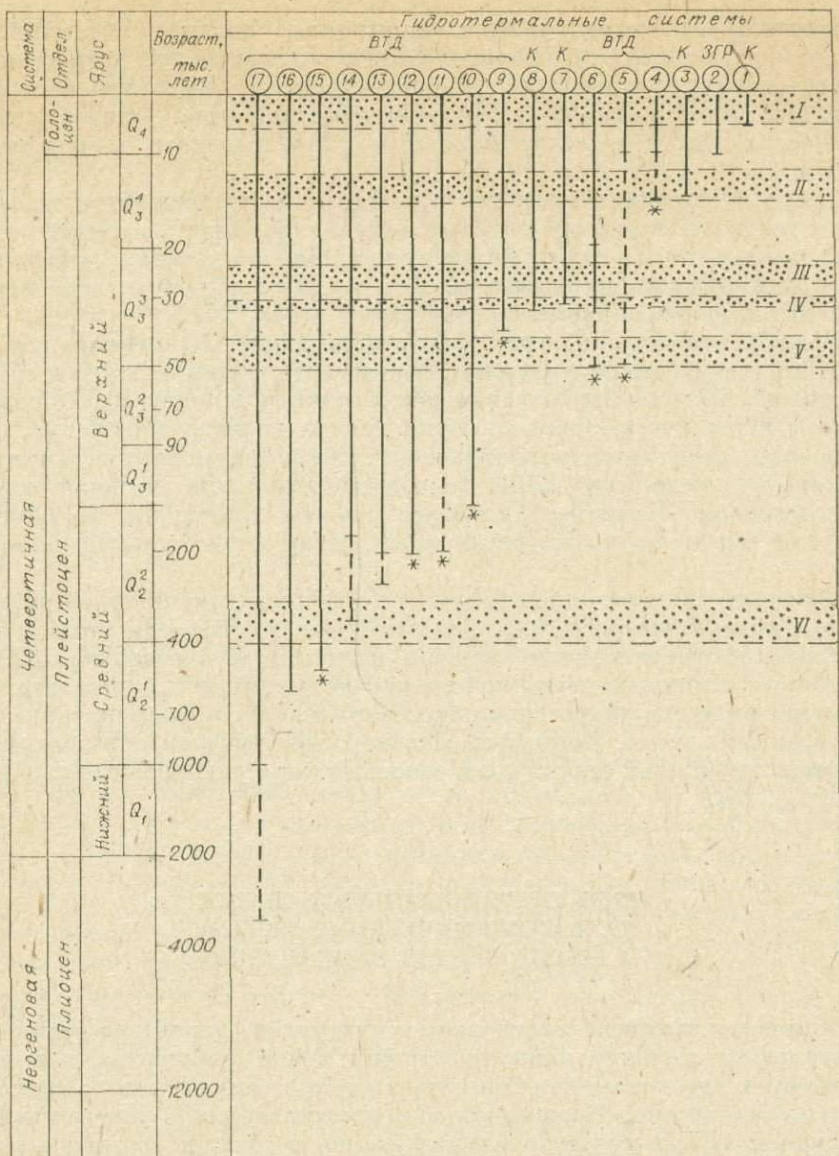


Рис. 1. Геологический возраст крупнейших гидротермальных систем мира [25, 62, 110, 124, 216, 257, 261, 280, 304, 826, 330].

1 — Мацукава (Япония), 2 — Сьерро-Прието (Мексика), 3 — Ошикобе (Япония), 4 — Узон (Камчатка), 5 — Эль-Татио (Чили), 6 — Паужетка (Камчатка), 7 — Отаке (Япония), 8 — Тамагава (Япония), 9 — Горячий пляж (о. Кунашир), 10 — Оракейкорао (Новая Зеландия), 11 — Бродленде (Новая Зеландия), 12 — Каверау (Новая Зеландия), 13 — Паратунка (Камчатка), 14 — Больше-Банная (Камчатка), 15 — Вайракей (Новая Зеландия), 16 — Йеллоустон (США), 17 — Стимбот-Спрингс (США).

BTД — вулканотектонические депрессии; К — кальдеры; ЗГР — зоны глубоких разломов; I—VI — периоды вулканической активности.

становления вулканотектонических депрессионных структур в пределах всего Тихоокеанского вулканического кольца [21, 36—38, 118, 229, 240—242]. Пространственно развитие депрессий сопряжено с долгоживущими центрами вулканизма. Процесс формирования самих депрессионных структур, по современным представлениям, осуществляется в несколько этапов при развитии тектонических усилий и вулканизма.

Начальный (докальдерный) этап связан с расколами фундамента, погружением его отдельных блоков и образованием лавовых плат с прослоями шлаков и туфов. Формируются крупные щитовые и существенно лавовые андезитобазальтовые вулканы. Кислые вулканические породы

представлены пемзовыми туфами, дацитовыми лавами, игнимбритами. Возраст фундамента крупнейших вулканотектонических депрессий колеблется от верхов миоцена (Паужетская депрессия на Камчатке и кальдеры Ата и Отаке в Японии [137]) до верхнего плиоцена — низов среднего плейстоцена (Карымско-Семячикская и Узон-Гейзерная депрессии на Камчатке).

Средний (главный кальдерообразующий) этап характеризуется заполнением депрессий вулканокластическими и вулканогенно-осадочными толщами, среди которых относительно гидротермальных систем выделяются породы-коллекторы термальных вод и породы-водоупоры, обладающие различными фильтрационными свойствами [214, 224].

Поздний этап (второй этап образования депрессий) знаменуется формированием верхнего структурного этажа; в его состав входят экструзивные купола, пемзово-широкластические потоки и агломераты. Образуются новые центры вулканизма и серии мелких кальдер обрушения.

Возраст отложений, заполняющих вулканотектонические депрессии до посткальдерного этапа [205], колеблется от нижнего до конца верхнего плейстоцена. Например, наиболее древние отложения Паужетской депрессии (средний структурный ярус) датируются верхами плиоцена [115].

Конечный (посткальдерный) этап отличается вулканической деятельностью с образованием кислых андезитовых экструзий, или «интрузий на вулканах», в течение конца верхнего плейстоцена — голоцена [37].

Наряду с проявлением магматизма конечный этап представляется как время развития гидротермальной деятельности и формирования гидротермальных систем. Последнее связано с завершением образования на этом этапе трещинной структуры и основных форм рельефа депрессионных зон [24, 128].

СВЯЗЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ С ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКИМИ ТИПАМИ И АССОЦИАЦИЯМИ ВУЛКАНИТОВ

Помимо вмещающих пород чисто структурного характера взаимосвязи выделяются петрогеохимические типы и серии вулканитов, в отношении которых предполагается генетически вещественная связь с гидротермальными системами. Первоначальные представления о генетических вещественных связях гидротермальных систем с кислым магматизмом [3, 4, 29] впоследствии были уточнены и конкретизированы в результате детальных петролого-геохимических исследований крупнейших долгоживущих вулканических центров.

Изучение истории развития вулканотектонических структур показало, что, вероятно, наибольшую роль в формировании гидротермальных систем с точки зрения энергии и вещества следует отнести тому типу магматизма, чьим аналогом является вулканизм посткальдерного этапа [36, 38, 194]. В последние годы группой вулканологов (наиболее последовательно М. М. Василевским [36, 38]) выдвигались представления о том, что посткальдерные экструзии являются «гомологами» более глубинных коровых интрузий. Они также близки по времени становления к периоду развития гидротермальных систем в вулканотектонических структурах. Посткальдерные вулканиты в целом характеризуются следующими особенностями.

1. Состав пород изменяется от андезитов до липаритов для островодужных систем и от базальтов до ультракислых липаритов (Косо Хотспринге [274]) — для активных континентальных окраин.

2. Объем кислых пород и соотношения «основные»/«кислые» следующие: Паужетский центр, влк. Дикий Гребень — 20 км³, андезитодациты/дациты = 1 : 2; вулканическая зона Таупо (Новая Зеландия) — 12 000 км³,

основные/кислые = 1 : 46 [266]; Косо Хот-спрингс (Калифорния) — 35 км³, плейстоценовые базальты/риолиты = 2 : 3 [274].

3. Все посткальдерные типы пород отличаются низкими величинами отношения Sr⁸⁷/Sr⁸⁶: Паужетский центр — 0,702—0,7055 [207, 210]; зона Таупо, базальты — 0,7043, кислые породы — 0,7052—0,706 [266]; Гамченский ряд вулканов (Камчатка), экструзии — потоки липаритов — 0,7055 (данные автора); влк. Ичинский (Камчатка), экструзии липаритов — 0,7055—0,7039 [данные автора, 188].

4. Значительные по объему кислых вулканитов вулканотектонические структуры характеризуются отрицательными аномалиями силы тяжести, центры которых расположены на глубинах 8—20 км (Узон, Паужетская долгоживущая структура, зона Таупо, Йеллоустон и Косо Хот-спрингс в Калифорнии [274]). Предполагается, что эти аномалии связаны с областями пониженной вязкости, обусловленной магмой или частично расплавленными породами [274].

5. Поверхностные проявления посткальдерного кислого вулканизма (гидротермальные системы Йеллоустон, зона Таупо, Паужетка, Косо Хот-спрингс и т. д.) по геофизическим данным [266, 275, 292] на глубинах до 12 км связаны с крупными очагами магмы, имеющими температуру от 700 до 900°C [266, 274, 275, 292].

Анализ современных геодинамических обстановок на примере островных дуг и активных окраин континентов указывает на закономерную приуроченность гидротермальных систем к фронтальной и центральной частям поперечной петрогеохимической зональности в пределах вулканических зон. Подобная закономерность отчетливо проявлена на территории Камчатки. Автором совместно с О. Н. Вольным, Э. И. Пополитовым, А. А. Важеевской и Н. В. Огородовым [27, 28, 62, 173, 174] на основе исследований геохимических особенностей вулканитов из разных подзон вулканических поясов по отношению к океаническому желобу получены данные о существовании поперечной петрогеохимической зональности, выражающейся в возрастании щелочнометаллической однотипных по кислотности пород с востока на запад, сопровождающейся одновременным повышением уровня содержания Rb, Li, Cs, Ba, Sr, F, Be, La, Ce, Ti.

Известные гидротермальные системы Камчатки, в том числе и крупнейшие из них Узон-Гейзерная и Паужетская, приурочены к фронтальной Восточной вулканической подзоне и пространственно связаны с породами известково-щелочной серии.

Обобщение большого количества силикатных анализов вулканитов островных дуг и активных окраин континентов, а также посткальдерных экструзий, представляющих собой породы, близкие по времени формирования к гидротермальным системам, выполнено на диаграмме АФМ (рис. 2). Из важнейших геотермальных провинций мира рассмотрены типичные гидротермальные системы: Йеллоустон, Стамбот-Спрингс, Косо Хот-

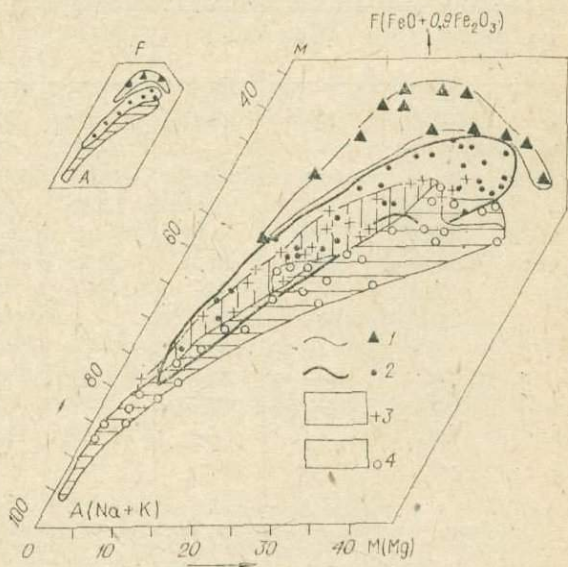


Рис. 2. Направления дифференциации вулканитов островных дуг и Новой Зеландии на диаграмме АФМ (900 силикатных анализов [56, 57, 66, 89, 188, 259, 266, 274, 290, 325, 387, 406]).

1 — толейтовая серия основных эффузивов (Япония, Курилы, Камчатка); 2 — известково-щелочная серия; 3 — щелочные и субщелочные вулканиты (Япония, Курилы, Камчатка); 4 — известково-щелочная серия посткальдерных вулканитов (Курило-Камчатский регион, Япония, Новая Зеландия, запад США — Провинция Бассейнов и Хребтов, Андийский регион).

спрингс (США), зона Таупо (Новая Зеландия), Паужетка и Узон (Камчатка), Эль-Татио (Чили), Хаконэ (Япония). Точки составов посткальдерных плейстоцен-голоценовых вулканитов, ассоциирующих с перечисленными гидротермальными системами, располагаются в поле известково-щелочной серий, заполняя его щелочно-магнезиальный сектор. Часть точек тяготеет к субщелочному тренду для пород кислого и среднего состава.

Петрохимическая индивидуализация выделенной группы эффузивно-экструзивных пород проявлена различно, в зависимости от их кремнекислотности и геодинамических обстановок. По соотношению К/Na сравнимые типы вулканитов мало отличаются от «средних» андезитов, дацитов и липаритов островных дуг и континентальных окраин [188, 325]. В то же время в степени концентрации редких элементов имеются устойчивые различия по отношению к «средним» типам пород известково-щелочной и субщелочной серий островных дуг и континентальных окраин (табл. 2).

Островодужные зоны. Дациты и андезиодациты обогащаются рубидием, никелем, иттрием и церием (влк. Дикий Гребень, Паужетская депрессия). Концентрации летучих компонентов — фтора и бора — уменьшаются, породы обедняются литофильными элементами, в частности стронцием и барием.

Нормальные и субщелочные липариты (вулканический центр Окатаина, зона Таупо, Новая Зеландия) обогащаются фтором (600—1000 г/т), цезием и рубидием, группой легких РЗЭ, хромом, кобальтом и никелем. Во всех рассматриваемых случаях кислые вулканиты значительно обеднены бором, барием и стронцием.

Активные континентальные окраины. Наиболее детальные геохимические данные известны для группы нормальных и субщелочных липаритов (гидротермальные системы Йеллоустон и Косо Хот-спрингс, США [266, 274, 275, 292]). Кислые породы существенно обогащаются фтором (концентрируется в биотите), рубидием и цезием (биотиты и санидин), легкими РЗЭ, цирконием, гафнием и торием (цирконы, ортит, чевкинит и апатит) (см. табл. 2). Липариты обеднены барием, стронцием и элементами группы железа. Величина К/Rb отношения изменяется от 400 в известково-щелочных до 150 в субщелочных сериях липаритов.

Таким образом, плейстоцен-голоценовый посткальдерный вулканизм, пространственно связанный с современными гидротермальными системами

Таблица 2

Среднее содержание редких элементов в четвертичных эффузивах известково-щелочной серии, г/т

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
Rb	41(3)	28(5)	40(15)	79(39)	109(22)	107	150	243
Cs	1,7—5,2	—	—	1,1	3,3	4,7	3,3	6
F	267(17)	340(3)	588(14)	290	600—990	—	1600—650	1270
Ni	17—42	7,5(4)	11(6)	13(39)	1(22)	Не обн.	2	Не обн.
Co	17(5)	5,5(4)	6(6)	4,6	Не обн.	»	—	0,1
Cr	—	6,5(2)	12(5)	39(39)	5(22)	1	—	—
La	16(5)	—	21	16	26	25	—	18
Ce	36(5)	—	44	—	—	—	200	37
Nd	18(5)	—	26	—	—	—	—	22
Y	11(5)	—	35	31	25	22	40	58
Yb	2(5)	—	7,5	—	—	—	4,5	5,5
Zr	80(2)	—	—	126(39)	140(22)	125	290	92
Th	—	—	—	—	—	—	25	28,8

Примечание. 1 — дацит, влк. Дикий Гребень; 2 — дацит, Узон; 3 — липарит, там же; 4 — дацит, зона Таупо; 5 — липарит, там же; 6 — липарит, центр Окатаина; 7 — липарит, лава Крик-туф, Йеллоустон; 8 — липарит, Косо Хот Крик. В скобках указано количество образцов.

ми, представлен в основном (на 60—90%) породами кислого ряда и известково-щелочной серии повышенной магнeзиальности, характеризующимися низкими изотопными отношениями Sr^{87}/Sr^{86} , высокими концентрациями фтора (липариты, дациты), рубидия, цезия, легких РЗЭ, реже циркония, гафния и тория.

Глава II

ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Исходная информация. Методы обработки

Изучение возможностей установления геохимических типов современных гидротерм предпринято в целях выяснения взаимоотношений внутри этой многообразной по химическому составу группы природных вод. Под геохимическим типом современных «вулканогенных»* гидротерм понимается геохимически однородная группа вод, характеризующихся общностью способа и физико-геологических условий формирования, важнейшими из которых следует признать гидрогеотермическую обстановку, вещественный состав и физико-механические свойства вмещающих пород.

Материалами для обобщения и выделения геохимических типов (геохимически однородных групп) гидротерм послужили данные автора, а также многочисленные литературные сводки химических составов термальных вод и их газовой фазы по отдельным месторождениям и регионам, в частности по Курило-Камчатскому региону, Японии, Новой Зеландии, Исландии, активной окраине запада США. Наиболее многочисленные материалы, касающиеся геохимии вод, представлены для Камчатки — 50 гидротермальных систем и групп источников, Курильских островов — 50 индивидуальных анализов вод, характеризующих около 30 крупнейших гидротермальных проявлений. Во всей совокупности данных выделяются результаты анализов гидротерм из разведочных и эксплуатационных геотермальных скважин, представляющих конкретные гидротермальные системы мира. Они имеют первостепенное значение как информация о химическом составе вод, находящихся в глубинных условиях (чаще всего свыше 1 км) под влиянием высоких температур и давлений и в отсутствие активного обмена с компонентами атмосферы.

В систему обработки данных вошли все известные в настоящее время гидротермальные системы мира, приуроченные к областям четвертичного вулканизма и отдельным долгоживущим вулканическим центрам (табл. 3). В число литературных первоисточников вошли следующие: по Камчатке и Курильским островам [18, 64, 69, 92, 95, 110, 143, 147, 179, 182, 214, 217, 224, 225], по Новой Зеландии [299, 303, 341—344, 410], по США, Аляске и Мексике [271, 333, 352, 384, 405], по Японии [354, 357, 405], Исландии [247, 405], Италии и Тайваню [405].

Способ выделения геохимических типов (геохимически однородных групп) гидротерм основан на принципе группировки объектов на ЭВМ методом кластер-анализа: группируется или классифицируется произвольное множество геологических объектов N в n -мерном пространстве, образованном n -переменными,

* В соответствии с данным выше авторским определением гидротермальных систем. Названия химических составов вод начинаются с преобладающего компонента, например, хлоридно-сульфатный: $Cl > SO_4$.

Гидротермальные системы и группы термальных источников, использованных в кластер-анализе

Регион	Гидротермальные системы и группы источников
Камчатка	Узон-Гейзерная, Паужетская, Больше-Банная, Паратунская
Курильские острова	Горячий пляж (о. Кунашир)
Япония	Мацукава, Отаке, Ноборибецу, Оппкобе, Сенамп, Тамагава, Арима, Кусацу-Шираэ, Якеяма, Юмон-Ю, Атагава, Минэ, Юмато
Новая Зеландия	Бродлендс, Вайракей, Вайотапу, Ротокава, Токаану, Каверау
США и Мексика	Стимбот-Спрингс, Йеллоустонский парк, Большие Гейзеры, Сьерро-Прието, Лонг-Вэлли
Сальвадор	Гидротермальная система влк. Ахуачапан
Исландия	Рейкьянес, Рейкьявик
Чили	Эль-Татио

Задача группировки — оценка расстояния (как меры близости) или какой-либо другой меры связи между всеми комбинациями пар объектов. Каждый кластер (группа) характеризует центр тяжести определенной группы точек, наиболее близких друг к другу в пространстве. Выделяются однородные группы, внутри которых свойства объектов ближе, чем между объектами из соседних групп. Определение пространственных координат таких групп лежит в основе построения иерархической диаграммы с непересекающимися связями.

В начале анализа осуществляется группировка переменных (*R*-анализ) и формируется корреляционная матрица. После группировки создается таблица последовательности переменных (признаков) в порядке уменьшения их парной корреляционной связи.

Алгоритм используемого кластер-анализа для ЭВМ БЭСМ-6 на языке ФОРТРАН создан В. А. Гусевым [60].

Группируемое множество объектов было задано в виде матрицы, где столбцы представлены серий признаков (переменных) — концентраций компонентов вод (в экв. %) и их атомных отношений, а строки — количеством объектов, в которых фиксируются указанные признаки.

Результат группировки выдается в виде дендрограммы (иерархической последовательности) расположения объектов и их групп по степени сходства (см. рис. 4, 5).

Нами использовался следующий ряд признаков для каждого из указанных объектов: Cl^- , SO_4^{-2} и HCO_3^- в экв. %, K^+ и Na^+ в мг/л, Mg^{+2} в экв. % и атомные отношения Na/K , $\text{Na} + \text{K/Ca} + \text{Mg}$, Cl/SO_4 , SO_4/HCO_3 , Na/Cl . По нашим представлениям, эти одиннадцать признаков являются необходимыми и достаточными для идентификации групп. Во всех случаях использовались дополнительные характеристики вод: содержания редких щелочей и бора. Перед группировкой исследуются величины уровня парных связей (*R*-анализ) компонентов вод и их отношений в объеме всей совокупности данных.

После кластер-анализа дается статистическая характеристика каждой группе как выборке (чаще всего малой выборке). Производятся расчеты дисперсий, несмещенных оценок средних значений и остальных параметров логнормального и нормального распределений с оценкой доверительных интервалов.

Окончательное установление конкретных признаков и степени вещественного различия групп осуществляется на основе статистических характеристик и геохимических полей на диаграммах состава.

Исследование химического состава термальных вод из коллекций автора выполнялось в лабораториях института геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР непосредственно из жидкой фазы и реже из сухих остатков стандартными методами химического и спектрального количественного анализа [239].

NH_4^+ — колориметрия с реактивом Несслера, с удалением мешающих сульфидов уксусно-кислым цинком; чувствительность метода 0,02 мг/л.

Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ — атомно-абсорбционный анализ или фотометрия пламени с применением ДФС-13; чувствительность метода для Na и K — 0,02 мг/л, а для Li, Rb и Cs — 0,004 мг/л [167].

Ca^{+2} — трилонометрический метод с устранением мешающих компонентов путем добавления 0,5—1 мл 25%-ного раствора триэтанолamina; чувствительность метода 0,4—0,6 мг/л.

Sr^{+2} — атомно-абсорбционная спектрометрия с устранением мешающих компонентов (Fe^{+3} , SO_4^{-2} , Al^{+3}) лантаном; чувствительность метода 0,1 мкг/мл.

Cl^- — меркурометрический метод с устранением мешающих сульфатов, цианидов и Fe^{+3} путем добавления H_2O .

SO_4^{-2} — весовой метод с BaSO_4 .

F^- — цирконализариновый метод с чувствительностью 0,2 мг/л.

H_4SiO_4 — колориметрический метод с молибденовым желтым илц-синим с чувствительностью 0,1 мг/л по Si.

Zn, Cu — атомно-абсорбционная спектрометрия; чувствительность метода 0,002 мг/л.

Au, Ag — атомно-абсорбционная спектрометрия [171] с предварительной экстракцией (золото) нефтяными сульфидами в толуоле. Предел обнаружения $2 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл.

Гидротермы Камчатки

Общий вид полученной группировки химических составов 50 представителей групп источников показан на рис. 3—4 и в табл. 4. Выделено четыре основных группы с различным уровнем связей как внутри группы, так и между объектами в группе. Они расположены по степени ослабления связи от I к IV группе (см. табл. 4). Наиболее тесные связи, отображающие важнейшие типы составов современных гидротерм Камчатки, отмечаются в I—III группах.

Предварительный анализ (R-анализ) устойчивых парных корреляционных связей исследуемых компонентов и их атомных отношений (K^+ , Na^+ , Li^+ , B, мг/л; Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- , Mg^{+2} , экв.%; Na/Cl , Cl/SO_4 , $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$) показал, что все они делятся на две ассоциации, характеризующиеся отрицательной связью с уровнем 0,59 (см. рис. 3). Подобное

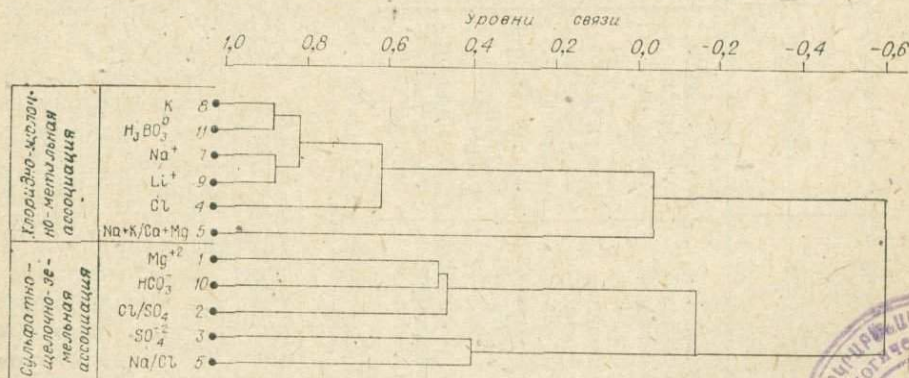


Рис. 3. Уровни корреляционных связей (R-анализ) между компонентами гидротерм Камчатки [69, 147, 162, 182, 214, 217, 224, 225].

Статистическая характеристика группировки гидротерм Камчатки

Группа гидротерм	Типы вод	Источники	мг/л					экв. %					Cl/SO ₄ ат. отн.	(Na+K)/ (Cl+Mg)	Na/Cl
			Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	B	Mg ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	SO ₄	HCO ₃			
I	Сульфатные, сульфатно-хлоридные, Na—Cl	Больше-Байные, Озерновские, Эссовские	190(168)*	6,4(4,8)	0,3(0,2)	6,5(4,9)	3,0(2,0)	20,1(17,6)	72,5(72)	7,2(2,6)	0,3(0,2)	5(3,1)	3,4(3)		
II	Хлоридно-сульфатные, Na, Na—Cl	Малкинские, Жировые, Апельские	377(306)	18,8(12,5)	0,75(0,4)	40,2(6,3)	3,3(2,3)	35,7(27,4)	36(34)	29,8(19,4)	1,0(0,7)	14,5(9,2)	3,7(3)		
III	Хлоридные, Na, Na—Cl	Долина гейзеров, Паужетские, Узонские	829(728)	75(57)	2,83(2,2)	35,5(24,5)	4,4(2,2)	65,1(62)	18,4(13,5)	16,1(10,6)	6,9(4,7)	11,5(7,6)	1,1(1,8)		
IV	Гидрокарбонатно-хлоридные, Са—Na	Влк. Карымского, влк. Академии наук	51—313	26—40	0,5	2,3—9,3	1—49	27—72	10—40	18—36	0,7—7,2	0,4—96	0,6—4,6		

Примечание. Звездочкой отмечено среднее арифметическое, в скобках — среднее геометрическое. Таблица составлена с учетом различных данных [11, 103, 105, 208, 226, данные автора].

строение дендрограммы R-анализа свидетельствует о существовании конкурирующих взаимоотношений между этими ассоциациями в составе гидротермальных растворов. Выделяемые группы гидротерм отвечают этим двум составам вод: хлоридно-щелочно-металлической и сульфатно-щелочно-магнезиальной ассоциациям.

Группа I представлена в основном низкотемпературными преимущественно сульфатными и сульфатно-хлоридными натрий-кальциевыми гидротермами с низким отношением Cl/SO₄ и неэквивалентным отношением Na/Cl. Основные признаки принадлежности вод к I группе: сульфатный состав, низкие содержания бикарбонат-иона, низкие средние величины отношения Cl/SO₄ и его наибольший размах (см. рис. 4), гидротермам этого типа свойственна наименьшая средняя хлоридность (70 мг/л). Большие концентрации сульфат-иона существуют вплоть до высоких температур, например, в скважинах Больше-Байного месторождения содержания SO₄⁻² от 248 до 600 мг/л сохраняются до 171°C.

Гидротермы I группы характеризуются наиболее низкими содержаниями редких галогенидов (брома и йода), редких щелочей (лития, рубидия и цезия), бора, мышьяка и сурьмы, а также низкими средними величинами концентраций (табл. 5). В то же время отмечаются повышенные количества фтора,

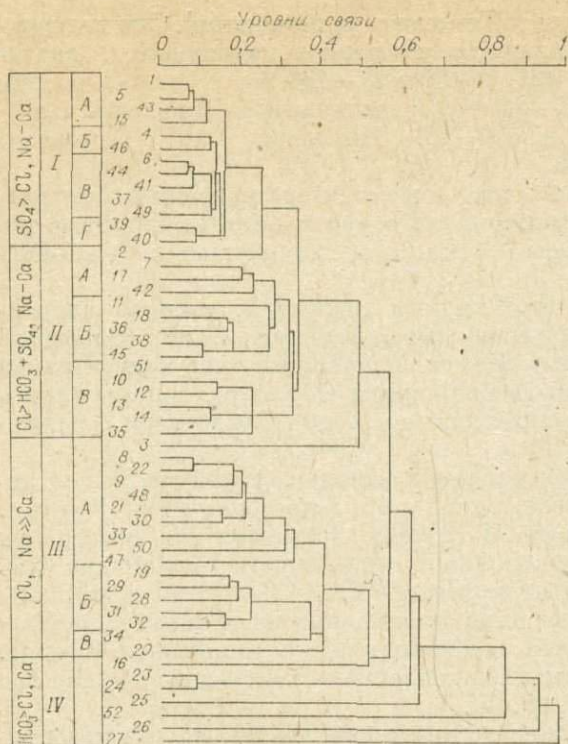


Рис. 4. Вид дендрограммы кластер-группировки химических составов гидротерм Камчатки [69, 147, 162, 182, 214, 217, 224, 225].

1 — Дранкинские, 2 — Паланские, 3 — Коркаваяские, 4 — Ивашкинские, 5 — Русаковские, 6 — Куньманьчюкские, 7 — Двухъярочные, 8 — Бол. Киреунские, 9 — Мал. Киреунские, 10 — Крерукские, 11 — Апапельские, 12 — Нижнеапапельские, 13 — Опалинские, 14 — Оквинские, 15 — Эсовские, 16 — Мыс Африка, 17 — Нижнечажминские, 18 — Тюшевские, 19 — Верхнечажминские, 20 — Сторожевские, 21 — Узонские, 22 — Долина гейзеров, 23 — Нижнесемичинские, 24 — влк. Карымского, 25 — влк. Академии наук, 26 — Нижнедзевурские, 27 — Краеведческие, 28 — Таловые, 29 — Шайбыне, 30 — р. Горчей, 31 — р. Желтой, 32 — Палачевский, 33 — Кежуйские, 34 — Пушинские, 35 — Тимоновские, 36 — Малнинские, 37 — Начикинские, 38 — Апахинские, 39 — Больше-Банные, 40 — Карымчинские, 41 — Карымшинские, 42 — Верхнепаратунские, 43 — Среднепаратунские, 44 — Нижнепаратунские, 45 — Жировые, 46 — Опальские, 47 — Саванские, 48 — Голыгинские, 49 — Озерновские, 50 — Паужетские, 51 — Сивучинские, 52 — Иультинские.

особенно по сравнению с III группой. Воды этой группы мало отличаются от вод других групп по содержанию меди и цинка (см. табл. 5). Среди объектов I группы вещественное родство рассматриваемых гидротерм подчеркивается высоким уровнем связи во всей группировке.

Группа II объединяет 15 объектов, представлена хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатными натрий-кальциевыми гидротермами. Они четко обособлены от I группы и имеют более сложный состав анионов. Приблизительно равные количества сульфат- и гидрокарбонат-ионов подчеркивают переходный тип от I к III группе.

Отличительные признаки II группы гидротерм: отношение Cl/SO_4 , близкое к 1, и повышенное количество гидрокарбоната; высокий уровень относительной щелочнометальности $Na + K/Ca + Mg$; низкая хлоридность гидротерм при среднем содержании Cl^- 170 мг/л (35—575 мг/л).

По содержанию редких элементов II группа является промежуточным звеном между I и III группами (см. табл. 5). Объекты четко разделены на три подгруппы:

хлоридно-сульфатные (Двухъярочные, Нижнечажминские и Верхнепаратунские источники); хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-хлоридные (Апапельские, Тюшевские, Малнинские, Апахинские и Жировые источники); сульфатно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные (Сивучинские, Крерукские,

Таблица 5
Диапазоны содержаний редких элементов в различных группах гидротерм Камчатки, мг/л

Элемент	Группы гидротерм		
	I	II	III
F	0,6—10	0,8—6	0,2—1,5
Br	0,2—1,3	1,3—2,7	1,3—7,8
I	Мало данных	Мало данных	0,4—1,8
As	0,04—2	0,02—10	0,03—2,5
Sb	0,005—0,013	0,05—0,84	0,006—0,7
Sr	0,12—2,4	0,06—2,5	0,08—6,3
Cu	0,0005—0,3	0,014—0,63	0,002—0,18
Zn	0,005—0,4	0,023—0,35	0,015—0,09
Ag	0,005—0,009	0,004—0,038	0,0001—0,25

Примечание. В таблице приведены максимальные величины концентраций [42, 92, 147, 208, 224, 225, данные автора].

Нижнеапалельские, Опалинские и Тимоновские источники). Эти подгруппы различаются рядом геохимических признаков группировки, диапазоном содержания Ca^{+2} : 21—121, 2—11 и 31—138 мг/л соответственно; хлора: 34—575, 76—164 и 147—443 мг/л; величинами отношений $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$: 2—8,5, 13—47 и 3,1—16. Отношение Na/Cl возрастает от первой подгруппы к третьей.

Группа III объединяет 18 объектов, представлена хлоридными натриевыми натрий-кальциевыми гидротермами, в числе которых крупные существенно водные гидротермальные системы Паужетская и Узон-Гейзерная.

Отличительные признаки этой группы гидротерм: высокая хлоридность вод (от 450 до 2020 мг/л); наибольшая величина Cl/SO_4 отношений (до 28,2); близкие к 1 величины отношений Na/Cl ; высокие концентрации CO_2 и H_2S в составе свободной газовой среды гидротерм; повышенные и максимальные (до 93 мг/л) в рассматриваемых типах гидротерм содержания бора.

Содержания лития, рубидия и цезия в составе вод этой группы на порядок превышают количества этих металлов в гидротермах I и II групп.

Редкоэлементный состав вод III группы характерен для перегретых хлоридно-натриевых гидротерм областей современного вулканизма (см. табл. 5; табл. 6). Здесь концентрируются бром (1,3—7,8 мг/л), мышьяк (0,03—25 мг/л) и сурьма. Содержания фтора понижены относительно гидротерм I и II групп. Наблюдается тенденция к концентрированию серебра. Не отмечается преимущественного накопления в какой-либо группе вод цинка, свинца и меди (см. табл. 5).

Среди объектов III группы четко выражено деление на три подгруппы: а — Большие и Малые Киреунские, Гольгинские, Кехкуйские и Саванские источники, Паужетская и Узон-Гейзерная гидротермальные системы; б — Верхнещанинские, Шайбные, Таловые, р. Желтой и Налачевские источники; в — Пуцинские и Сторожевские источники.

Подгруппы различаются содержанием Ca, Mg, B и Cl. Подгруппа а представлена в основном перегретыми хлоридно-натриевыми (452—1580 мг/л Cl) гидротермами с пониженными содержаниями магния. Наиболее низкие количества магния характерны для высокотемпературных гидротерм Паужетки, Узон-Гейзерной системы (3—25 мг/л), Киреунских источников (1—4,6 мг/л). Содержания бора — 10—38 мг/л.

Подгруппа б объединяет более высокохлоридные воды (1507—2020 мг/л) с повышенным количеством кальция (77—651 мг/л) и особенно магния (41—76 мг/л). Величина отношения $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$ достигает 4,52 (Налачевские источники). Магnezиальные высокохлоридные воды этой подгруппы обогащены бором (50—93 мг/л).

Гидротермы подгруппы в аналогичны второй подгруппе, но обогаще-

Таблица 6
Содержания рудообразующих металлов в Паужетских гидротермах, мг/л

№ пробы	Характеристика проб, место отбора	Pb	Mo	Cu	Ge	Mn	As	Au	Ag
7103	Хлоридно-натриевая вода из слива скв. К-15; объем пробы 4 л, вес осадка 7098 мкг	32	1,45	13	8	60	80	0,06	4,7
7106	Хлоридно-натриевая вода из слива скв. К-16; объем пробы 6,085 л, вес осадка 7049 мкг	11	0,66	0,7	0,3	20	40	0,11	1,6
7104	Хлоридно-сульфатно-натриевая вода источника «Гейзер-2» в зоне разгрузки; объем пробы 4,025 л, вес осадка 5046 мкг	25	0,59	12	5	25	70	0,011	1,5

Примечание. Для Au, Ag использован метод атомной абсорбции, для остальных элементов — спектрального количественного анализа. Аналитики А. А. Хлебникова, Е. С. Костюкова, А. Д. Глазунова, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР.

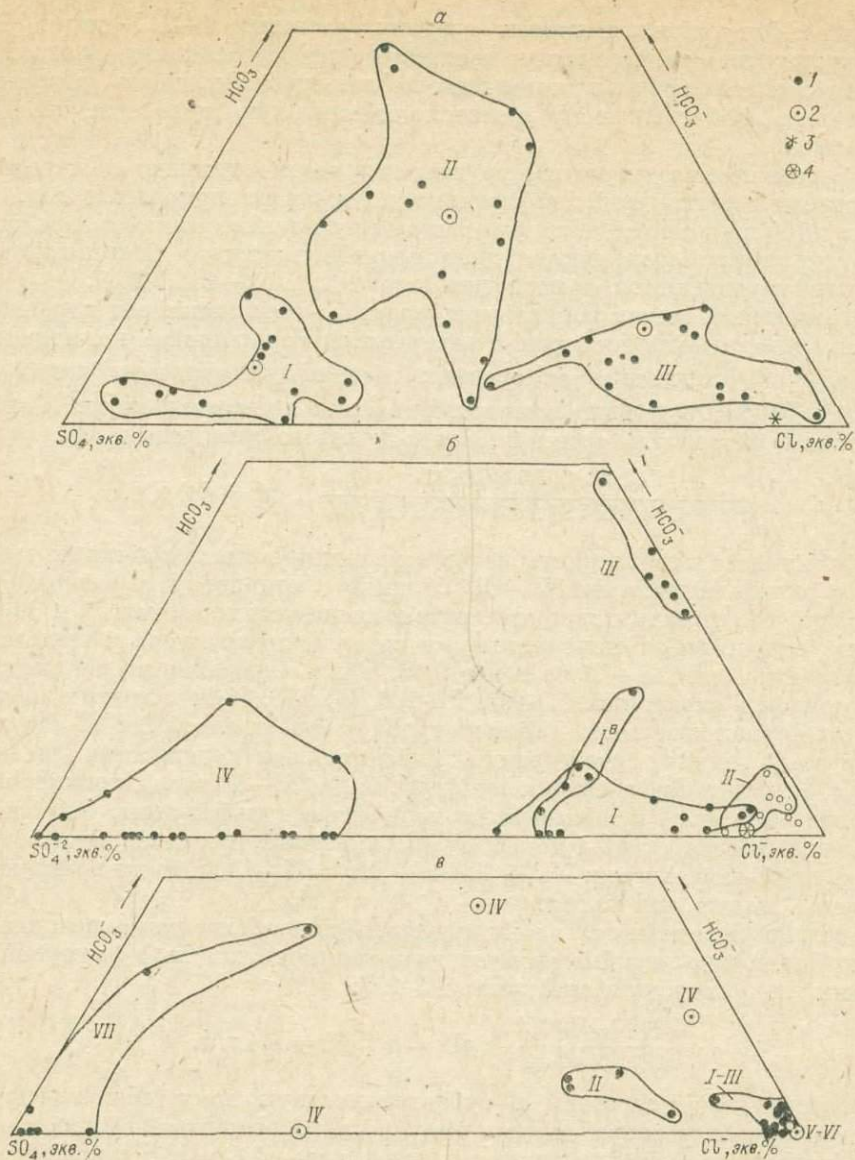


Рис. 5. Тройные диаграммы составов гидротерм Камчатки (а), Курильских островов (б) и крупнейшей гидротерм мира по данным глубоких скважин (в).

1 — точки отдельных анализов; 2 — средневзвешенные составы вод; 3 — Охотское море; 4 — Японское море. Цифры на рисунке — кластеры групп.

ны сульфат- и бикарбонат-ионам: Mg — 66—70, Ca — 80—145 и В — 31—49,6 мг/л.

Группа IV малочисленна и наименее связана с первыми тремя группами; устойчивая связь объектов обнаруживается только между Нижне-Семьячинскими и Карымскими источниками. Гидротермы источников влк. Академии наук (см. табл. 4) не выделяются в качестве самостоятельной группы вод, а представлены в целях полноты информации.

Выделенные группы гидротерм Камчатки методом кластер-анализа индивидуализированы в виде геохимических полей на треугольниках состава. Например, на треугольной диаграмме анионного состава гидротерм (рис. 5) поля всех трех типов вод разобщены, между полями имеют место разрывы. Аналогичная картина демонстрируется на диаграмме тренда относительной щелочнометальности Na + K/Ca + Mg. В пределах поля тренда вырисовываются три не имеющие общих границ области, примы-

кающие к фигуративным точкам средних составов I—III типов вод. Характер тренда подчеркивает геохимические особенности катионного состава каждой группы: повышенную щелочность гидротерм III группы (особенно для Mg) и относительно низкую щелочность II группы.

Геохимически однородные группы гидротерм отражают общие закономерности естественной дифференциации составов природных вод. Похожая дифференциация обнаруживается при анализе составов вод крупных гидротермальных систем, например Паужетского месторождения, детально изучавшегося в последние годы [2, 162—164, 214].

Химический состав Паужетских пластово-трещинных вод характеризуется значительной дисперсией содержаний большинства компонентов. Наибольшие отклонения от средних содержаний отмечены для NH_4^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} , распределение которых близко к логнормальному. Данные позволяют рассчитать средний состав пластово-трещинных вод:

$$\frac{\text{Cl } 92 \text{ SO}_4 4,7 \text{ HCO}_3 3,3}{\text{Na } 88 \text{ Ca } 6,1 \text{ K } 4,1 \text{ Li } 1,2 \text{ (MgSrNH}_4) 0,6}, \quad M = 4,0 \text{ г/л.}$$

Эта формула состава характеризует «смешанный» тип глубинных гидротерм с эквивалентностью Na—Cl, близкой к стандарту и равной 0,96. Очевидно, что типичными представителями паужетского типа вод можно считать гидротермы с максимальными содержаниями хлора и щелочей и эквивалентностью Na—Cl не менее 0,93. Такие «предельные» составы вод обнаружены в скважинах РЭ-103, РЭ-106, РЭ-113, К-20 и других, вскрывающих термальные воды с температурой, превышающей 200°C. Их компонентному составу свойственны максимальные содержания щелочей (K, Na, Li, Rb и Cs), хлора (более 2 г/л), бора (20—50 мг/л), кремнекислоты (более 500 мг/л) и повышенные количества сульфат-иона. Отношения Na/K колеблются от 14,5 до 18, сумма щелочных металлов преобладает над щелочно-земельными: $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg} = 7—17$, в то же время кальция чаще больше, чем калия.

Имеющиеся данные позволяют выделить основной хлоридно-щелочно-металльный тип вод литий-борной специализации с типичной формулой воды, как, например, для скважины РЭ-103:

$$\frac{\text{Cl } 96 \text{ SO}_4 3 \text{ HCO}_3 1}{\text{Na } 89 \text{ K } 6 \text{ Ca } 4 \text{ Li } 1}, \quad \text{pH} = 8, \quad M = 4,4 \text{ г/л.}$$

Поступление гидротерм в субповерхностную зону сопровождается интенсивным отделением парогазовой среды, обогащенной углекислотой и сероводородом. Автором измерены количества CO_2 и H_2S в конденсатах паровой фазы в сепараторах разведочных скважин РЭ-1, РЭ-2, РЭ-3, К-15, К-16, К-14, К-18 и многочисленных паровых струях термопроявлений Камбального хребта, а также в водах различного типа источников.

Конденсаты глубинного, накапливающиеся в субповерхностной зоне пара, обогащенного CO_2 -и H_2S , дают начало второму типу гидротермальных растворов, представленному существенно сульфатными, сульфатно-хлоридными и сульфатно-гидрокарбонатными кальций-аммониевыми водами. Выделяются два подтипа таких гидротерм: сульфатно-хлоридные кальциевые и аммониевые $\left(\frac{\text{SO}_4 91,7 \text{ Cl } 8,3}{\text{NH}_4 69 \text{ (Ca } 70) \text{ Na } 28}, \quad \text{pH} = 5, \quad M = 0,2—0,5 \text{ г/л} \right)$ и малораспространенные гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые $\left(\frac{\text{HCO}_3 63,8 \text{ SO}_4 26,9 \text{ Cl } 9,3}{\text{Ca } 90 \text{ Na } 6 \text{ (K, Mg) } 4}, \quad \text{pH} = 3—7, \quad M = 0,2—0,5 \text{ г/л} \right)$.

Постоянная доля хлор-иона (8—9 экв. %) указывает на глубинный источник питания конденсатов. Из катионов наибольшую роль играет ион NH_4^+ , накапливающийся в конденсатах высокотемпературных паровых струй. Отделение больших количеств сероводорода вместе с водным паром и последующее его окисление в зоне конденсации обуславливает высокую сульфатность конденсатов.

Гидротермы Курильских островов

Общий вид полученной группировки химических составов гидротерм Курильских островов на основе 50 анализов составов вод представлен на рис. 6 и в табл. 7. Выделенные 4 группы расположены в порядке степени ослабления связи между группами и внутри них (см. табл. 7).

Парные связи здесь обнаруживают те же две ассоциации компонентов вод и их отношений. Но в хлоридной ассоциации появляется HCO_3^- , а в сульфатно-щелочно-земельной — Al.

Группа I представлена 16 объектами Курильских гидротерм хлоридного или хлоридно-сульфатного натрий-кальциевого состава. Отличительные особенности группы: высокая хлоридность (до 2300 мг/л Cl), низкие величины отношений $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$ и Na/Cl . Отчетливо выделяются три малочисленные подгруппы: А — источники Докторские (о. Кунашир); Б — источники Закатные, Обвальные, Башмачные (о. Шишакотан) —

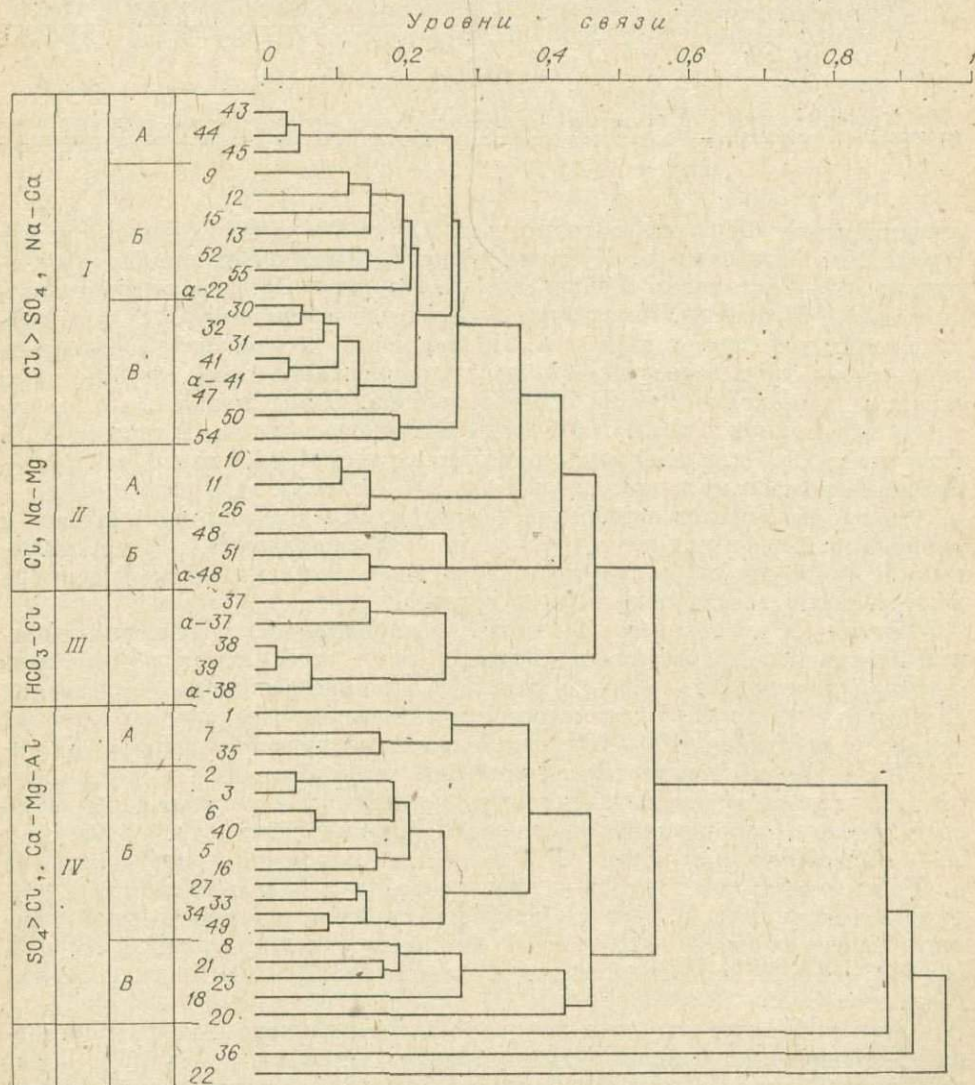


Рис. 6. Вид дендрограммы кластер-группировки химических составов гидротерм Курильских островов.

1—3—Верхнеурьевские, 5, 6 — влк. Татаринова, 7 — влк. Каринского, 8, 9 — Башмачные, 10 — Водопадные, 11 — Дробные, 12 — Закатные, 13 — Обвальные, 15—20 — влк. Синарка, 21 — о. Экарм, 22 — о. Ушишир, 22а — кальдера влк. Заварицкого, 23 — влк. Берга, 26, 27 — мыс Ключевой, 30—32 — Рейдовские, 33, 34 — влк. Баранского, 35 — Рудничные, 36, 37а — Горячий ключ, 38а, 39, 41а — Дачные, 40 — влк. Берутарубе, 41 — Добрый ключ, 43—45 — Докторские, 47 — Столбовские, 48, 48а — Третьяковские, 49 — Алехинские, 50, 51 — Южно-Алехинские, 52—55 — влк. Головинна.

Характеристика группировки гидротерм Курильских островов

Группа гидротерм	Типы вод	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	$\frac{Na+K}{Ca+Mg}$
		мг/л		экв. %			ат. отн.
I	Хлоридные, хлоридно-сульфатные, Na, Na—Ca	890	61(39)	6,5(4,2)	74(73)	21,5(18)*	3(2,5)
		362—2293	2—192	0,2—13	64—94	3—34	0,8—10
II	Хлоридные, Na, Na—Mg	776—4976	36—150	0,17—18	88—94	2—11,5	5,3—19
III	Хлоридно-гидрокарбонатные, Na—Mg—Ca	495—1510	30—57	7,5—14,8	42—62	1,3—3,6	2,7—9,3
IV	Сульфатные, сульфатно-хлоридные, Ca—Mg—Al	438(63)	53(10)	17(12)	21(16)	73(72)	0,6(0,4)
		12—351	0—267	1,9—40	1,2—38	34—97	0,01—1,5

Примечание. В числителе — среднее арифметическое, в скобках — среднее геометрическое, в знаменателе — разброс содержаний; звездочкой отмечено эквивалентное отношение.

представители «береговых» гидротерм, Южно-Алехинские, фумарольные термы влк. Головина (о. Кунашир) и кальдеры влк. Заварицкого (о. Си-мушир); В — источники Рейдовские (о. Итуруп), Добрый ключ и Столбовские (о. Кунашир). Подгруппы отличаются величинами Cl/SO₄ и относительной щелочнометальностью. Подгруппа Б, содержащая «береговые» гидротермы, характеризуется высокой концентрацией хлора (до 2300 мг/л) повышенными количествами бикарбонат-иона. Соотношения Na/K некоторых источников (Обвальные) и воды Охотского моря аналогичны (48,0). Отношение Cl/V для этой группы гидротерм значительно выше, чем в аналогичных по составу гидротермах Камчатки (см. табл. 7), и достигает 160—400 в воде источников прибрежной зоны о. Шиашкотан, приближаясь к «морскому». Эти и ряд других признаков (минерализация, pH, соотношение Ca и Mg) свидетельствуют о значительном влиянии морской воды на вещественный состав гидротерм I группы.

Группа II представлена существенно хлоридными, натриевыми и натрий-магниевыми гидротермами. Отличительные особенности группы: наибольшая хлоридность (88—95 экв. %); высокие величины отношения Cl/SO₄; отношения Cl/V характерны для гидротерм, обогащенных морской водой, и достигают 130—150; наибольшая щелочнометальность (Na + K/Ca + Mg достигает 15); гидротермы, представленные в группе, относятся к разновидности «береговых» источников и расположены непосредственно в прибрежной зоне моря. Четко выделяются две подгруппы: А — «береговые» источники о. Шиашкотан (Водопадные и Дробные) и о. Уруп (мыс Ключевой); Б — Третьяковские и Южно-Алехинские «береговые» источники (о. Кунашир). Подгруппа А отличается высокой магnezиальностью вод (13—18 экв. %), повышенной концентрацией Na и K (до 4980 и 140 мг/л соответственно). Отношения Cl/V в этих гидротермах достигают 392.

Группа III представлена хлоридно-гидрокарбонатными, натрий-магнево-кальциевыми гидротермами о. Итуруп (источники Дачные и Горячий ключ). Отличительные особенности вод этой группы — наиболее высокие содержания бикарбонат-иона и повышенная магnezиальность.

Группа IV многообразна по составу: сульфатные, сульфатно-хлоридные, кальций-магний-алюминиевые гидротермы. Большая часть выходов этих вод приурочена к сольфатарным полям кальдер, кратерных частей вулканов, разрушенных вулканических построек (например, влк. Влодавца).

Группа четко делится на три подгруппы с низким уровнем связей между собой: подгруппа А — Верхнеюрьевские кислые источники, источники внутрикальдерного сольфатарного поля влк. Карпинского и источники Рудничные (Сернозаводские) в кратере Мачеха (влк. Тебенкова) о. Итуруп; подгруппа Б — Верхнеюрьевские источники, источники кратерного сольфатарного поля влк. Татарина (о. Парамушир), центрального экструзивного купола влк. Синарка (о. Шиапкотан), мыса Ключевой (о. Уруп), фумарольного поля влк. Баранского (о. Итуруп), центральный Алехинский источник (о. Кунашир); подгруппа В — источники северо-восточного термального поля влк. Синарка (о. Шиапкотан), «береговые» источники Башмачные (о. Парамушир), источники о. Экарма и западной части о. Уруп (влк. Берга).

Подгруппы выделяются по степени сульфатности вод, доле алюминия в составе катионов и величине относительной щелочнометальности. В целом же группа IV характеризуется ведущей ролью сульфат-иона (34—97,3%) и подчиненной ролью хлора; щелочно-магнезиальным составом катионов; существованием вод с преобладанием алюминия в составе катионов (до 61,5%).

Всем выделенным кластер-анализом группам курильских гидротерм свойственны индивидуализированные геохимические поля на треугольниках составов $Cl-SO_4-HCO_3$. На рис. 6 показано положение фигуративных точек составов гидротерм I—IV групп и подгрупп I-B и II-B. Гидротермы I и II групп образуют постепенные переходы и по соотношению анионов близки к составу воды Охотского моря. Вариации составов вод группы I вдоль координаты $Cl-SO_4$ обусловлены, скорее всего, процессами смешения низкоминерализованных термальных вод с морскими водами или атмосферными осадками, обогащенными компонентами морских вод.

Газы термальных источников Камчатки и Курильских островов

По аналогии с термальными водами методом кластер-анализа нами выполнена группировка компонентного состава свободной газовой фазы поверхностных проявлений гидротерм Камчатки и Курильских островов (табл. 8). Подобная группировка по выявлению геохимически однородных групп помогает установить закономерности газогеохимической специализации различных геохимических групп или типов гидротерм. В совокупность данных для сопоставления включены составы газовой фазы гидротерм Японии, Новой Зеландии и США (см. табл. 8; табл. 9). В группировке были использованы результаты 121 анализа состава свободных газов термальных источников (в об. %) для следующих компонентов: CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 , H_2S и CH_4 . Содержания аргона, гелия, сернистых газов и других использовались в качестве дополнительной информации.

Предварительный R-анализ уровней парных связей показал, что в компонентном составе газовой фазы выявляются две ассоциации газов с отрицательным уровнем связи — 0,9: «воздушных» газов — N_2 , O_2 и CH_4 и CO_2 , H_2 и H_2S . Уровень парных связей между газами, несмотря на значительную величину выборки, остается низким. Возможные причины этого — отсутствие устойчивых геохимических связей среди компонентов газовой фазы и наличие нескольких независимых процессов генерации или источников индивидуальных газов. Исследования компонентного состава газовой фазы указывают на такие источники, как магматический расплав, атмосфера Земли, химические реакции газообразования в ходе взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими породами или морской водой [96, 125, 135, 235, 236].

Методом кластер-анализа установлено существование 7 групп компонентного состава свободной газовой фазы термальных источников (см. табл. 8), представленных тремя классами: А — углекислые и углекисло-азотные; Б — азотные; В — углекисло-сероводородно-метановые.

Характеристика газового состава групп термальных источников, об. %

Класс гидротерм	Типы	Группа гидротерм	Число объектов обследованных	CO ₂	N ₂	H ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂ /N ₂	
А	Углекислые	1-А	47	90(89) 81—99	4,9(2,4) 0—16	0,5 0—3,4	2,3(0,08) 0—16	1,6(0,05) 0—13	18,4	
		CO ₂								
		1-Б	28	65(64) 43—81	30(28) 14—45	—	0,16 0—2	2,1(0,02) 0—12		2,2
		CO ₂ > N ₂								
		1-В	3	71—76	3,7—4	—	20—28	—		
		1-Г	3	74—91	1,9—16	6,5—9,8	2—2,5	0,4—1,1	4—45	
		CO ₂ > H ₂								
Б	Азотные	2-А	14	21(11) 0—53	59(56) 34—88	0,2 0,09—1,7	0,05	—	0,35	
		N ₂ > CO ₂								
		2-Б	4	0—91	7—99	0,2—0,08	0,06	0—10	0,25	
		N ₂								
В	Углекисло-сероводородно-метановые		9	0—52	0,5—33	0—0,3	0—55	0—89,9	0,02—18	

Примечание. В числителе — среднее арифметическое, в скобках — среднее геометрическое, в знаменателе — разброс содержаний. Таблица составлена с учетом различных данных [125, 245, 252, 336, 352, 354].

Класс А подразделяется на 4 неравноценные группы, различающиеся количественными соотношениями, главным образом CO₂, N₂, H₂S и CH₄. Наибольшее число объектов (47) находится в группе 1-А, характеризующейся почти чисто углекислым составом газовой фазы. 55% всех объектов этой группы составляют источники высокотемпературных и перегретых вод в зонах разгрузки современных гидротерм (Узон, Долина гейзеров, Ноборибецу, Паужетка, Бешу, Йеллоустон и др.), 34% — термальные источники и конденсаты высокотемпературных паргазовых струй фумарольных полей кальдер вулканов (Эбеко, Менделеева, Головнина, Кошелева, Татарина и др.). Присутствие кислорода (до 0,5 об.%) в большин-

Таблица 9

Районирование гидротерм в кластере газового состава

Регион	№ в кластере	Преобладающие группы
Курилы	1—37, 55—58, 68, 70—71, 77, 80, 94	2-А, 2-Б
Камчатка	43—44, 49—54, 66—67, 72, 74—76, 78—79, 83—93, 96—111, 116—121	1-А, 1-Б
Япония	38—40, 45—46, 59—61, 69	1-В, 1-А
Новая Зеландия	41—42, 47, 62—63, 81—82	1-А
США	48, 64—65	1-А
Мексика	112—114	1-Б
Сальвадор	115	1-А

стве случаев подчеркивает чистоту и степень совершенства методики отбора газовых проб.

Газовый состав типичных для этого класса Паужетских гидротерм представлен углекислотой и азотом с небольшой примесью аргона, метана и водорода. По мере удаления от зоны разгрузки хлоридно-натриевых гидротерм и перехода от глубинных условий к субповерхностным соотношение углекислоты и азота существенно меняется (от 6 до 0,8). Растворенные газы в недрах гидротермальной системы, судя по составу конденсатов глубоких скважин РЭ-3, РЭ-2, РЭ-1, К-20 и других, примерно на 80% состоят из углекислоты и на 20% из азота. Примесь аргона — 0,2—0,6%, а отношение N_2/Ar колеблется от 32 до 40, что соответствует отношению этих газов, растворенных в чистой воде при низких температурах, и указывает на появление избыточного аргона. Избыточный аргон по отношению к атмосферному возрастает в растворенной фракции газов термальных конденсатов Северо-Камбальных и Южно-Камбальных термопроявлений. Здесь в составе газов увеличивается роль азота (до 50-об.% и более). В то же время отношение N_2/Ar уменьшается до 15, к этим величинам отношений уже нельзя применить термин «атмосферный компонент». Содержание аргона, например, в центральных паровых струях и грифонах II Южно-Камбального термопроявления достигает 2,6% при общем газосодержании 16—20 мл на литр конденсата.

Группа 1-Б представлена гидротермами с газовой средой углекисло-азотного состава с примесью метана. Около 40% — низкотемпературные источники и конденсаты парогазовых струй в пределах вулканотектонических депрессий, на периферии гидротермальных систем или активных вулканических центров (источники Столбовские, Гольгинские, долина р. Карымской, влк. Академии наук и др.).

Группа 1-В объединяет углекисло-сероводородные источники зон разгрузки высокотемпературных гидротермальных систем Японии — Хаконэ, Минасе и Тамагава.

Группу 1-Г, обладающую низкими уровнями связи с группами 1-А и 1-Б, представляют термальные воды, в газовой среде которых до 10% водорода, связанные с проявлением активной высокотемпературной фумарольной деятельности крупных вулканов и вулканических центров, — Северо-Мутновские, Верхне-Кошелевские и фумаролы Биг-Дональд (о. Уайт, Новая Зеландия).

Класс Б составляют гидротермы с существенно азотной и азотно-углекислой обогащенной кислородом газовой фазой. Группа 2-А на 60% (см. табл. 8) представлена азотно-углекислыми обогащенными кислородом, чаще низкотемпературными гидротермами, формирующимися за счет парогазовых струй в пределах активных фумарольных полей в кратерах или кальдерах вулканов (влк. Берга, Сноу, Эбеко), 40% термальных источников связаны с конденсатами парогазовых струй в пределах активных субповерхностных термопроявлений гидротермальных систем (термопроявления Камбального хребта, Восточно-Паужетские источники, Верхнее термальное поле и др.).

Группа 2-Б объединяет существенно азотные и углекисло-азотные низкотемпературные источники и конденсаты парогазовых струй в пределах вулканотектонических депрессий, на периферии гидротермальных систем или древних вулканических сооружений за пределами современной вулканической деятельности (60%). Остальные объекты (40%) составляют все другие типы источников, включая низкотемпературные Паратунские и Больше-Баные гидротермы (см. табл. 8).

Класс В составляют гидротермы периферии гидротермальных систем (см. табл. 8), а также воды, сольфатарных полей вулканов, в составе которых существенна роль метана и сероводорода. Типичные представители таких источников — Нижне-Гольгинские и Саванские гидросольфатары влк. Головнина (о. Кунашир). Малая выборка анализов в этом классе не позволяет получить определенной количественной характеристики класса в целом. Это же относится и к ряду выделенных в табл. 7 групп. Приведен-

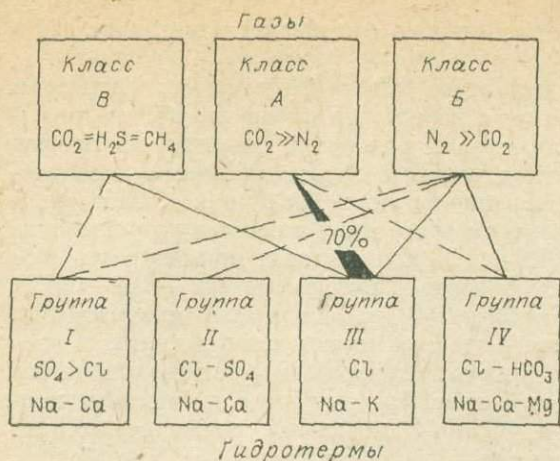


Рис. 7. Основные связи между классами состава газов и группами химического состава гидротерм Камчатки. Штриховые линии — единичные анализы.

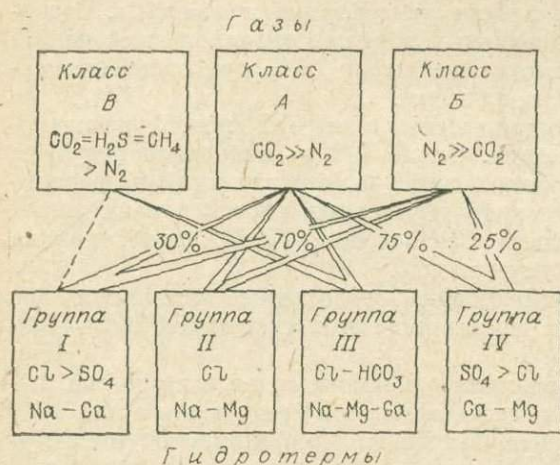


Рис. 8. Основные связи между классами состава газов и группами химического состава гидротерм Курильских островов. Штриховые линии — единичные анализы.

ные оценки не являются статистическими критериями, а даны, скорее, для качественных сравнений.

Сопоставление групп термальных вод Камчатки и Курильских островов (см. табл. 4, 7) с классами компонентного состава газов источников позволяет установить между ними основные связи (рис. 7). Выяснилось, что наибольшее количество объектов термальных вод Камчатского региона характеризуется составом газов классов А и Б, т. е. углекисло-азотными смесями. Одним и тем же группам гидротерм свойственны различные

классы и группы газов. Хлоридно-натриевые гидротермы только на 70% ассоциируют с газовыми смесями существенно углекислотного состава в классе А. Гидротермы Курильских островов более полно охарактеризованы составом газов и хорошо сопоставимы во всех группах (рис. 8). Отмечается низкий уровень избирательности связей групп термальных вод с классами газов: каждая группа связана с двумя-тремя классами газов. В то же время наибольшее количество связей приходится на классы А и Б, представляющие смеси газов с частой встречаемостью: CO_2 — 95% и N_2 — 96%. В I группе преобладает существенно азотный состав газов, во II и III примерно в равных количествах представлены все классы газов, а в IV, объединяющей гидротермы, связанные с действующими вулканами Курильских островов, 75% газов класса А.

Таким образом, связи между составом гидротерм и свободными газами для Курило-Камчатского региона отличаются следующим:

первостепенное значение имеют перекрестные связи с низким уровнем избирательности; статистически наибольшее количество связей устанавливается с классом А; около 70% высокотемпературных гидротерм хлоридно-натриевого состава, представленных термальными источниками в зонах разгрузки современных гидротермальных систем, имеют существенно углекислый состав свободной газовой фазы; поливариантность составов газовых смесей во всех группах вод указывает на то, что в рассматриваемых геотермических условиях газы ведут себя по отношению к химическому составу гидротерм как независимые компоненты системы.

Следует заметить, что указанные закономерности как фактический материал в основе своей содержат информацию о состоянии газовой системы в условиях земной поверхности.

ГИДРОТЕРМЫ ГЛУБОКИХ СКВАЖИН КРУПНЕЙШИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ И ИХ ГАЗОВЫЙ СОСТАВ

К настоящему времени накоплена обширная информация о составе глубинных растворов гидротермальных систем в различных районах современного вулканизма. Из многочисленных данных было выбрано 60 полных химических и 84 газовых анализа вод, отвечающих типичному составу гидротерм конкретного месторождения и имеющих следующий обязательный набор компонентов: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Li^+ , Al^{+3} , B , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- , H_4SiO_4 , CO_2 , N_2 , H_2 , H_2S , CH_4 . Для оценки температурных условий использовалась информация о максимальной температуре по данным замеров в определенной скважине.

В рассматриваемую систему вошли следующие регионы: Курило-Камчатский, Япония, Новая Зеландия, Мексика, Исландия, Провинция Бассейнов и Хребтов на западе США. Предварительный R-анализ показал закономерную иерархическую группировку парных связей компонентов гидротерм с выделением двух ассоциаций компонентов и их атомных отношений: хлоридно-щелочно-металльную и сульфатно-щелочно-земельную с алюминием (по аналогии с гидротермами Курило-Камчатской провинции).

Рассматривая таблицу сравнения уровней и знаков парных коэффициентов корреляции (см. табл. 12) пока с чисто формальных позиций, можно установить сходство и принципиальные различия между данными для Курило-Камчатского региона и совокупностью данных по глубоким скважинам: везде сохраняется высокий уровень положительной корреляции в группе щелочных металлов, хлора и бора; наиболее резко изменяются связи внутри сульфатной ассоциации компонентов и их отношений.

Методом кластер-анализа вся совокупность из 60 объектов (анализов) разделена на 7 иерархических групп (табл. 10). Чрезвычайно малый объем выборок связан с ограниченностью числа существующих объектов (детально разведанных скважинами гидротермальных систем) и химических анализов гидротерм, отвечающих требованиям полноты компонентного и газового состава.

I группа, наиболее многочисленная (21 объект), объединяет средне-высокотемпературные хлоридно-натриевые и натрий-щелочно-земельные гидротермы Узон-Гейзерной системы, Паужетки (скважины 106, 103, 113), Оникобе, Отаке и Минэ (Япония), отдельные скважины Токаану и Вайракея (Новая Зеландия). Выделяются и «региональные» подгруппы: Курило-Камчатская (Паужетка, Узон, Горячий пляж), Новозеландская (Бродленде, Токаану, Вайракей) и смешанная. Они различаются величиной относительной щелочнометалльности $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$ и содержанием хлора.

II группа представлена хлоридно-сульфатными натрий-кальциевыми гидротермами Икстлан (Мексика) и Ноборибецу (Япония), содержащими до 27 экв. % сульфат-иона и низкие концентрации лития и бора.

III группа объединяет новозеландские гидротермальные системы чистой хлоридно-натриевой линии, обогащенные редкими щелочами и бором. Как правило, это высокотемпературные перегретые термальные воды с хлоридностью до 99 экв. %, равнозначные по Na/Cl и бедные Ca и Mg .

V группа близка по составу вод к III и включает гидротермы Эль-Татио и Ахуачапан. Наибольшая хлоридность (99,7 экв. %), практическое отсутствие сульфат-иона и максимальные известные концентрации бора (206 мг/л) и редких щелочных металлов (до 45 мг/л) выделяют эту группу в особый тип гидротерм с литий-борной специализацией. По составу им аналогичны гидротермы крупнейшего месторождения Мексики — Сьерро-Прието (VI группа), однако эти воды относительно обеднены бором (8—13 мг/л), а по уровню содержаний лития (15—41 мг/л) соответствуют III группе.

Характеристика группировки гидротерм из глубоких скважин гидротермальных систем

Группа гидротерм	Типы вод	мг/л						экв. %		
		Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	B	Mg ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	
I	Хлоридные, Na, Na—Ca	920 229—1235	408 19—224	6,5. 0,01—12,2	31 0,3—65	0,4 0,01—1,8	94 84—98	2,7 0—8,3	2,4 0,3—5,5	
II	Хлоридно-сульфатные	400—860	30—55	0—1,2	0,8—10	0—3,8	67—87	15—27	0,3—7,2	
III	Хлоридные, Na, Li—B	975—2180	84—232	10—23	48—111	0—0,06	93—99	0,1—3,2	0,2—5,3	
IV	Хлоридно-сульфатные, Na—Ca	233—1380	41—231	0,2—7,6	0—49	0,1—0,4	36—77	6—63	0—16	
V	Хлоридные, Na, K, Li—B	4700—6200	282—1060	10—45	126—206	0—0,7	99—7	0—0,3	0—0,2	
VI	Хлоридные, Na, K	6000—11000	4130—2688	15—41	8—13,2	0,1—0,34	99,9	0—0,07	0—0,15	
VII	Сульфатные, Ca	33—263	2,9—143	0—0,2	0—93	0,6—15	0—22,8	47—99	0—24	

Примечание. В числителе — среднее арифметическое, в знаменателе — разброс содержания.

VI группа представлена сульфатными, щелочно-земельными гидротермами существенно паровых месторождений: Мацукава, Юмато, Юеомон-Ю (Япония) и Хверавеллир (Исландия). Здесь характерны компоненты сульфатно-щелочно-земельной ассоциации, низкие содержания (0,1—0,3 мг/л) или отсутствие лития, рубидия и цезия. Концентрации бора, наоборот, достигают 90 мг/л в отличие от гидротерм Курило-Камчатского региона. Выделенные кластер-группы индивидуализированы и на тройной диаграмме составов Cl—HCO₃—SO₄ (см. рис. 5). Все аналитические данные разобщены на две крайние группировки — хлоридную (I, III, V и VI группы) и сульфатную. Это должно указывать на малую вероятность появления в глубинных пластовых условиях переходных типов вод между этими полярными группами. Имеющиеся данные свидетельствуют об отсутствии непрерывности составов (при любом способе их изображения) между хлоридным и сульфатным классами вод в гидротермальных условиях пластового коллектора, а также существенно гидрокарбонатных типов гидротерм в подобных условиях.

В то же время сравнение размеров и координат полей составов на тройных диаграммах (см. рис. 5) аналогичных по номенклатуре гидротерм Камчатки, Курильских островов и глубинных уровней гидротермальных систем (т. е. скважин) свидетельствует об их различии. На тройной диаграмме для Камчатки (см. рис. 5, А) присутствует «промежуточное» поле составов в виде группы II, а на диаграмме для Курил (см. рис. 5, Б) подобного поля нет, но имеется гидрокарбонатная группа III. Аналогичная группа гидрокарбонатно-хлоридных составов гидротерм выделяется и Г. Ф. Пилипенко [181] в кальдере Узон, где они сосуществуют с хлоридной и сульфатной группами.

Рис. 9. Вид дендрограммы кластер-групп компонентных составов свободных газов крупнейших гидротермальных систем мира (74 анализа, см. табл. 11).

1—10 — Узон (Камчатка), 11 — Хвергерди (Исландия), 12 — Рейкьякот (Исландия), 13 — Рейкир (Исландия), 14 — 26 — Бродленде (Новая Зеландия), 27, 28 — Вайракей (Новая Зеландия), 29 — 31 — Вайотану (Новая Зеландия), 32 — 34 — Каверау (Новая Зеландия), 35 — Горячий пляж (о. Кунашир), 36—39 — Лонг-Валли (США), 40—42 — Питательские (Забайкалье), 43—48 — Больше-Банная (Камчатка), 49, 50 — Паратунка (Камчатка), 51 — Вармахлид (Исландия), 52 — Днаухольд (Исландия), 53 — Рейкхольт (Исландия), 54 — Большой гейзер (Камчатка), 55 — Намафьялд (Исландия), 56 — Рейкьянес (Исландия), 57 — Хвергерди (Исландия), 58 — Кризвик (Исландия), 59 — Намаснард (Исландия), 60 — Кверкфьелд (Исландия), 61—71 — Паужетка, 72—74 — Кошелевские (Камчатка).

Компонентный состав свободных газов гидротермальных систем, представленный выборкой из 74 анализов, подразделяется на 7 иерархических кластер-групп, соответствующих 3 классам (рис. 9, табл. 11).

Класс А, состоящий из 5 групп малых выборок, представлен углекисло-азотными газовыми смесями с диапазонами содержаний CO_2 — 49—100 и N_2 — 0—50 об. %. Наиболее многочисленна группа IV — углекислые, высокотемпературные гидротермы Новой Зеландии, Исландии с концентраци-

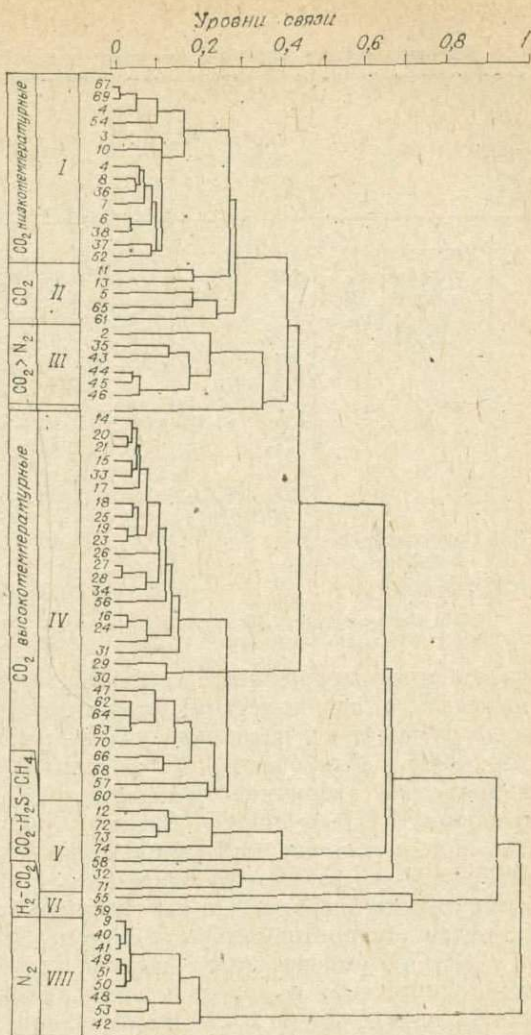
ями CO_2 в газе от 73 до 100° и наибольшими отношениями CO_2/N_2 — 360.

Класс Б представлен гидротермами Исландии, образующими весьма специфическую группу вод с газовой средней водородно-углекислого состава. Многими исследователями отмечается, что наличие водородных терм — специфическая черта современной гидротермальной активности Исландии [10, 384]. Гидротермальным системам, содержащим водород в качестве одного из главных компонентов газовой фазы, свойствен высокий тепловой потенциал.

Класс В объединяет существенно азотные (83—100 об. %) гидротермы, преимущественно низкотемпературные гидротермальные системы типа Паратунка, Больше-Банная, Вармахлид (Исландия).

Рассмотрим особенности корреляции химического и газового состава гидротерм по данным анализов глубинных скважин. Как и в Курило-Камчатском регионе, основное количество связей приходится на класс А (рис. 10). Практически все выделенные кластер-группы имеют объекты с углекислым составом свободных газов различной степени. Во всех объектах II и III групп преобладает углекислый состав газовой фазы, конкретно соответствующий I и IV кластер-группам (см. рис. 10). В то же время отдельные группы гидротерм имеют перекрестные связи, объединяя объекты по составу газовых смесей.

Среди множества прямых и косвенных связей хорошо видна ведущая тенденция зависимости объемного соотношения CO_2/N_2 в газовой фазе от величин атомных отношений Cl/SO_4 в гидротермах (рис. 11). Здесь отме-



Характеристика газового состава гидротерм из глубоких скважин, об. %

Класс гидротерм	Типы	Группа гидротерм	$t, ^\circ\text{C}$	CO_2	N_2	H_2	H_2S	CH_4
А	Углекислые, углекисло-азотные, высокотемпературные	I CO_2	35—100	$\frac{88,2}{63-99}$	$\frac{9,3}{1,6-21}$	0,9—1,3	0—1,4	0,1—2,5
		II CO_2	76—150	74—95	0—20	0—2,1	0—11	0,1—5,1
		III $\text{CO}_2 > \text{N}_2$	86—167	50—65	32—50	1,6*	0,3—7	2,8*
		IV CO_2	154—294	$\frac{90}{74-100}$	$\frac{2,6}{0-19}$	$\frac{0,6}{0-17}$	$\frac{2,4}{0-10}$	$\frac{1,6}{0-4,6}$
		V $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{CH}_4$	92—250	65—75	1,4—8,6	0—7,1	0,7—24*	0—14,3
Б	Водородно-углекислые		200—289	15—31	8,7—10	33—64	8,6—24	2,3—2,5
В	Азотные		69—100	0—13	93—100	0,7	Не обн.	0—3,7

Примечание. В числителе — оценка математического ожидания из эмпирического распределения, в знаменателе — разброс содержаний. Звездочкой отмечены единичные анализы.

чается ярко выраженный тренд температуры. Оценка его сделана по 39 анализам вод и газов известных гидротермальных систем. Все корреляционное поле разделилось на четыре участка: с температурами менее 150° , $150-200$, $200-250$ и более 250° . В высокотемпературную область попадают гидротермы с величиной отношения CO_2/N_2 100—1000, принадлежащие в основном к III группе Cl—Na вод с литий-борной специализацией геотермальных месторождений Новой Зеландии (Бродлендс, Токаану, Каверау, Вайракей) и Ахуачапан. Ранее было показано, что отношение CO_2/N_2 существенно возрастает с увеличением теплового питания и температуры в недрах гидротермальных систем [162, 164].

Высокотемпературные системы в целом характеризуются повышенными количествами водорода, гелия, аргона, сероводорода и метана. «Восстановленные» газы, в частности водород, коррелируются с высокими значениями теплового потока гидротермальных систем [98, 162] и геохими-

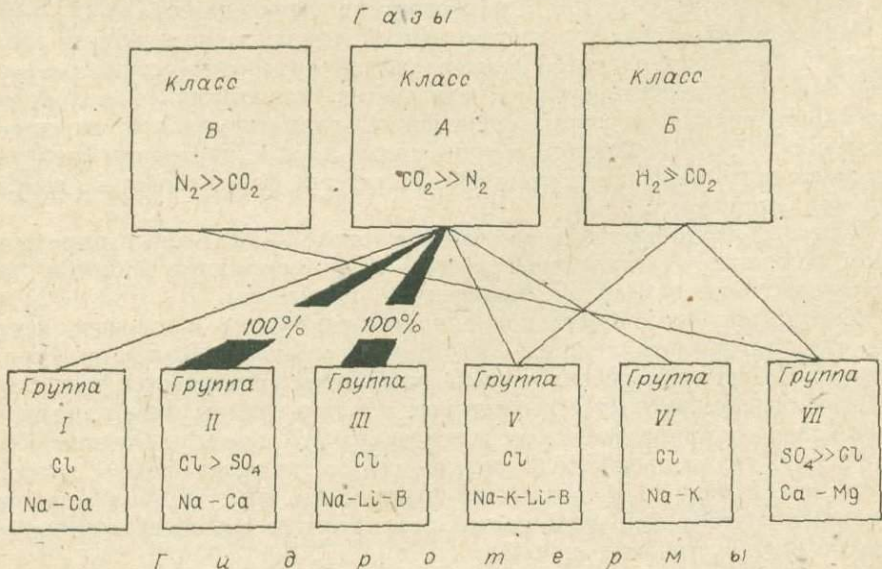


Рис. 10. Основные связи между классами состава газов (74 анализа) и группами химического состава гидротерм из глубоких скважин крупнейших гидротермальных систем.

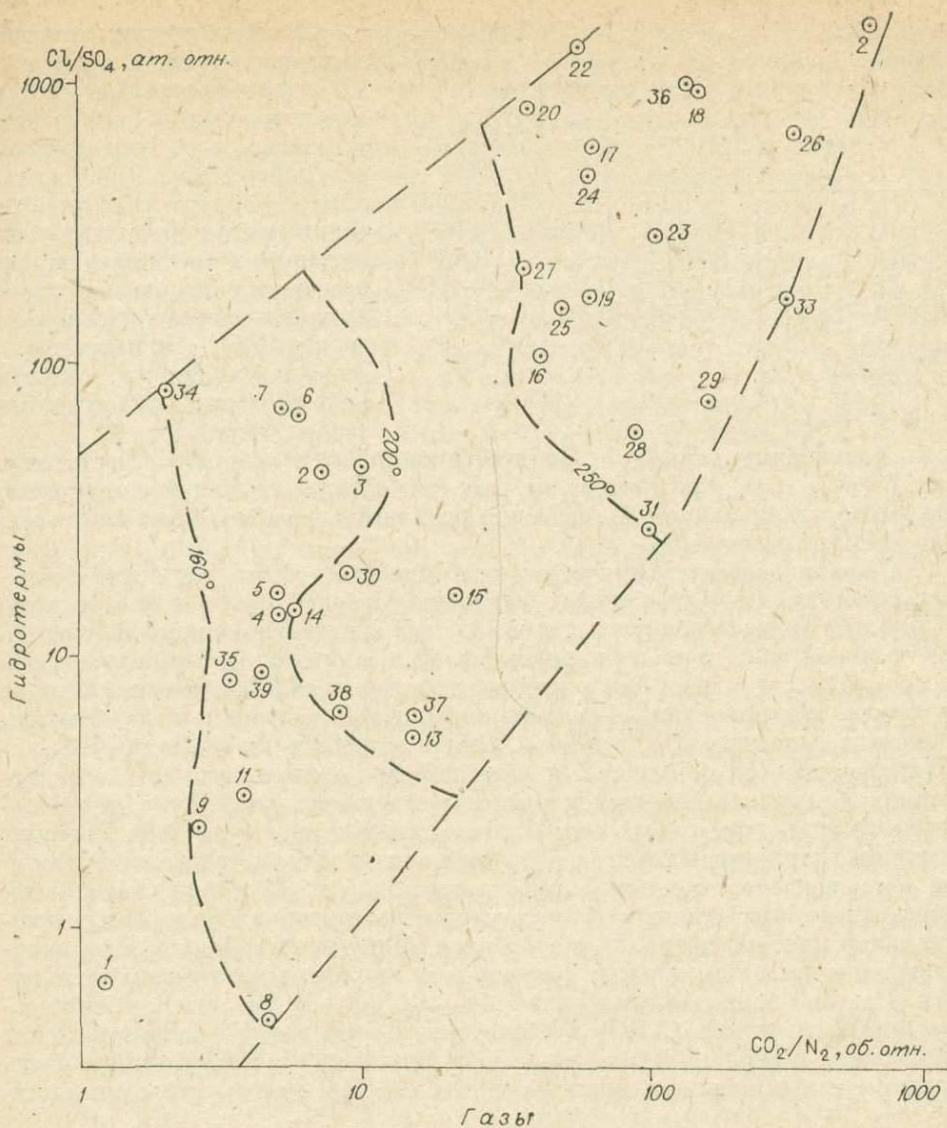


Рис. 11. Тренд температуры для отношения CO_2/N_2 и Cl/SO_4 в различных гидротермах Камчатки, Новой Зеландии, Исландии, США, Мексики.

1 — Больше-Банное, скв. 35; 2 — Узон, III участок; 3 — Узон, оз. Фумарольное; 4—7 — Пау-жетка; 4, 5 — скв. РЭ-3, 6 — скв. К-20, 7 — скв. РЭ-2; 8 — Северо-Мутновские; 9 — Жировые; 10 — Намафьядль, скв. 3; 11 — Большой гейзер; 12 — Рейкхольт; 13 — Лизухольд; 14 — Хварагерди; 15 — Кризауик; 16—26 — Бродленде: 16 — скв. 1, 17 — скв. 2, 18 — скв. 3, 19 — скв. 7, 20 — скв. 6, 21 — скв. 8, 22 — скв. 9, 23 — скв. 10, 24 — скв. 11, 25 — скв. 12, 26 — скв. 13; 27 — Вайракей, скв. 27; 28 — Каверау, скв. 8; 29 — Вайотапу, скв. 6; 30 — то же, скв. 4; 31 — Каверау, скв. 10; 32 — Вайракей, скв. 20; 33 — Горячий пляж; 34 — Инстлан; 35 — Ахуачапан; 36 — Лонг-Валли, 32Е9; 37 — Лонг-Валли; 38 — Налачевские.

ческими параметрами, характеризующими степень хлоридности, величину эквивалента $\text{Na}-\text{Cl}$ и щелочнометальность гидротермальных растворов. Таким образом, эволюция состава газовой фазы тесно связана с динамикой теплового питания гидротермальных систем.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ И ВОЗРАСТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ

Вариации химического состава гидротерм рассматриваются нами на примере Курило-Камчатского региона, Новой Зеландии, активной окраины запада США, частично Японии и сравниваются с данными по глубоким скважинам крупнейших гидротермальных систем мира,

Таблица 12

Данные R-анализа для различных гидротерм

Компоненты	Камчатка	Курильские острова	Гидротермальные системы (скважины)
Na—K	0,829	0,734	0,892
Na—Li	0,871	—	0,689
Na—Cl	0,624	0,47	—
Mg—Cl/SO ₄	0,455	—0,73	—0,591
Cl $\frac{Na+K}{Ca+Mg}$	—0,047	0,511	0,09

В геологическом отношении рассматриваемые регионы гидротермальных систем можно разделить на «островодужные» — Курило-Камчатский регион, Япония, условно Новая Зеландия и «континентальные», принадлежащие к активным окраинам континентов и зонам субдукции, — активная окраина запада США, Андийская провинция гидротерм (Чили), мексиканская неовулканическая зона.

Полученные данные о кластер-группировках гидротерм достаточно достоверны и не противоречивы, так как обладают воспроизводимостью на выборках различной длины и для различных регионов дают качественно сходные результаты.

Сопоставление геохимических особенностей состава растворов гидротермальных систем различных регионов удобнее начать с результатов R-анализа, представленных в табл. 12, где соотношения компонентов даны в общем виде. Уровни парных связей и хлоридно-щелочно-металлической ассоциации стабильны для различных регионов независимо от факторов влияния. Соотношения в сульфатно-щелочной ассоциации отличаются, напротив, большими вариациями. Для пары Mg⁺² (экв. %) — Cl/SO₄ характерен переход от близкой к линейной положительной связи в гидротермах Камчатки к сильной отрицательной в гидротермах Курил и в большинстве гидротермальных систем. Это отражает переход от обогащенных магнием гидротерм Камчатки к другим типам вод, где рост хлоридности не сопровождается концентрацией магния. Здесь (Курилы) сказывается обогащение высокотемпературных гидротерм высокохлоридной и магниевой морской водой. При этом происходит удаление сульфатов кальция и магния из смешанных растворов и одновременный рост хлоридности. Поэтому отрицательная связь Mg — Cl/SO₄ обусловлена тем, что возрастание отношения Cl/SO₄ с увеличением температуры сопровождается убыванием содержания магния [256]. Аналогичные выводы могут быть сделаны и в отношении связи Na + K/Ca + Mg, когда уменьшение кон-

Особенности геохимических параметров

Регион, число объектов	Mg, экв. %	В, мг/л	Na/K	$\frac{Na+K}{Ca+Mg}$
Камчатка, 51	$\frac{3,7}{0,1-49}$	$\frac{19}{0,1-93}$	$\frac{22(20)}{2-120}$	$\frac{9,3^*}{0,1-96}$
Курилы, 45	$\frac{11,3}{0,2-40}$	$\frac{8,2}{0-20}$	$\frac{22(20)}{0,1-192}$	$\frac{3,3^*}{0-20}$
Япония, 79	5,5(2,2)	—	$\frac{25(27)}{3-522}$	$\frac{3,6(4,7)}{0,3-38}$
Новая Зеландия, 12	0—3,7	$\frac{36}{4-102}$	$\frac{19(17)}{8-38}$	$\frac{429}{8-1750}$
Запад США, 8	0—1,6	0—88	15	3,6—402
Андийский и Центрально-Американский регион, 3	0—1	8—206	6—35	9—89

Примечание. В числителе — среднее арифметическое, в скобках — среднее геометрического распределения.

центраций магния и кальция в морской воде с ростом температуры ведет к увеличению отношения $Na + K / Ca + Mg$.

В качестве геохимических параметров сравнения региональных особенностей гидротерм нами выбраны отношения компонентов, служащие основными признаками выделения кластер-групп (табл. 13).

Na/K и $Na + K / Ca + Mg$. Величины отношений в водах «островодужных» и «континентальных» гидротермальных систем различны (рис. 12; см. табл. 13). Узкому диапазону вариаций $Na-K$ отношения (от 0 до 40) в «континентальных» системах и гидротермах Новой Зеландии соответствует широкий диапазон величин относительной щелочнометальности. Обратная зависимость свойственна «островодужным» гидротермам Курило-Камчатского региона и Японии. Средние значения $Na-K$ отношения здесь в 2—3 раза выше, чем у гидротерм «континентальных» регионов и Новой Зеландии, что обусловлено низкими концентрациями калия. Высокие концентрации калия характерны для Андийского (Чили) и Центрально-Американского регионов (Эль-Татио, Ахуачапан, Сьерро-Прието) и перегретых гидротерм Новой Зеландии (Бродленде и др.).

Значительной обедненностью щелочно-земельными металлами выделяются гидротермы Новой Зеландии, представленные в табл. 13 высокохлоридными перегретыми водами 12 крупнейших гидротермальных систем вулканической зоны Таупо (с северо-востока на юго-запад): Каверау, Роторуа, Вайотапу, Ваймангу, Бродленде, Оракейкорако, Ротокава, Вайракей, Таупо, Токаану-Вайи и Раупеху.

Существенно большая (до 50 экв. %) доля магния от суммы катионов отмечается во всех группах гидротерм «островодужных» регионов.

Cl/SO_4 . Вариации значений $Cl-SO_4$ отношения характерны для всех рассматриваемых регионов. Однако «островодужные» регионы имеют меньшие общие и групповые средние, а «континентальные» — большие. Наиболее корректный метод сравнения — графическое изображение, когда значение приобретает каждый объект региональной совокупности. Пример такой диаграммы — зависимость вариаций $Cl-SO_4$ отношения от относительной щелочнометальности (рис. 13). Здесь отчетливо видно разобчение полей составов «островодужных», «континентальных» и новозеландских гидротерм. Верхнюю часть диаграммы, начиная примерно от значений $Na + K / Ca + Mg = 10$, занимают поля составов вод «континентальных» гидротермальных систем со значениями $Cl-SO_4$ отношения от 0,4 до 500 (Сьерро-Прието, Мексика), что свойственно большей части «островодужных» гидротерм Японии и Курило-Камчатского региона, однако

Таблица 13

гидротерм различных регионов

Cl/SO_4	Cl/B	Вмещающие породы		Литературный источник
		Na_2O/K_2O	$\frac{Na_2O+K_2O}{CaO+MgO}$	
$\frac{2,1^*}{0-250}$	$\frac{15,4^*}{2-60}$	2,1—32	0,2—32	[Данные автора, 66, 111, 224]
$\frac{7,1(1,4)^*}{0-5400}$	$\frac{96}{2-4053}$	2,7—6,6	0,2—1,6	[56, 207]
$\frac{18(58)}{0-52000}$	—	5,3—6,3	—	[56]
$\frac{180}{1,4-1438}$	$\frac{23,3}{7-69}$	0,8—2,1	1,8—4	[266, 291]
$\frac{0,9-157}{2-5000}$	$\frac{4,5-34}{13-393}$	0,8—2,0	0,9—40	[259] [349, 370, 375]

рическое, в знаменателе — разброс данных. Звездочкой отмечено математическое ожидание эмпи-

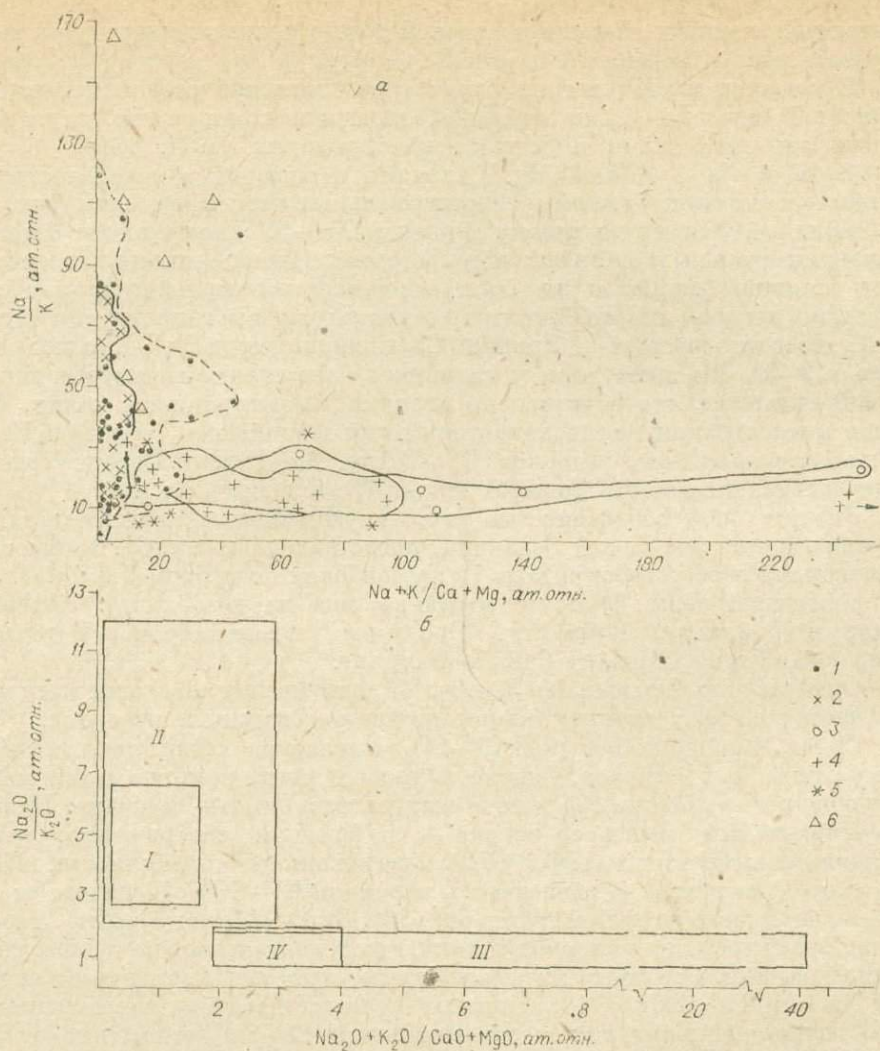


Рис. 12. Соотношения Na/K и $Na + K/Ca + Mg$ в регионах гидротермальных систем (а) и Na_2O/K_2O и $Na_2O + K_2O/CaO + MgO$ в неизменных вмещающих породах гидротермальных систем (см. а), (б). [Данные автора, 56, 66, 111, 207, 224, 259, 266, 291, 349, 370, 375].

1 — Камчатка; 2 — Курилы; 3 — запад США; 4 — Новая Зеландия; 5 — Индийский и Центрально-Американский регионы; 6 — Япония. I — Курилы, II — Камчатка, III — запад США, IV — Новая Зеландия.

группа вод сульфатно-хлоридного состава, отличаясь низкими значениями $Cl-SO_4$ отношения (0,009—0,4), не имеет себе аналогов в «континентальных» регионах.

Содержания В и $Cl-V$ отношения. Как видно из приведенных данных (табл. 13), «континентальные» гидротермальные системы обогащены бором. Тенденция закономерной связи на уровне регионов между степенью хлоридности вод и содержанием бора выражается, с одной стороны, в положительной корреляции между средней концентрацией бора и величиной $Cl-SO_4$ отношения (см. табл. 13). С другой стороны, имеется большой размах величин отношений Cl/V как для различных групп гидротерм одного региона, так и между группами хлоридного состава различных регионов.

Величины атомных отношений Na/K и $Na + K/Ca + Mg$ в гидротермах различных регионов аналогичны величинам Na_2O/K_2O и $Na_2O + K_2O/CaO + MgO$ во вмещающих породах, не затронутых гидротермальными изменениями (см. рис. 12, А, Б, табл. 13). Рис. 12 демонстрирует

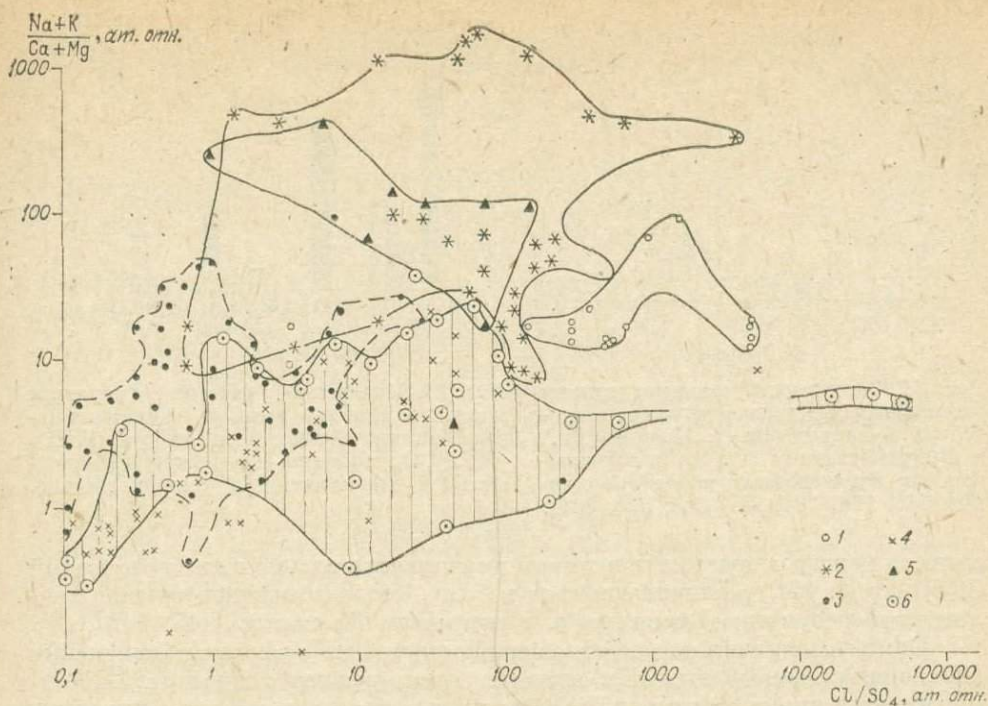


Рис. 13. Соотношения $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$ и Cl/SO_4 в водах гидротермальных систем отдельных регионов.

1 — Центральная Америка, Анды; 2 — Новая Зеландия; 3 — Камчатка; 4 — Курилы; 5 — запад США; 6 — Япония.

геометрически подобное расположение полей атомных отношений щелочных и щелочно-земельных элементов.

В региональном плане состав и соотношения основных катионов гидротерм, например K и Na , контролируются составом вмещающих пород независимо от геотектонических позиций и возраста гидротермальных систем. Такие же результаты получаются при сопоставлении средних составов гидротерм и вмещающих исходных пород Японии, Новой Зеландии и Исландии, выбранных нами по их контрастности (рис. 14).

Для сопоставлений были использованы данные по составам пород, вмещающих гидротермальные системы или слагающих отдельные блоки гидрогеологических структур. Таким образом, фактор влияния состава вмещающих пород охватывает все многообразие гидротерм в пределах каждого региона.

Подобные количественные результаты получены впервые, однако о возможности обогащения современных гидротерм компонентами вмещающих пород писали С. И. Набоко, Ю. П. Трухин, В. В. Петрова [147, 151, 224]. Б. И. Пийп [179] предположил наличие на Камчатке двух групп гидротерм, ассоциирующих с кислыми и основными породами, прямо не связывая их химические составы. В более конкретной форме это было показано еще Е. Алленом и А. Деем [245] при изучении термопроявлений Гейзеры в Калифорнии, а позднее Ф. Тонани [395] и А. Эллисом [282] при интерпретации геохимических характеристик гидротермальных систем. В результате экспериментальных исследований взаимодействий в системе «вода — порода» получены количественные характеристики обогащения гидротермальных растворов компонентами пород [231, 284—287, 340].

Зависимость состава вод от возраста гидротермальных систем рассматривается на примере 17 объектов, имеющих наиболее достоверную оценку геологического возраста, выполненную различными методами (см. табл. 1). Выделяются три возрастные группы гидротермальных систем (тыс. лет): I — 500—3000, II — 100—350, III — 5—40. Они различаются хлоридностью и соотношениями анионов Cl/SO_4 и Cl/HCO_3 . Однако зави-

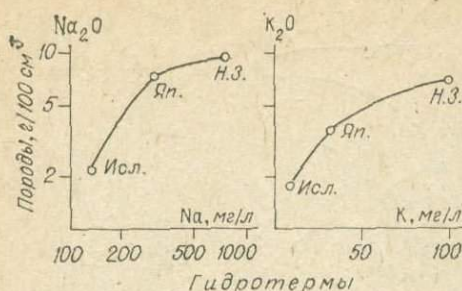


Рис. 14. Зависимость между средними содержаниями натрия и калия в гидротермах Исландии (Исл.), Японии (Яп.) и Новой Зеландии (Н. З.) и вмещающих их неизменных пород [по данным 246, 266, 288, 301, 305, 322, 384].

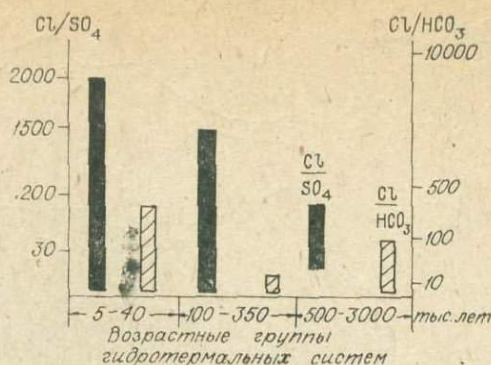


Рис. 15. Изменение состава гидротерм в зависимости от возраста гидротермальных систем. Атомные отношения Cl/SO_4 и Cl/HCO_3 относятся к гидротермам максимальной хлоридности в данной системе.

симость между возрастом и составом проявляется только для соотношений Cl/SO_4 (рис. 15), увеличивающихся в более «молодых» гидротермах. Аналогичные результаты отмечены для гидротерм Камчатки [145, 146].

Одной из причин таких отношений могут быть временные изменения (эволюция) газового состава и температурного режима гидротерм. Вероятно, имеется процесс временной эволюции химического состава водных резервуаров гидротермальных систем, направленной на адаптацию гидротермальной системы к меняющимся условиям. Необходимыми условиями этого являются существование стационарного теплового потока и скорость изменения его параметров во времени. Периодичность и глубина нарушения теплового режима приводят к необратимым метаморфизациям всей гидротермальной системы как целого.

КОРРЕЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД И ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Многочисленными исследованиями установлена зависимость между температурой гидротерм и их геохимическими характеристиками: содержанием SiO_2 , отношениями Na/K , Na/Ca , Na/Li , изотопными отношениями [395—397, 400]. На этой основе были созданы серии расчетных геотермометров, широко применяемых при оценке температуры подземных вод в пластовых условиях по их химическому составу на поверхности. Лучшие результаты были получены при использовании адиабатического и кондуктивного Si -термометров [396, 397] для хлоридно-щелочно-металлических гидротерм 1—3 геохимических типов, когда не требовалась корректировка на изменение растворимости SiO_2 под влиянием химического состава воды и смешения [397]. Погрешности оценок температуры наиболее точными Si -термометрами колеблются от 2 до $100^\circ C$ в интервале $125—275^\circ C$ [396].

Оценку температуры воды в глубинных условиях предлагается проводить методом многоступенчатой регрессии с использованием экспериментально измеренных температур как функции химического состава. Выделены следующие группы компонентов и их отношений (R — коэффициент множественной корреляции):

- 1 — $t^\circ C = f(1/[Na/K], SO_4, Ca)$, $R = +0,92$;
- 2 — $t^\circ C = f(1/[Na/K], Li, [Na + K]/[Ca + Mg])$, $R = +0,95$;
- 3 — $t^\circ C = f(K/Ca, Li + Rb, H_4SiO_4)$, $R = +0,94$.

Уравнения связи между температурой и составом гидротерм

№ п/п	Варианта	Вид уравнений регрессии	R	±C°
1	$t^{\circ}\text{C} = f\left(\frac{1}{\text{Na/K}}, \text{SO}_4, \text{Ca}\right)$	$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2x_1 + b_6x_3x_1 + b_7x_2^2 + b_8x_3x_2, x_1 = 1/(\text{Na/K}), x_2 = \text{SO}_4, x_3 = \text{Ca}$	+0,919	-9,2; +13
2	$t^{\circ}\text{C} = f\left(\frac{1}{\text{Na/K}}, \text{Li}, \frac{\text{Na+K}}{\text{Ca+Mg}}\right)$	$y = \dots + b_9x_3^2, x_1 = 1/(\text{Na/K}), x_2 = \text{Li}, x_3 = \frac{\text{Na+K}}{\text{Ca+Mg}}$	+0,953	-8,1; +8,3
3	$t^{\circ}\text{C} = f\left(\frac{\text{K}}{\text{Ca}}, \text{Li+Rb}, \text{H}_4\text{SiO}_4\right)$	$y = b_0 + \dots + b_8x_3x_2, x_1 = \text{K/Ca}, x_2 = \text{Li+Rb}, x_3 = \text{H}_4\text{SiO}_4$	+0,935	-9,6; +9,2

Значения коэффициентов «b»

№ п/п	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
1	325,64208	555,93933	-6328,7779	-5,91516	-43943,942
2	67,9412	-9096,285	56,519	25,66536	-35891,05
3	173,472	243,8094	-109,0426	0,00626	13,84716
	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9
1	16077,6554	95,720	-1575,2993	107,7819	—
2	1755,8487	440,7763	-7,297	-5,43691	-0,8248
3	-8,67038	-0,677	2,2219	0,30076	—

Примечание. $1/(\text{Na/K})$ и т. д. — атомные отношения; Li, SO_4 , Ca и т. д. — мг/л; R — коэффициент множественной корреляции; $\pm\text{C}^{\circ}$ — погрешность расчета температуры.

Полные уравнения связи и оценки погрешностей различными методами приведены в табл. 14. Сравнение погрешностей на примере Паужетских гидротерм показывает высокую точность регрессионного метода. Наибольшие отклонения $t^{\circ}\text{C}$ таковы: Si-метод (адиабатический) — $12 \div +30^{\circ}$, Si-метод (кондуктивный) — $32 \div +19^{\circ}$, регрессионный метод — $8,1 \div +8,3^{\circ}$ (2-й вариант). Таким образом, оказывается, что зависимость от температуры характерна для химического состава вод гидротермальной системы в целом.

Отчетливо выражена взаимосвязь между валовым химическим составом гидротерм и их теплоэнергетическими параметрами — теплосодержанием массы нагретых пород H (в Дж) и удельным теплооток (в мВт/м²), представляющая общее свойство гидротермальных систем независимо от геодинамических условий их формирования. Теплосодержание оценивалось из объема нагретых пород по геолого-геофизическим данным, средней температуры недр гидротермальных систем и объемной теплоемкости пород (в среднем 24 мВт/м²) с учетом температуры поверхности земли (15°C) [25, 62, 211, 261, 280, 304, 334, 338, 371, 403, 406]. Обобщая данные по химическому составу, зональности и тепловой структуре современных гидротермальных систем, видим, что в направлении снижения базовой температуры и величины удельного теплоотка происходит эволюция валового химического состава вод от хлоридных щелочно-металлических до гидрокарбонатных кальциевых.

Корреляции, выполненные для девяти известных гидротермальных систем (Бродлендс, Эль-Татио, Вайракей, Стимбот-Спрингс, Каверау, Узон, Паужетка, Паратунка, Больше-Банная), показывают устойчивые тренды положительной связи между H и содержаниями кремнекислоты, хлора, отношениями Cl/SO_4 и CO_2/N_2 (рис. 16, табл. 15). В то же время

Тепловые и геохимические характеристики гидротермальных систем

Параметр	Гидротермальная система								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H	17	12,6	8,6	8,0	6,7	5,4	5	3,3	0,29
Q	532	27,2	132	10,3	143	530	205	6,9	6,6
K ⁺	234	840	200	73	152	98	141	7,5	25
Li ⁺	15	45,1	15,9	5,7	7,6	6,1	5,1	0,5	2,0
Ca ⁺²	8,5	280	25	4,4	4,7	47	60	94	46,1
ΣB	83	206	26	36	68	66	38	1,4	2
F	8,4	2,9	9	1	1,8	1,5	3,4	3	11
H ₄ SiO ₄	1273	1199	992	470	1215	434	530	113	298
Cl/SO ₄	1438	828	173	23,4	66,5	40	22	0,22	0,63
CO ₂ /N ₂	157	200	322	53	94	60,5	4,3	0,1	1,4

Примечание. $H = n \cdot 10^{18}$ Дж; $Q = \text{мВт/м}^2$; Cl/SO₄ — ат. отн. для максимальной хлоридности гидротерм; K, Li, Ca, B, F — максимальные содержания в гидротермах; CO₂/N₂ — об. отн.; 1 — Бродлендс; 2 — Эль-Татио; 3 — Вайракей; 4 — Стимбот-Спрингс; 5 — Каверау; 6 — Узон; 7 — Паужетка; 8 — Паратунская; 9 — Больше-Банная. Таблица составлена с учетом данных ряда работ [25, 62, 211, 261, 280, 304, 334, 338, 371, 403, 406].

компоненты катионной группы обнаруживают более слабую зависимость (щелочные металлы) или ее отсутствие (кальций). Одна из причин этого — отмеченная выше зависимость содержаний и отношений катионов от состава вмещающих пород.

Относительные количества калия, рубидия, лития и цезия возрастают с увеличением H , при этом величина Na—K отношения уменьшается от 54 до 9,4, K—Rb — от 375 до 97, Na—Li — от 460 до 87 (см. рис. 16). Подобные распределения отношений элементов возникают как результат совместного действия теплового и химического (состав исходных пород) факторов. При этом отмечается преобладающее влияние состава пород, подтверждающееся симбатным поведением

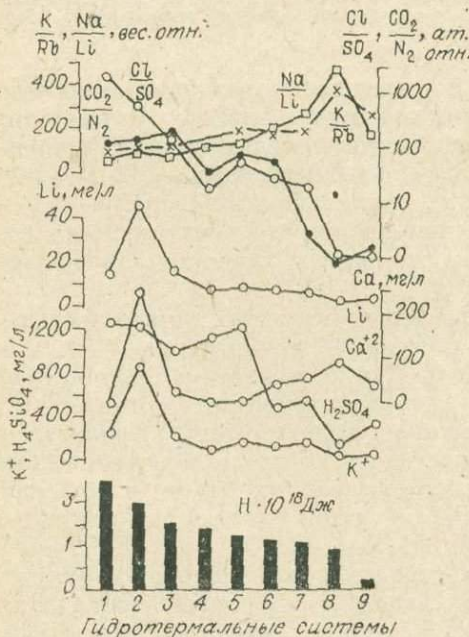


Рис. 16. Зависимость между теплосодержанием недр гидротермальных систем ($H \times 10^{18}$ Дж) и химическим составом термальных вод [по данным 25, 62, 211, 261, 280, 304, 338, 371, 403, 406].

1 — Бродлендс, 2 — Эль-Татио, 3 — Вайракей, 4 — Стимбот-Спрингс, 5 — Каверау, 6 — Узон, 7 — Паужетка, 8 — Паратунская, 9 — Больше-Банная.

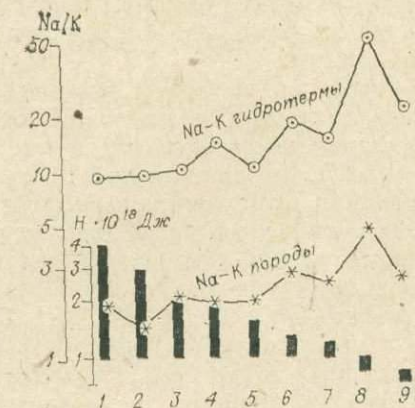


Рис. 17. Соотношение между теплосодержанием ($H \times 10^{18}$ Дж) и величиной атомных отношений Na/K в гидротермах и вмещающих неизменных породах.

Усл. обозн. см. на рис. 16.

Геохимические индикаторы вод гидротермальных систем

Тип вод	$(\text{Rb}/\text{Cl})_{\text{ат}} \times 10^6$ *	$(\text{Cs}/\text{Cl})_{\text{ат}} \times 10^6$ *	$t, ^\circ\text{C}$	Литературный источник
<i>Холодные и термальные рассолы</i>				
Кембрийские рассолы платформы	27,4	1,9	80—95	[50]
Рассолы нефтегазовых площадей Сахалина и Японии	6,7	2,6	90—100	[44, 46]
Хлоридно-углекислые рассолы Закарпатья	15,2	3,1	40—50	[50]
Термальные рассолы осадочного генезиса, Арима	32,4	9,4	94	[405]
<i>Хлоридно-щелочно-металльные гидротермы вулканогенного типа</i>				
Ахуачапан	277	95	250	[375]
Эль-Татио	320	396	250	[271]
Бродлендс	650	260	298	[344]
Каверрау	238	156	250	[301]
Вайотапу	480	230	200	»
Вайракей	400	270	250	»
Паужетка	220	130	219	Данные автора
Узон	113	65	—	[78]
Косо Хот-спрингс	—	108	195	

Примечание. Звездочкой отмечена максимальная хлоридность.

кривых изменения $\text{Na}-\text{K}$ отношений для пород и растворов (рис. 17).

Соотношения хлора, углекислоты и сульфат-иона контролируются величиной теплового потока гидротермальных систем. Соотношения $(\text{Э}/\text{Cl})_{\text{ат}} \times 10^6$ ($\text{Э} - \text{Li}, \text{Bb}, \text{Cs}$) уменьшаются с уменьшением плотности теплового потока и теплосодержания (H) вне зависимости от исходных вмещающих пород: Li/Cl — от 42 000 (Бродлендс) до 14 200 (Паратунка), Rb/Cl — от 650 (Бродлендс) до 125 (Паратунка) и Cs/Cl — от 396 (Эль-Татио) до 20 (Паратунка). Перечисленные отношения могут считаться геологическими индикаторами высокого теплопотока или интенсивности теплового питания гидротермальных систем. Особенно это касается $\text{Rb}-\text{Cl}$ и $\text{Cs}-\text{Cl}$ отношений, величины которых выделяют гидротермальные системы среди «невулканических» термальных вод идентичного гидрохимического класса (табл. 16).

Однозначная зависимость между изменяющимся значением теплового питания гидротермальных проявлений во времени и химическим составом вод (теплоносителя) позволяет рассматривать их в качестве единых геохимических и теплоэнергетических систем.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ГИДРОТЕРМ СОВРЕМЕННЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Выделение нами «геохимических типов» не основано на представлениях о генезисе вод и не равнозначно классификациям термальных вод, составленным в различное время для гидротерм вулканических областей Е. Алленом и А. Деем [245], Д. Уайтом [400], В. В. Ивановым [69, 70], О. Н. Толстихиным [220], А. В. Щербаковым [235], Е. А. Басковым и С. Н. Суриковым [18]. В основу классификаций были положены одновременно независимые (температура, газовый состав, условия формирования) и функциональные (pH , Eh , химический состав) признаки. Идентификация же геохимических типов базируется на использовании формальных методов (например, кластер-анализа) количественной оценки связей меж-

Класс	Геохимический тип		Химический
	Глубинная высокотемпературная фация	Субповерхностная низкотемпературная фация	Формулы Курлова
Хлоридный	1 Хлоридно-щелочно-металльный, бор-литиевый		$\frac{\text{Cl}(93-100)\text{SO}_4(0-7)}{\text{NaKLi}(95-99)\text{CaMg}(1-5)}$
		5 Хлоридно-сульфатный щелочно-металльный	$\frac{\text{Cl}(36-77)\text{SO}_4(6-63)}{\text{NaKLi}(50-80)\text{CaMg}(20-50)}$
		6 Хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный щелочно-земельный	$\frac{\text{Cl}(67-87)\text{SO}_4(15-27)\text{HCO}_3 7}{\text{NaKLi}(30-50)\text{CaMg}(50-70)}$
	2 Хлоридно-щелочно-земельный, бор-литиевый		$\frac{\text{Cl}(88-96)\text{SO}_4(4-10)}{\text{NaKLi}(85-95)\text{CaMg}(5-15)}$
	3 Хлоридно-щелочно-металльный, бромный		$\frac{\text{Cl}(88-99)\text{SO}_4(1-12)}{\text{NaKLi}(90-99)\text{CaMg}(0,5-10)}$
Сульфатный	4 Сульфатно-щелочно-земельный, алюминий-борный		$\frac{\text{SO}_4(60-99)\text{Cl}(0-25)}{\text{CaMgAl}(60-90)\text{NaK}(10-30)}$
		7 Сульфатно-щелочно-земельный	$\frac{\text{SO}_4(60-95)\text{Cl}(5-30)}{\text{CaMg}(60-75)\text{NaK}(20-30)}$
		8 Сульфатно-хлоридный щелочно-металльный, фтор-борный	$\frac{\text{SO}_4(50-70)\text{Cl}(30-40)}{\text{NaK}(50-70)\text{CaMg}(30-40)}$
		9 Сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридный щелочно-металльный	$\frac{\text{SO}_4(50-70)\text{HCO}_3(20-40)}{\text{NaK}(80-95)\text{CaMg}(5-20)}$

Примечание. М — минерализация.

ду однородными по химическому составу группами вод, их редкоэлементной специализации и данных о существующей геохимической зональности гидротерм и фациях их глубинности.

Анализ полученных геохимических кластер-групп гидротерм Курило-Камчатского региона, Японии, Новой Зеландии, а также вод из глубоких скважин крупнейших гидротермальных систем мира позволил представить совокупность химических составов современных гидротерм в виде 9 геохимических типов (табл. 17).

Двухчленное деление гидротерм в зависимости от их принадлежности к глубинным и субповерхностным проявлениям (см. табл. 17) основывается на принципиальных различиях в количественном и качественном химическом составе глубинных и субповерхностных гидротерм, что подтверждается многочисленными примерами.

Выделяются две фации: глубинная — высокотемпературная (163—400°C) и субповерхностная — низкотемпературная (ниже 163°C). Здесь границей принята температура 163°C — максимум, которого достигает насыщенный пар в условиях расширения при давлении 1 атм.

Глубинной фации принадлежат три геохимических типа гидротерм (см. табл. 17), представляющих основные разновидности вод. Все остальные — их производные в условиях земной поверхности под влиянием окис-

областей современного вулканизма

состав		Типоморфные элементы, мг/л					Месторождение гидротерм
М, г/л	Газы	Li	B	F	Br	Al	
4,5—20	$\text{CO}_2 \gg \text{N}_2$, $\text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{N}_2$	10—45	50—206	1,6—3	5—43	10^{-2} — 10^{-3}	Бродлендс, Ахуачапан, Эль-Татио
2—3,5	$\text{CO}_2 > \text{N}_2$, $\text{CO}_2 \gg \text{N}_2$	6—8	36—49	1—2	$\geq 0,2$	$\geq 10^{-3}$	Стимбот-Спрингс
1,5—2,5	$\text{CO}_2 \gg \text{N}_2$, $\text{N}_2 > \text{CO}_2$	0,6—1,1	10—12	4—6	$\geq 10^{-1}$	$\geq 10^{-3}$	Икстлан
2,5—6,5	$\text{CO}_2 \gg \text{N}_2$, $\text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{N}_2$	2,4—25	10—95	1—10	3—6	10^{-1} — 10^{-2}	Паужетка, Узон, Токаану, Хаконэ
2,5—28	$\text{CO}_2 \gg \text{N}_2$	8—9	0,1—16	$\geq 0,2$	≥ 105	$\geq 10^{-3}$	Рейкьянес
1,5—6,5	$\text{N}_2 > \text{CO}_2$	10^{-2}	10—60	0	0	4—600	Мацукава, Янг-Мин-Шан (Тайвань)
1—1,5	$\text{N}_2 \gg \text{CO}_2$, $\text{CO}_2 = \text{H}_2\text{S}$	10^{-1} —0,5	$\geq 1,3$	1—2	0	$> 10^{-3}$	Паратунка
30—200	$\text{CO}_2 > \text{N}_2$, $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{S} >$ $> \text{N}_2$	$> 10^{-2}$	20—600	15—1560	0	1000	Хаконэ, влк. Ивозима
0,5—1,5	$\text{H}_2 \gg \text{CO}_2 > \text{N}_2$, $\text{CO}_2 > \text{N}_2$	$\geq 0,2$	0,7—1,1	0,2—2,5	0—0,5	$\geq 0,5$	Намаскард, Хверавеллир

ления, дегазации, конденсации насыщенного пара и разбавления низкоминерализованными водами метеогенного происхождения.

Тип 1 (хлоридный класс) — хлоридно-щелочно-металльный, бор-литиевый (см. табл. 17). Характерные представители — перегретые высокохлоридные гидротермы (8—11 г/л Cl) Бродлендс, Ахуачапан и Эль-Татио. Свойственны повышенные концентрации растворенных CO_2 и H_2S . Изотопный состав O и H отвечает метеогенным водам [355, 356, 371]. Величина Cl— SO_4 отношения достигает 600, а в бессольфатных водах Сьерро-Прието (3—34 мг/л SO_4) колеблется от 330 до 4900 [370].

Отличительным признаком данного типа служат наиболее высокие содержания лития (45 мг/л), рубидия (8,3 мг/л), цезия (17,3 мг/л), бора (206 мг/л) и стронция (4,9 мг/л). Отношения $(\text{Э}/\text{Cl})_{\text{ат}} \times 10^6$ выделяют хлоридные гидротермы среди других разновидностей хлоридных вод невулканического происхождения, например для отношений $(\text{Rb}/\text{Cl}) \times 10^6$ и $(\text{Cs}/\text{Cl}) \times 10^6$: Cl—Na — рассолы платформы — 27,4 и 1,9; Cl—Na — рассолы нефтегазоносных площадей — 6,7 и 2,6; Cl— CO_2 — рассолы зон разломов (Вышково) — 15,2 и 3,1. Термальные рассолы Зеленых туфов (Япония) — 32,4 и 9,4; Cl—Na — гидротермы геохимического типа 1—277—650 и 95—396 [50, 344, 370, данные автора].

Свободная газовая фаза содержит 98—100% CO_2 , примесь водорода, аргона, гелия.

Тип 2 (хлоридный класс) — хлоридно-щелочно-земельный, бор-литиевый. Аналогичен первому типу, но с доминирующей ролью Са (5—15 экв. %). Иногда как региональный типоморфный признак появляется примесь Mg (1—6 экв. %). К этому типу гидротерм относится наибольшее количество крупных гидротермальных систем Курило-Камчатского региона, Новой Зеландии. Воды многих из них несут следы метаморфизма, иногда обладают сложным катионным составом, отмечается наличие сульфат- и бикарбонат-ионов (первые экв. %). Судя по изотопному составу О и Н, происхождение вод метеогенное [355, 356, 372].

Гидротермы обогащены литием (25 мг/л), рубидием (2,4 мг/л), цезием (2,3 мг/л) и бором (95 мг/л), имеют аналогичные типу 1 величины отношений $(\text{Li}/\text{Cl}) \times 10^6$, $(\text{Rb}/\text{Cl}) \times 10^6$, $(\text{Cs}/\text{Cl}) \times 10^6$ и $(\text{B}/\text{Cl}) \times 10^6$: 33 600, 320, 396 и 72 000 соответственно. Газовая фаза на 80—100% представлена CO_2 с примесью N_2 , H_2S , Ar и CH_4 .

Тип 3 (хлоридный класс) — хлоридно-щелочно-металльный, бромный, объединяет группу современных гидротерм «берегового» типа.

По изотопному составу О и Н отмечается значительная примесь морской воды.

Гидротермы характеризует высокое содержание брома (109 мг/л) и стронция (10 мг/л). Отношение $(\text{Br}/\text{Cl}) \times 10^3$ колеблется от 1,4 до 1,54. Свойственны низкие количества кальция и магния при высокой минерализации (до 28 г/л). В составе растворенных газов преобладает CO_2 .

Представители этого типа — гидротермы Рейкьянес (Исландия) и Атагава (Япония).

Тип 4 (сульфатный класс)* — сульфатно-щелочно-земельный, алюминий-борный. В составе катионов преобладают Са + Mg + Al + Fe, концентрации бора повышены (10—60 мг/л). Воды этого типа накапливают галлий и германий [226]. Относительная щелочнометальность меньше единицы свидетельствует о полной перестройке катионного состава, когда «дефицит» одновалентных катионов щелочных металлов компенсируется H^+ -ионом, а воды приобретают ярко выраженные кислотные свойства ($\text{pH} = 3,3$). Сумма одновалентных катионов неэквивалентна хлору, главную роль играют алюминий и кальций. В существенных количествах (до 72 экв. %) появляются ионы NH_4 . Гидротермы представлены водами широко известных гидротермальных систем Мацукава, Тамагава и Юмато (Япония), Янг-Мин-Шан (Тайвань). В главной фазе преобладает азот.

Тип 5 (хлоридный класс)** — хлоридно-сульфатный щелочно-металльный, по геохимической специализации качественно аналогичен типу 1. Обычно неэквивалентен по Na—Cl. Является переходной ступенью к сульфатному классу гидротерм, характеризуясь высокой величиной относительной щелочнометальности — до 90. Типичные представители — крупные гидротермальные системы «островодужных» и «континентальных» регионов, например Стимбот-Спрингс (США), Ангано (Италия).

Изотопный состав Н и О гидротерм типичен для локальных метеорных вод. Гидротермы претерпевают регрессивную стадию развития в связи с охлаждением [403] и смешением с окислительными метеорными водами.

Тип 6 (хлоридный класс) — хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный щелочно-земельный. Представляет сильно окисленные метеорные воды, в которых магний часто преобладает над кальцием [46, 355, 356, 381]. Характерен для субповерхностных условий периферии гидротермальных систем. Газовая фаза включает CO_2 и N_2 в различных, иногда равных соотношениях.

* Отнесение этого геохимического типа вод к глубинной фации условно. Очевидно, в большей мере он принадлежит сульфатным рассолам типа Чезано (Италия). В то же время гидротермы Мацукава и другие, как правило, генетически связаны с газогидротермальной деятельностью активных вулканов, свойственной именно для субповерхностной фации. Изотопный состав О и Н аналогичен метеогенным водам.

** Типы 5—8 являются производными.

Тип 7 (сульфатный класс) — геохимический тип субповерхностных гидротерм сульфатного (сульфатно-хлоридного) щелочно-земельно-натриевого состава с переменными соотношениями N_2 , CO_2 , H_2S и CH_4 в газовой фазе. По имеющимся данным, характерен, в частности, для «древних» гидротермальных систем типа Больше-Банной и Паратунской (Камчатка). А. И. Сережников и И. А. Клименко [208] описывают аналогичные типы термальных вод под названиями «Паратунский» и «Банний», отличающиеся преобладанием SO_4 (92—65 экв. %) над хлором, низкими концентрациями бора, лития (0,7—1 мг/л) и CO_2 (10—12 мг/л).

По данным изотопного состава O и H представлен водами метеорного происхождения [123]. Тип 7 характеризует гидротермы «регрессивной» стадии развития [224], окисленные, сильно охлажденные и разубоженные молодыми метеорными водами низкой (около 0,15 г/л) минерализации [123].

Тип 8 (сульфатный класс) — сульфатно-хлоридный щелочно-металльный, фтор-борный. Выступает как конденсат высокотемпературных фумарол активных вулканов (влк. Мутновский, Хаконэ, Иводзима, Белый остров и др.). Гидротермы обладают низкой кислотностью (0,5—1 ед. pH) и высокой минерализацией (от 30 до 200 г/л). Водам подобного типа свойственны уникальные содержания фтора (до 1,65 г/л), бора (до 0,6 г/л) и алюминия (до 1 г/л).

Тип 9 (сульфатный класс) — сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные щелочно-металльно-кальциевые гидротермы, часто с преобладанием водорода в газовой фазе. Специфически «исландский» тип гидротермальных систем. Воды с подобными составами представляют собой преимущественно высокотемпературные конденсаты глубинного или вторичного пара с низкой минерализацией, образуя широкий спектр метеогенных вод смещения по данным изотопного состава O и H. К этому геохимическому типу примыкают углекислые группы вод с переменным количеством сульфат- и хлор-ионов, представляющие ведущий тип гидротерм Исландии [10, 97, 98]. Предполагается, что обогащение гидротерм сульфат-ионом — следствие окисления глубинного сероводорода в субповерхностной зоне, приводящее к формированию распространенных собственно сульфатно-гидрокарбонатных гидротерм.

Помимо перечисленных типов гидротерм встречены и экзотические воды, например хлоридные фторсодержащие, представляющие конденсаты высокотемпературных фумарол [33, 319, 351]. Эти и подобные им воды не рассматриваются как самостоятельные геохимические типы из-за их ничтожной распространенности и отсутствия постоянных резервуаров.

Многочисленные геохимические данные по 250 гидротермальным системам и группам термальных источников позволяют сделать ряд выводов.

1. Подавляющее большинство (~98%) составов гидротерм делится на два класса — хлоридные и сульфатные, причем первых примерно в 4 раза больше:

2. Наблюдается независимое изменение компонентного состава свободной газовой фазы от одного геохимического типа (или группы) гидротерм к другому. В то же время в целом для хлоридного класса гидротерм характерны существенно углекислые составы газовых смесей, а для сульфатного — существенно азотные или азотно-углекислые.

3. Геохимические типы гидротерм субповерхностной фации являются производными гидротерм глубинной фации, отражающими уровень метаморфизации их химического состава в условиях земной поверхности.

ГЕОХИМИЯ ТИПОМОРФНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ В СИСТЕМЕ «ВОДА—ПОРОДА»

Геохимические типы гидротерм в областях современного вулканизма обладают типоморфизмом в отношении распределения большой группы редких элементов: Li, Rb и Cs, Au и Ag, As и Sb, B, Sr и Ba. В этом разделе

ле мы рассмотрим некоторые редкие элементы и геохимически связанные с ними главные компоненты, имеющие важное значение при решении вопросов генезиса гидротермальных систем. Все закономерности распределений анализируются с позиций массопереноса в системе «вода — порода».

Литий, рубидий и цезий

Геохимия этих элементов и распределение их в различных типах вод описаны в ряде работ [11, 164, 238, 279, 283, 287, 301].

Термальные воды вулканических областей в целом содержат следующие средние концентрации (мг/л): лития — 7,4, рубидия — 2,6, цезия — 0,35. Атомные отношения Li/Rb; Rb/Cs, Li/Cs равны соответственно 35; 2,69; 94.

Среди всех известных разновидностей хлоридных минерализованных вод Земли гидротермы геохимических типов 1 и 2 выделяются в особую группу вод по степени накопления Li, Rb и Cs относительно Cl. Редкие щелочи сконцентрированы преимущественно в водах чисто хлоридного профиля (более 93 экв. % Cl).

Количества Li, Rb и Cs в расчете на 10^6 атомов хлора — $(\text{Э}/\text{Cl})_{\text{ат}} \times 10^6$ — изменяются следующим образом [50, 212, 282, 302]:

платформенные рассолы кембрийского возраста (137 г/л Cl) — 2000, 27, 1,9;

рассолы нефтегазоносных структур, олигоцен (134 г/л Cl) — 1000, 6,7, 2,6;

углекислые рассолы прогибов, Вышково (75,7 г/л Cl) — 1000, 15,2, 3,1;

геотермальный рассол Арима (43 г/л Cl) — 6500, 32,4, 9,4;

гидротермы Ахуачапан (41,1 г/л Cl) — 12000, 277, 95;

гидротермы Эль-Татио (9,1 г/л Cl) — 24200, 320, 396;

гидротермы Бродлендс (1,8 г/л Cl) — 42000, 538, 260.

Концентрированию щелочей в гидротермах способствуют их более высокие относительно рассолов температуры — 240—300°C.

Однако в условиях высокотемпературного газового переноса концентрирование лития, рубидия и цезия не достигает уровня гидротерм. Об этом свидетельствуют величины отношений $(\text{Э}/\text{Cl})_{\text{ат}} \times 10^6$ в хлоридных конденсатах (18,2 г/л Cl) высокотемпературных (1100°C) газовых струй из горнитосов Южного прорыва (влк. Толбачик): Li/Cl — 52,5, Rb/Cl — 22,4 и Cs/Cl — 4,4 [160].

Несмотря на различное толкование происхождения повышенных концентраций редких щелочей в современных гидротермах, установлены следующие закономерности их распределения.

1. В гидротермальных растворах литий существенно преобладает над суммой рубидия и цезия. Атомное отношение Li/(Rb + Cs) колеблется от 9,5 до 760, а соотношение Rb/Cs — от 0,04 до 80 в различных типах гидротерм.

2. Между литием, рубидием, цезием и хлором в гидротермах геохимического типа 1 существуют близкие к прямым зависимости.

3. Весовые количества редких щелочных металлов в современных гидротермах коррелируются с температурой.

Эти закономерности в той или иной степени проявляются в отдельных гидротермальных системах. В то же время сопоставление распределений редких щелочных элементов в различной геологической обстановке для однотипных гидротерм дает возможность установить более общие связи при рассмотрении гидротермальных растворов и вмещающей их среды в качестве единой геохимической системы.

Изучение распределения концентраций лития в зависимости от содержания хлора в пяти крупнейших геотермальных районах — Токаану-Вайи и Бродлендс, Узон-Гейзерный, Наужетский и п-ов Изу (Япония) — показало наличие трех неперекрывающихся областей распределения лития с постоянным уровнем содержания хлора. Область низких содержаний

лития (до 1,5 мг/л) в гидротермах Атагава, Катазе-Ширада и других на п-ове Изу ограничена величиной атомного отношения $(Li/Cl) \times 1000 = 7,6$. Область средних содержаний лития (до 6 мг/л) в гидротермах Паужетской и Узонской гидротермальных систем ограничена отношением $(Li/Cl) \times 1000 = 17,9$. Область высоких содержаний лития (до 15 мг/л) ограничена пределами отношений $(Li/Cl) \times 1000$ от 28,2 до 42,5. Различные концентрации лития в однотипных гидротермах при одинаковом уровне хлоридности вод коррелируются с различной основностью вмещающих водоносных толщ вулканитов, количественно выражающейся в неодинаковых величинах отношений Na/K и $(Na + K)/Ca$. Величина отношения $(Na/K)_{\text{пород}}$ низкой области концентраций лития равна 5,3–6,3, средней — 2,64–2,93 ($(Na + K)/Ca_{\text{пород}} = 1,99–2,9$), высокой — 1,9–2,1 ($(Na + K)/Ca_{\text{пород}} = 4,2–5,75$).

Более конкретные соотношения устанавливаются при сопоставлении величины атомных отношений щелочных и щелочно-земельных элементов в гидротермальных растворах и вмещающих неизмененных породах, как это было сделано для натрия и калия. Полученные зависимости однозначно свидетельствуют о закономерной связи между отношениями щелочных металлов в гидротермальных растворах и вмещающих породах. Различия абсолютных содержаний лития при одинаковом уровне хлоридности гидротерм также коррелируются с величинами отношений $(Ca/Li)_{\text{породы}}$.

Результаты химических анализов водных вытяжек из гидротермально измененных пород скважины Р-113 (Паужетское месторождение) показали существенную разницу в величинах отношений Li/Rb исходных пород и водной фазы, обогащенной редкими щелочами. Они свидетельствуют об интенсивном переходе в раствор лития, рубидия, цезия при взаимодействии пород с гидротермальными растворами в широком диапазоне температур и давлений. При этом намечается такая последовательность количественного перехода элементов в раствор при равном начальном содержании в породах: $Li > Cs > Rb$.

Наиболее детально изучено поведение лития в системе «хлоридно-щелочно-металльный гидротермальный раствор + CO_2 — породы». Многочисленные данные анализов вод этого состава указывают на существование зависимостей между содержаниями лития, фтора, кальция и углекислоты в виде HCO_3^- . Высокохлоридные гидротермы геохимических типов 1 и 2 характеризуются обратной зависимостью содержаний лития и фтора (рис. 18, А). Наиболее высокие концентрации лития (25–40 мг/л) присущи богатым кальций-ионом хлоридно-натриевым водам Эль-Татио,

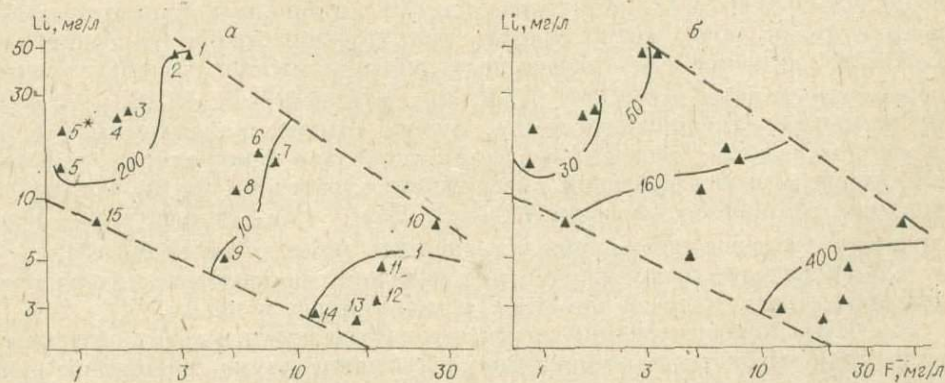


Рис. 18. Соотношение лития и фтора в хлоридно-натриевых гидротермах по данным анализов вод из скважин:

а — тренд содержаний Ca^{+2} , б — тренд содержаний HCO_3^- ; 1, 2 — Эль-Татио, 3, 4 — Ахуачапан, 5 — Токаану, 6 — Вафракей, 7 — Бродленде, 8 — Вайотану, 9 — Норриш Гейзер бассейн, 10 — Пуга, 11 — Верхний Гейзер бассейн, 12 — Вест Тумб Пулс, 13 — Нижний Гейзер бассейн, 14 — Лонг-Вэлл.

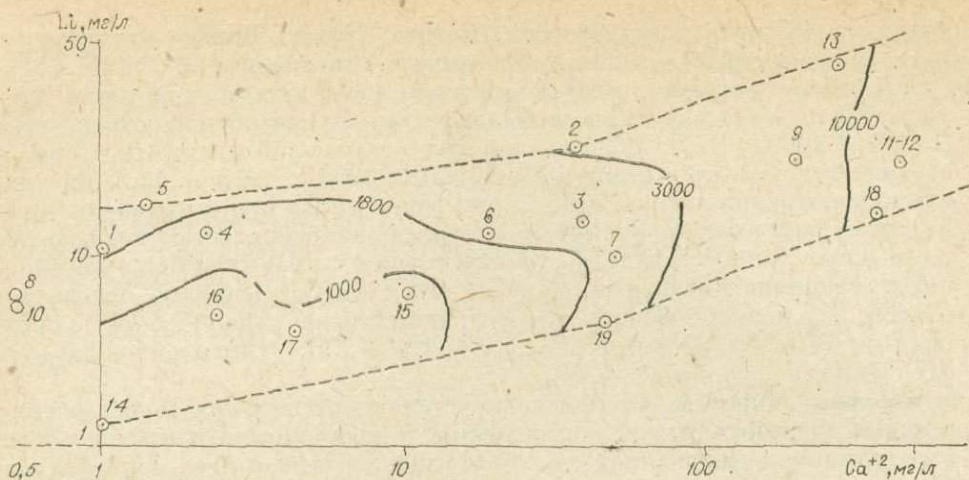


Рис. 19. Зависимость концентраций лития и кальция в хлоридно-щелочно-металльных гидротермах.

Тренды — изолинии содержания хлора; 1 — Вайотапу, скв. 4; 2 — Токаану, скв. 8; 3 — там же, скв. 11; 4 — Бродленде, скв. 2; 5 — там же, скв. 7; 6 — Вайракей, скв. 71; 7 — Ротокава, скв. 2; 8 — Каверау, скв. 2; 9, 10 — Каверау, скв. 8; 11, 12 — Ахуачапан, А-1,2; 13 — Эль-Татио, скв. 2; 14 — Ловг-Валли, Е-9; 15 — Норриш Гейзер бассейн, УР-21; 16 — Пуга, скв. GS-2; 17 — Стивбот-Спринге, GW-2; 18 — Сьерро-Прието, скв. 11; 19 — Узон.

Ахуачапан и Токаану, содержащим при этом наименьшие количества фтора (от 3 до 0,8 мг/л).

Эта закономерность демонстрируется конфигурацией тренда концентраций Ca^{+2} в пределах корреляционного поля $\text{Li}-\text{F}$ (см. рис. 18, А). Однако имеется обратная связь тренда Ca^{+2} -иона с распределением бикарбоната HCO_3^- (см. рис. 18, Б). Положительная связь концентраций лития и кальция в хлоридно-щелочно-металльных гидротермах осуществляется синхронно с ростом их хлоридности в диапазоне от 1 до 15 г/л (рис. 19). Здесь видно, что конфигурация корреляционного поля, и в частности вариации концентраций лития, связана с изменением хлоридности при сохранении одинаковой концентрации Ca^{+2} -иона.

Таким образом, гидротермальные растворы хлоридного типа выступают в роли концентратов лития в том случае, если они обогащены Ca^{+2} -ионом. Как следует из полученных соотношений, а также физической химии растворов электролитов и физико-химического эксперимента для подобных систем [121], конкурентом лития в хлоридных системах выступает фтор-ион, образующий относительно труднорастворимое соединение LiF , в то же время этот процесс подавляется в высококальциевых водах образованием комплексов CaF^+ , CaF_2 или твердой фазы CaF_2 . В результате организуется сложная система физико-химических взаимодействий, в которой выделяются две подсистемы: «порода» — контролирует в сфере реакционных взаимодействий поступление в растворы фтора, лития и кальция, а также соотношения Li/Ca , $\text{Li}/(\text{Rb} + \text{Cs})$ — и «раствор» — контролирует валовое содержание углекислоты, комплексов HCO_3^- , CO_3^{2-} .

В заключение сформулируем ряд выводов о закономерностях распределения редких щелочей металлов в гидротермах в целом.

1. Вариации концентраций лития, рубидия и цезия в водах отдельных гидротермальных систем могут быть объяснены двумя причинами: принадлежностью вод к различным геохимическим типам и проявлением процессов смешения гидротерм с метеогенными водами и стерильными конденсатами пара.

2. Различия в содержаниях щелочных металлов в отдельных гидротермальных системах или в их группах обусловлены факторами регионального порядка — геохимическими типами вод и влиянием акваторий моря.

3. Поступление редких щелочных металлов в гидротермальные растворы контролируется химическим составом вмещающих пород, температурой гидротерм и зависит от их «емкости» [121], объединяющей хлоридность, фторидность, газосодержание, рН и другие особенности химического состава системы.

Стронций

Аналитическая информация о содержаниях стронция пополнилась лишь в последние 10—15 лет в связи с развитием инструментальных высокочувствительных методов анализа вод — пламенно-фотометрических и атомно-абсорбционных. Оказалось возможным снижение предела обнаружения стронция даже в сульфатной среде до 10 мкг/л. Таким образом, была произведена оценка низких концентраций стронция (0,1—0,01 мг/л) в различных геохимических типах гидротерм (табл. 18, 19).

Характерной чертой распределения стронция в термальных водах является корреляция его содержания с концентрациями кальция, что обусловлено близкими химическими свойствами этих щелочно-земельных металлов. Растворимость карбонатов и сульфатов Ca и Sr также близка, одинаковы и координационные числа ионов Ca^{+2} и Sr^{+2} в водных растворах (по 8).

Детальные исследования распределения стронция в различных типах гидротерм Паужетского месторождения показали, что его концентрации определяются содержаниями Ca и сульфат-иона и динамикой взаимодействия с вмещающими породами. Наиболее обеднены стронцием низкоминерализованные конденсаты паровых струй и источники таких конденсатов с содержанием кальция от 2 до 19,5 мг/л и отношением Ca/Sr = 300—1000 (см. табл. 18). В то же время гидротермы этого геохимического типа сульфатно-хлоридного состава, обогащенные кальцием, характеризуются наиболее высокими содержаниями стронция (до 10 мг/л). Типичным в этом отношении является состав Озерновских источников с температурой 80—85°C (1,4—1,7 мг/л Sr, отношение Ca/Sr = 220—250), а также группа Гольгинских вод (6,3—10,2 мг/л Sr, отношение Ca/Sr = 41—43). Повышенными содержаниями стронция отличаются воды геохимического типа 1 — хлоридно-натриевые гидротермы, для которых наблюдается более четкая зависимость содержания Sr от их «щелочноземельности» и величины отношения Na/K.

Таблица 18

Содержание стронция в гидротермах Камчатки, мг/л

№ п/п	Источники	Sr	Ca/Sr	№ п/п	Источники	Sr	Ca/Sr
1	Паужетские	0,88	157	16	Гейзер Аверьев	0,05	699
2	Озерновские	1,51	219	17	Малый	0,04	229
3	Конденсаты пара, Паужетка	0,36	250	18	Щель	0,08	420
4	Гольгинские	7—10	43—41	19	Парящий	0,04	1202
5	Нижне-Кошелевские	0,1—1,5	182—396	20	Руч. Прозрачный	0,03	546
6	Верхне-Кошелевские	0,35	311	21	Сторожевские	0,1	1309
7	Сивучинские	0,8	146	22	Иультинские	0,2—0,3	1562
8	Гейзер Бурлящий	0,03	567	23	Паратунка, скв. 49	1,12	—
9	Конус	0,06	400	24	Карымчинские	0,197	—
10	Первенец	0,08	79	25	Паратунка	0,752	—
11	Сахарный	0,06	794	26	Узон	2,389	—
12	Великая	0,08	486	27	Узон, 1-й участок	0,1	—
13	Большой	0,05	747	28	Узон, цепочка	0,8	26
14	Неожиданный	0,01	1377	29	Эссовские	0,12	1580
15	Восьмерка	0,08	721				

Примечание. № 1—22; 27—29 — данные автора; 23—26 — [134]. Анализы выполнены в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР в 1976—1979 гг. Аналитики М. М. Белохвостова, В. М. Новиков, О. А. Пройдакова.

Содержание стронция в гидротермах о. Кунашир, мг/л

№ п/п, ат. отн.	Источник	t, °C	Sr ⁺²	Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	Ca/SO ₄ ат. отн.
30	Сульфатные воды влк. Менделеева	78	0,072	10,5	413	320
31	Нижнеменделеевский источник 2, сульфатно-хлоридные гидротермы	87	0,09	92,3	1015,4	2241
32	То же	88	0,189	118,0	813,6	1364
33	Нижнеменделеевский источник 4, сульфатно-хлоридные гидротермы	81	0,13	52,5	736,2	882
34	Верхнедокторские источники, хлоридно-сульфатные, натриевые гидротермы	46	0,05	67,5	503,6	2951
35	То же	45	0,05	76,5	515,6	3344
36	Источник Провальный колодец, хлоридно-сульфатные, натриевые гидротермы	82	0,09	126,0	868,5	3060
37	Скв. 30а Нижнеменделеевского участка, хлоридно-сульфатные воды	130	0,34	211,8	1516	1361
38	Горячий пляж, скв. 36, хлоридно-сульфатные, натриево-кальциевые гидротермы	155	0,41	151,9	235,4	810

Снижение уровня содержаний стронция в хлоридно-натриевых гидротермах при сравнительно постоянном отношении Ca/Sr (около 150) обусловлено разбавлением их конденсатами паровых струй зоны разгрузки с минерализацией 30—45 мг/л.

Дифференциация вод в зависимости от Na—K отношения, с одной стороны, отражает степень смешения различных типов гидротерм с конденсатами глубинных паровых струй, имеющих низкую минерализацию и стерильных по отношению к стронцию, а с другой — степень взаимодействия с вмещающими породами. Вновь образованные конденсаты, не успевшие обогатиться компонентами вмещающих пород, имеют низкие отношения Na/K, унаследованные от гидротерм типа 1. Во всех случаях наблюдается изменение содержаний калия по отношению к натрию, обусловленное ионообменными процессами между термальными водами и глинистой фракцией гидротермально измененных пород.

Аналогичные рассмотренным закономерности распределения стронция в различных типах гидротерм обнаруживаются и при обсуждении данных по крупнейшим гидротермальным системам мира (табл. 20). Диа-

Таблица 20

Содержание стронция в водах гидротермальных систем мира, мг/л

№ п/п	Гидротермальная система, тип вод	t, °C	Sr ⁺²	Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	Ca/Sr ат. отн.	Литературный источник
39	Ахуачапан, скв. Ah-1, хлоридно-натриевые	228	3,04	440	29	316	[270]
40	Эль-Татио, скв. 1, хлоридно-натриевые	290	3,2	297	38	203	[330]
41	Стимбот-Спрингс, источник № 8, хлоридно-сульфатно-натриевые	89	0,5	5,0	100	22	[405]
42	Морган, источник Гловер (Калифорния, США)	95,4	14,0	79	79	12	[405]
43	Сьерро-Прието, хлоридно-натриевые	260	7—25	40—950	0—56	83—296	[348, 352]
44	Чезано, сульфатно-хлоридные	210	0,05	43	91 010	1879	[263]
45	Флегрейские поля (Италия), хлоридно-натриевые *	72 88	0,3 3,5	53 385	813 630	386 240	[249]
46	Буиллант (Гваделупа), скв. Во-2*	245	18,7	2230	—	260	
47	Намафьядль (Исландия), источник Грот Гриптагна, сульфатно-гидрокарбонатные *	41	0,02				[130]
48	Рейкьянес (Исландия), скв. П-2, хлоридно-натриевые	147	8,38	2239	3,18	584	[363]

Примечание. Звездочкой отмечены типы вод, обогащенные морской водой.

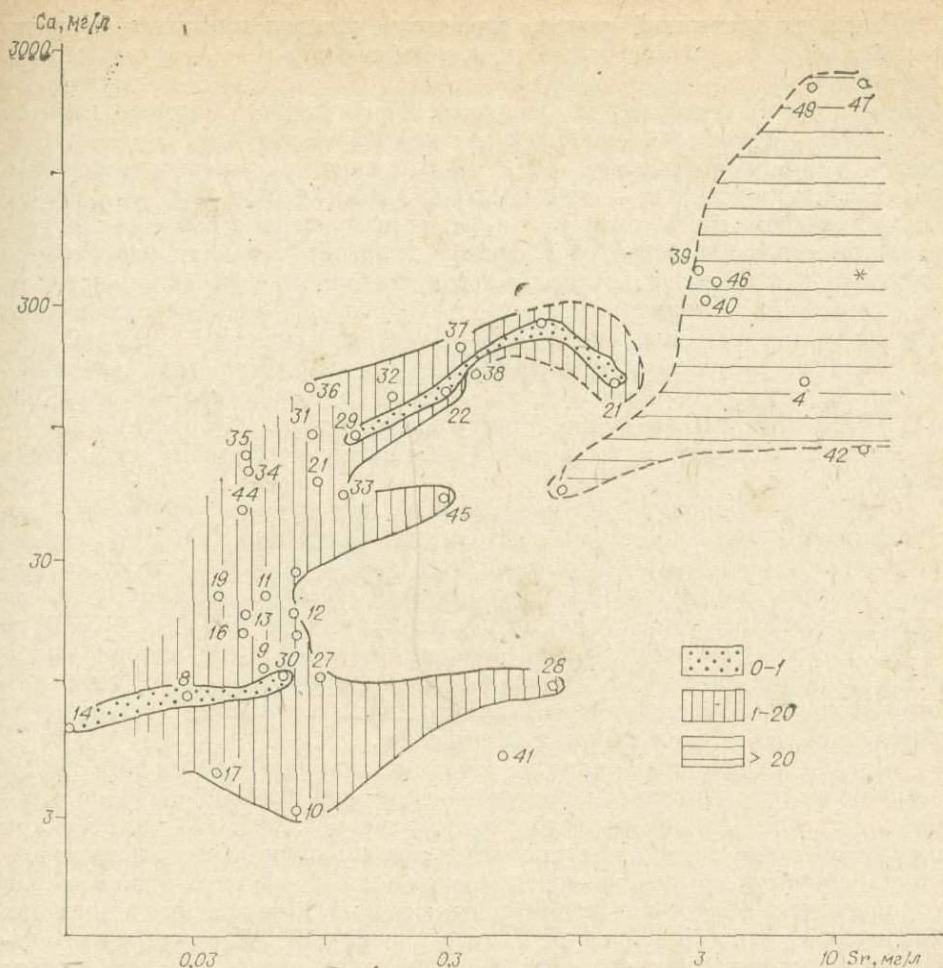


Рис. 20. Тренд атомных отношений Cl/SO_4 в корреляционном поле $Ca-Sr$ для гидротерм различных типов. Цифры соответствуют порядковым номерам в табл. 18—20; звездочкой отмечена океаническая вода.

пазон концентраций стронция 0,01—25 мг/л, а атомных отношений Ca/Sr —20—3500. Наибольшими содержаниями характеризуются низкосульфатные высокотемпературные гидротермы Сьерро-Прието — 25 мг/л, источники Морган (Калифорния) — 14, Эль-Татио — 3,2 и Ахуачанан — 3,04 мг/л. Повышенные количества стронция отмечаются и для береговых гидротермальных систем с участием морских или океанических вод: прибрежные гидротермы Флегрейских полей — 3,5 мг/л, Рейкьянес — 8,4, Буиллант (Гваделупа) — 18,7 мг/л.

В корреляционном поле $Ca-Sr$ максимальные концентрации стронция приурочены к гидротермам существенно хлоридно-щелочно-земельного типа с $Cl-SO_4$ отношением >20 (рис. 20). В эту часть диаграммы попадают и гидротермы «морского» типа (точки 47, 49). Область хлоридно-сульфатных составов гидротерм типа Горячий пляж — влк. Менделеева характеризуется низкими отношениями Cl/SO_4 — от 0 до 1.

Изотопный состав стронция современных гидротерм

Для выяснения путей миграции стронция в процессе гидротермальных преобразований пород и формирования химического состава термальных вод Паужетского месторождения нами проводились систематические исследования изотопного состава стронция [172].

Изучался изотопный состав стронция четырех генетических групп термальных и поверхностных вод: глубинных хлоридно-натриевых гидротерм, сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридных конденсатов глубинного пара, сульфатных и сульфатно-гидрокарбонатных вод грязевых воронок на площади термопроявлений, речных вод и атмосферных осадков. Глубинные хлоридно-натриевые воды характеризуются значительным разбросом величин $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — от 0,7033 (скв. РЭ-110) до 0,7056 (скв. РЭ-2). Изменения изотопных отношений в целом не связаны с вариациями концентраций микрокомпонентов в составе гидротерм, однако наблюдается близкая к гиперболической зависимость изотопного состава стронция от его содержания в термальных водах, отражающая процессы смешения. Существование подобных отношений отмечалось ранее [112, 172]. С другой стороны, результаты измерений изотопного состава для хлоридно-натриевых гидротерм четко делятся на две группы значений: от 0,7030 до 0,7037 и от 0,7045 до 0,7066. Между этими группами гидротерм нет существенных различий в химическом составе, указывающих на степень смешения.

Сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные кальциевые конденсаты, появляющиеся в виде термальных источников на субповерхностных термопроявлениях (Восточно-Паужетское, Северо-Камбальные струи и др.) или выполняющие бессточные грязевые фумарольные воронки, характеризуются относительно высокими величинами $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — от 0,7040 до 0,7067. Гидротермы данного типа содержат относительно большие количества стронция (до 1,36 мг/л), накапливающегося в результате интенсивного растворения и смыва солей с поверхности термальных площадок и упаривания вод мелких замкнутых водоемов.

В водах тающих снежников на западных склонах Камбального хребта и верховьях руч. Быстрого обнаружено наиболее высокое значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для поверхностных вод, равное 0,7095. По химическому составу снеговая вода соответствует хлоридно-сульфатному натриевому типу. Щелочи резко преобладают над кальцием и магнием. Общий состав этих вод идентичен составу атмосферных осадков, выпадающих в пределах побережья Охотского моря или Тихого океана [19]. Снежинки длительное время формируются под влиянием акватории океана, поставляющего массы галогенов и солей стронция в виде пылевой примеси к осадкам. В конечном счете воздействие океана приводит к заражению снега и талых вод растворенным стронцием с «морским» изотопным отношением 0,7095—0,7098. Поверхностные водотоки из снежников питают многочисленные ручьи, р. Паужетку и поверхность термопроявлений, принося в эти воды «морской» стронций и значительное количество хлоридов. Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ воды р. Паужетки, отобранной выше границы Паужетского термального поля, равно 0,7051. Эта величина оказывается промежуточным значением между низкими отношениями термальных вод и высокими — атмосферных осадков.

Приведенные результаты измерений изотопного состава стронция современных хлоридно-натриевых гидротерм и вмещающих пород Паужетской вулканотектонической депрессии позволяют говорить об их тождественности.

Вариации изотопного состава стронция для термальных вод, вулканитов и плагноклазов, служащих главными поставщиками стронция в растворы, совпадают.

Следует учесть, что основные эффузивы юго-западного обрамления депрессии и Гольгинские игнимбриты, имеющие наиболее высокие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7055), играют незначительную роль в составе туфов водовмещающих толщ. Поэтому верхний предел колебаний отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для пород следует ограничить величиной 0,7045.

Данные исследований позволяют природу низких «мантийных» изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в хлоридно-натриевых гидротермах на уровне пластового коллектора считать результатом унаследования гидротермальными растворами изотопных отношений 0,7033—0,7045 в процессе

активного выноса стронция из вмещающих пород — псефитовых туфов и спекшихся туфов дацитового состава в низах паужетской свиты ($Q_2^3 - N_2^3$). Слабо измененные гидротермальными процессами спекшиеся туфы, а также перекрывающие их псефитовые туфы в отложениях Паужетской вулканотектонической депрессии имеют типичные для островодужных вулканитов низкие изотопные отношения от 0,7035 до 0,7042. В то же время эти породы, подвергшиеся гидротермальным изменениям, альбитизации и цеолитизации, теряют до 40% подвижного стронция и приобретают иногда несколько более высокие изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (до 0,7046). Например, игнимбриты и спекшиеся туфы дацитового состава (N_2^3) в верховьях руч. Светлого, не затронутые интенсивными гидротермальными изменениями, характеризуются отношением, равным 0,7036; изотопное отношение этих же пород, подвергшихся метасоматозу в зоне циркуляции гидротерм, равно 0,7042.

Изотопные отношения для гидротерм выше значения 0,7045 следует рассматривать как результат процессов смешения двух компонентов с различным изотопным составом и исходным содержанием стронция. Первый компонент представляют хлоридно-натриевые термальные воды с наиболее низким изотопным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - 0,7033$ и максимальной валовой концентрацией стронция 1,12 мг/л, второй компонент представлен холодными или нагретыми низкоминерализованными метеорными водами «морского» состава с максимальной величиной изотопного отношения 0,7095 и минимальной концентрацией стронция 0,006 мг/л. Отсутствие процессов изотопного обмена в рассматриваемых условиях позволяет использовать модель смешения из двух и даже из трех компонентов для всего диапазона изотопных отношений выше 0,7033. Третьим компонентом здесь должны служить породы, несущие подвижный, легко извлекаемый стронций с изотопным отношением в пределах 0,704—0,705.

Используя уравнение смешения, легко вычислить необходимую долю компонентов с различным изотопным составом, например метеогенной составляющей с «морским» отношением $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$.

Если в смеси с изотопным составом стронция два компонента с весовыми долями x и $1 - x$, то

$$x = \frac{a - b}{d(c - a) - (b - a)},$$

где используются изотопные составы: a — смеси, b — компонента 2, c — компонента 1, d — отношение концентрации стронция (компонент 1/компонент 2) [112, 258]. Если изотопный состав стронция гидротерм 0,7056 (скв. РЭ-2), а соотношение содержаний стронция в метеорных водах «морского» состава (компонент 1) и гидротермах (компонент 2) равно 0,04 : 1, то при низком исходном отношении $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} \doteq 0,7036$ в гидротермах весовая доля «морских» метеогенных вод составляет 0,87. Большая или меньшая примесь морской составляющей особенно характерна для субповерхностной зоны Паужетского месторождения. Не исключено и более глубокое проникновение метеорных вод «морского» состава по зонам разломов, что и фиксируется повышением изотопных отношений до 0,7056. При этом возрастание отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ коррелируется с уменьшением валовых содержаний стронция и объясняется смешением хлоридно-натриевых гидротерм и хлоридных метеогенных вод низкой минерализации, содержащих стронций с «морским» изотопным составом. Величина отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ талой воды снежников несколько выше измеренного значения в воде Охотского моря (пробы ОМ-1457, ОМ-1), возможно, за счет примеси стронция тихоокеанской воды с изотопным отношением 0,7098 (проба Т-1454).

В целом результаты исследования изотопного состава стронция современных гидротерм и вмещающих пород Паужетской вулканотектонической депрессии указывают на отсутствие существенного, количественно оцениваемого прямого участия первичных морских вод в формировании химического состава глубинных хлоридно-натриевых гидротерм.

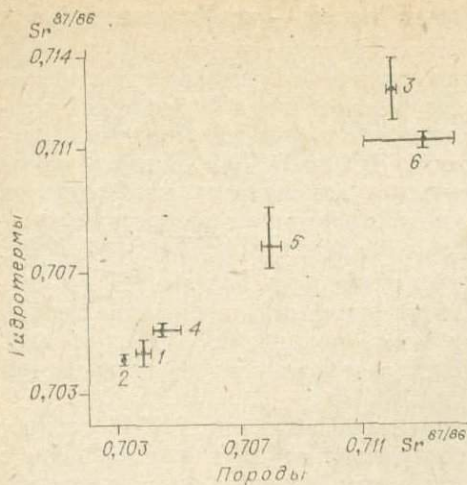


Рис. 21. Зависимость изотопного состава стронция гидротерм от изотопного состава стронция исходных вмещающих пород.

1 — Паужетка (данные автора); 2 — Рейкьянес [281]; 3 — Челекен (данные автора); 4 — Долина гейзеров (данные автора, пробы Н. Г. Сугрובовой); 5 — Красное море; 6 — Солтон Си [271].

Аналогичные процессы смешения широко распространены в современных гидротермальных системах. Например, наблюдающийся изотопный состав стронция в гидротермальных рессолах Солтон-Си обусловлен смешением стронция при растворении около 20% вмещающих пород с изотопным

отношением 0,704 и около 80% речных русловых отложений с отношением 0,713 [272]. Детально исследованы распределения стронция и его изотопные отношения в термальных водах и гидротермально измененных базальтах Исландии для гидротермальных систем с различной долей участия метеорных и первично-морских вод [281]. Показано, что в результате процессов гидротермальных изменений гидротермы метеорного генезиса приобретают стронций изотопного состава, аналогичного вмещающим базальтам (0,7032), в то же время гидротермы морского генезиса в тех же условиях имеют изотопные отношения стронция 0,7040—0,7042 за счет процессов смешения. 70% выщелоченного стронция входит во вновь образующиеся минералы. Таким образом, функциональная зависимость изотопного состава стронция гидротерм и вмещающих пород, указывающая на активный процесс мобилизации этого элемента в водную среду, типична для различных гидротермальных систем (рис. 21).

Важным является установление источника концентраций стронция (а возможно, и геохимически связанного с ним кальция) в хлоридно-натриевых гидротермах, характеризующих глубинные процессы, протекающие в условиях повышенных температур и давлений.

Изотопный состав стронция современных хлоридно-натриевых гидротерм в глубинных условиях Паужетской гидротермальной системы сформировался в процессе активного выноса стронция и унаследования гидротермами изотопных отношений стронция исходных водовмещающих пород — псефитовых и спекшихся туфов андезитодацитового и дацитового состава. Полученные данные свидетельствуют о первоначальной стерильности термальных вод Паужетки относительно стронция наблюдаемого изотопного состава и об отсутствии прямого участия морских вод в формировании глубинных высокотемпературных хлоридно-натриевых гидротерм.

Изотопный состав стронция Паужетских сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридных термальных вод объясняется процессами смешения хлоридно-натриевых гидротерм, обогащенных растворенной газовой фазой углекисло-сероводородного состава и окислительных метеорных вод низкой минерализации, содержащих стронций с «морским» изотопным составом $^{87}Sr/^{86}Sr = 0,7095$.

Накопление стронция и формирование его изотопного состава в водах современных гидротермальных систем осуществляется в ходе гидротермальных взаимодействий «вода — порода» под влиянием процессов смешения стронция с различным изотопным составом, типичным для вмещающих пород, а также морских или метеорных вод, участвующих в составе гидротерм.

Вопросы геохимии бора в гидротермах современных вулканических областей впервые рассматривались А. Эллисом и Р. Севелом [285], Ф. Тонани [395]. Были обобщены сведения о распределении бора в гидротермах и вмещающих их породах Новой Зеландии, получены экспериментальные данные о динамике извлечения бора из различных эффузивов в диапазоне температур 300—600°C [282, 285].

Ф. Тонани [395] описаны механизмы обогащения бором пароводяных смесей в связи с оценкой субповерхностных термопроявлений по гидрогеохимическим данным.

Многочисленные сведения о распределении бора в гидротермах Камчатки были обобщены Р. А. Шуваловым в работе «Бор в хлоридно-натриевых гидротермах современных гидротермальных систем Камчатки» (1980), где показано, что значения В—Сl отношения варьируют для гидротермальных систем Камчатки от 0,06 до 0,15 (или от 16,7 до 6,7 для Сl—В отношения). По данным этого автора, взаимодействие гидротерм с вмещающими породами не приводит к выносу бора в диапазоне от 80 до 250°C независимо от состава пород и растворов. Утверждается, что концентрации бора в хлоридно-натриевых гидротермах Камчатки имеют эндогенный источник, рассматриваемый в качестве «эндогенного пара» [225].

Обобщение материалов о распределении бора в различных геохимических типах гидротерм показало, что этот элемент концентрируется преимущественно в высокохлоридных щелочно-металльных водах геохимических типов 1 и 2.

Среди хлоридных вод различного генезиса вулканогенные хлоридные гидротермы характеризуются наибольшими значениями отношения $(B/Cl) \times 10^6$, указывающего на степень обогащения вод бором относительно хлора: океан — 1700; кембрийские платформенные рассолы — до 23 000 [50]; рассольные воды нефтегазовых месторождений — 2000—23 000; конденсаты вулканических газов — 4500—65 000 [135, 319]; современные хлоридно-натриевые гидротермы — до 95 000. В то же время наибольшие концентрации бора (675—910 мг/л) отмечены в богатых CO_2 низкотемпературных (40—83°C) источниках Нгава (Новая Зеландия) хлоридно-сульфатного состава [285]. В хлоридных натрий-кальциевых водах источников Арима концентрация бора достигает 585 мг/л при содержании сульфат-иона 2—5 мг/л. Корреляционное поле на диаграмме В—Сl (рис. 22) указывает на устойчивую положительную связь этих элементов в целом для класса хлоридных гидротерм.

В районах современного вулканизма большинству существенно хлоридных типов вод свойствен относительно узкий интервал Сl—В отношений — от 2 до 40 (табл. 21; см. рис. 22). В эту же часть диаграммы попадают и принципиально иные генетические группы термальных вод с высоким содержанием бора, не связанные с проявлениями вулканических процессов, как, например, вода нефтяного района Клер Лейк (Калифорния, США). Многие «береговые» гидротермы Курило-Камчатского региона, Италии и Японии, обогащенные морской водой, имеют Сl—В отношение в диапазоне 30—300. Здесь же присутствуют точки составов вод крупнейшего геотермального месторождения Сьерро-Прието и пластовых вод нефтяных и газовых месторождений Японии и Сахалина. По нашему мнению, этот признак наряду с другими указывает на невулканическое происхождение геотермальной системы Сьерро-Прието. Наибольшая величина Сl—В отношения для Сьерро-Прието — 393 (см. табл. 21), а количество бора — на уровне 8—12 мг/л, т. е. ниже, чем в большинстве высокотемпературных гидротермальных систем с хлоридностью свыше 500 мг/л.

В целом же на диаграмме (см. рис. 22) диапазон колебаний Сl—В отношения для вод гидротермальных систем различных геохимических типов, связанных с проявлениями современного вулканизма, составляет 0,06—610. Он близок к истинному, но, очевидно, не охватывает все группы гидротерм. Значительные интервалы колебаний Сl—В отношения в водах

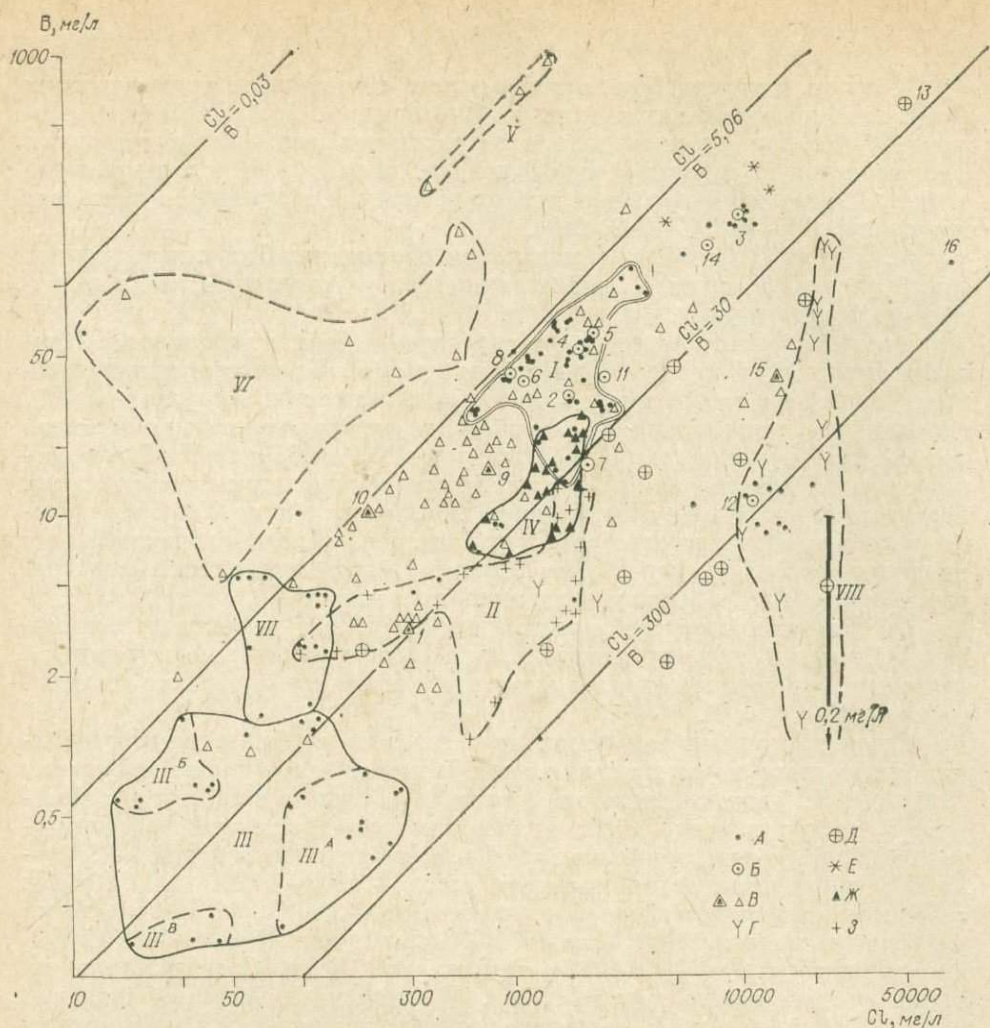


Рис. 22. Соотношение бора и хлора в различных типах вод современных гидротермальных систем мира.

А — анализы вод из геотермальных скважин (Каверау — скв. 7, 8; Вайотапу — скв. 6, 7; Вайракей — скв. 4/1, 27, 22, 207, 71; Кризувик — скв. 5—8; Ахуачанан — скв. АН-1, 2; Больше-Банное — скв. 4, 14, 31-А, 34; Ср. Паратунка; Верх. Паратунка; Северо-Прието; Ротогава — скв. 2; Рейкир, Селфосс, Лаугар) [225, 246, 247, 287, 339, 370]. Б — среднее по геотермальным месторождениям: 1 — Оракейкорано, 2 — Паужетка, 3 — Эль-Гатно, 4 — Бродлендс, 5 — Токаану, 6 — Каверау, 7 — Горячий пляж, скв. 1-3-36, 8 — Стимбот-Спрингс, 9 — Долина гейзеров, 10 — Лонг-Волли, 11 — Нижнеменделеевские источники (о. Кунашир), скв. 30—32, 12 — Северо-Прието, 13 — источник Арима, 14 — Ахуачанан, 15 — среднее из 3 анализов источников прибрежной зоны Флегрейских полей (Италия), 16 — анализ воды скв. Сенкиоро (Хаконоэ, Япония) [18, 110, 249, 330, 343, 344, 361, 370]; В — индивидуальные анализы и средние данные для вод из источников вон разгрузки гидротермальных систем [18, 110, 225, 246—249, 330, 339, 343, 370]; Г — пластовые воды нефтяных и газовых месторождений Японии и о. Сахалин [44, 46]; Д — береговые гидротермы Курильских островов [125]; Е — анализы вод нефтяного района Клер Лейк (Калифорния, США) [408]; Ж — анализы хлоридно-сульфатных гидротерм влк. Менделеева (о. Кунашир) [110]; З — анализы гидротерм Курильских островов, Регионы и группы источников [125]; 1 — хлоридно-натриевые гидротермы Новой Зеландии, 2 — различные группы гидротерм Курильских островов, 3 — гидротермы Исландии; III А — Рейкир, III Б — Селфосс, III В — Лаугар, IV — гидротермы района влк. Менделеева, V — анализ воды источника Нгава, VI — анализы гидротерм сульфатного состава (типа Мадукава), VII — анализы сульфатных и сульфатно-хлоридных гидротерм Камчатки — Паратунской и Больше-Банной, VIII — вода океана.

типичных гидротермальных систем приведены в табл. 21: Камчатка (в целом) — 1,9—60,5, Норриш Гейзер бассейн — 14,6—39, Курильские острова — 2,1 (кратер Мачеха) — 4053 (источники Третьяковские), Кризувик — 25—577. Таким образом, имеет место непостоянство Cl—B отношений в водах различных геохимических типов, выражающееся в возрастании величины отношения с увеличением содержаний хлора.

Величины атомных отношений Cl/B в различных типах гидротерм

Гидротермальная система	Cl/B	Литературный источник
<i>Хлоридно-щелочно-металльные термы</i>		
Сьерро-Прието (1)	393	[370]
Солтон Си (1)	121	
Горячий пляж (16)	43,5	[110, 225]
Вайотапу (6)	31,4	[285, 410]
Вайракей (39)	23,6	[300, 339]
Оракейкорако (23)	21,3	[336]
Паужетка (24)	16,9	[Данные автора, 225]
Долина гейзеров (6)	13,4	
Эль-Татио (9)	13,3	[271]
<i>Хлоридно-сульфатные термы</i>		
Оксинские (1)	4,3	[147]
Больше-Банные (10)	19,7	[225]
Чезано (1)	4,1	[263]
Верхнеапанельские (1)	1,9	[147]
Норриш Гейзер бассейн (13)	39	[377]
Селфосс (10)	197	[246]

Примечание. В скобках указано количество анализов.

Зависимость содержаний бора от соотношения катионов и сульфатности гидротерм такова, что корреляционное поле делится на четыре области различной сульфатности, две из которых контролируют наибольшие концентрации бора: I (0—10 экв. % SO_4) — высокотемпературные хлоридно-натриевые воды и II (10—30 экв. % SO_4) — хлоридно-сульфатные гидротермы Камчатки и кислые хлоридно-сульфатные гидротермы о. Кунашир. В целом сохраняется рост содержаний бора в направлении малосульфатных гидротерм. Постоянный уровень содержаний бора при вариациях относительной щелочнометальности гидротерм указывает на существование нескольких источников его накопления, один из которых — вмещающие породы.

Изучение соотношений содержания бора в гидротермах и неизменных вмещающих породах (возможного источника бора) привело к установлению зависимости, показанной на рис. 23 (табл. 22).

Полученная зависимость свидетельствует об активном обогащении бором гидротерм за счет извлечения его из вмещающих пород. Одной из причин региональных различий гидротермальных систем в содержаниях бора является, по-видимому, разнообразие составов пород: более основной характерен для «островодужных» систем, более кислый, а следовательно, обогащенный бором — для «континентальных».

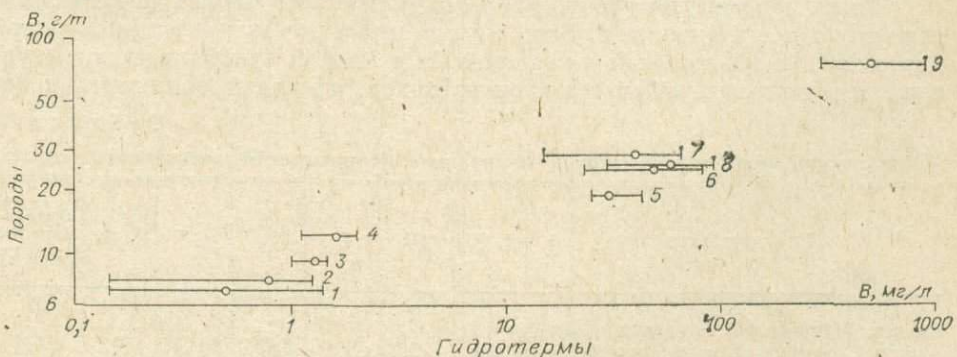


Рис. 23. Соотношения содержаний бора в гидротермах и вмещающих их неизменных породах [данные автора, 147, 162, 225, 246, 410].

1 — Селфосс, Рейкир, Лаугар; 2 — Кризувик; 3 — Паратунка; 4 — Больше-Банная; 5 — Паужетка; 6 — Бродленде; 7 — Узон; 8 — Токаану; 9 — Игава.

Содержание бора и величины атомных отношений Cl/B в гидротермах и вмещающих породах

Гидротермальная система	Гидротермы		Исходные породы		Тип породы	Литературный источник
	B, мг/л	Cl/B	B, г/т	Cl/B		
Средняя Паратунка, 6 скважин	$\frac{1,3}{1-1,4}$	10,5	9-10	—	Базальты	[104, 224]
Больше-Банная, 10 скважин	$\frac{1,6}{1,1-2}$	19,7	9-16	—	Кислые вулканиты	[224]
Паужетская, среднее из 24 скважин	$\frac{30,2}{25-44}$	16,9	19	0,4-6,9	Туфы дацитовые	Данные автора
Кризувик	$\frac{0,79}{0,1-1,2}$	25-577	5-10	—	Базальты	[247, 186]
Бродлендс, среднее из 18 скважин	$\frac{49}{23-83}$	$\frac{10,6}{6,7-15}$	25	0,5-14,5	Липаритовые игнибриды	[291, 344]
Токаану, среднее из 8 скважин	$\frac{58}{29-93}$	10,2	25		То же	[343]
Нгава	252-910	0,4-0,5	60-90	0,2-0,24	Алевролиты	[287]
Селфосс, Рейкир, среднее из 38 скважин	$\frac{0,48}{0,1-1,4}$	39-197	7,2	2,1-6,3	Базальты, основные туфы	[186, 246]

Примечание. В числителе — среднее содержание, в знаменателе — разброс содержания.

Из кислых вулканитов самыми благоприятными в этом отношении являются стекла и стекловатые эффузивы липаритодацитового состава, витрокластические туфы и вулканогенно-осадочные отложения.

Высокая степень концентрирования бора достигается и в субповерхностных условиях отделения парогазовой фазы [33, 351, 395] и последующего образования кислых сульфатных, сульфатно-фторидных или чаще хлоридно-сульфатных конденсатов высокотемпературных фумарол, формирующих бессточные бассейны или малодобитные источники (табл. 23). По данным Ф. Тонани [395], количество бора в конденсатах может возрастать в 30 раз относительно глубинного флюида. Концентрирование осуществляется в ходе конденсации пара при барботировании парогазовыми струями, содержащими борную кислоту, термальных конденсатов или вод метеогенного происхождения в кратерах или кальдерах вулканов, на крупных термальных площадках с активной фумарольной деятельностью.

Таким образом, на уровне пластово-трещинного коллектора геохимические условия накопления бора в гидротермах вулканических областей характеризуются высокой хлоридностью и низкой сульфатностью гидротерм, щелочно-метальным составом катионов, наличием обогащенных бо-

Таблица 23

Содержание бора в гидротермах из районов фумарольной деятельности, мг/л

Месторождение	t, °C	pH	Содержание, мг/л				Литературный источник
			B	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	M, г/л	
Кратер Мутновского вулкана (Камчатка), нижнее фумарольное поле	80	0,2	153,5	8 454	35 251	46,5	[33]
	100	<1	117,2	84 000	68 800	176,3	[361]

Примечание. M — минерализация.

ром вулканитов, вулканических стекол или вулканогенно-осадочных пород; в субповерхностных условиях — формированием кислых хлоридно-сульфатных, сульфатных и сульфатно-фторидных конденсатов, развитием активной фумарольной деятельности и условий конденсирования пара.

Золото и серебро

Геохимия этих элементов в современных гидротермах изучена слабо. До последнего времени существовало несколько десятков достоверных определений концентраций золота и серебра в ведущих геохимических типах гидротерм Новой Зеландии, Японии и др. (табл. 24). Лишь в 70—80 годы с развитием атомно-абсорбционного анализа водных проб на кларковые содержания золота и серебра появились данные о распределении этих металлов в термальных водах различного состава.

Интерес к геохимии золота и серебра в современных процессах стимулируется тем, что области развития современного и четвертичного вулканизма представляют наиболее молодую провинцию малоглубинных месторождений золоторудной формации [13, 36—38, 178, 191, 234], связанных с долгоживущими вулканогенно-рудными центрами.

Из коллекции гидротерм Камчатки, собранной автором (табл. 25), выполнено около ста определений золота и серебра. Кларковые количества золота определялись в химической лаборатории Института геохимии им. А. П. Виноградова атомно-абсорбционным методом с предварительной экстракцией золота 0,1 М раствором нефтяных сульфидов в толуоле и последующим анализом экстрактов в графитовом атомизаторе НГА-74 [171]. Предел обнаружения этим методом — $2 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл, относительное стандартное отклонение при содержании золота 10^{-6} — $10^{-8}\%$ составляет 0,3—0,16. Сопоставление результатов определения элемента в горных породах различными методами (в том числе нейтронно-активационным и химико-спектральным) свидетельствует об отсутствии систематической погрешности (табл. 26). Содержание серебра определялось методом количественного спектрального анализа сухих остатков термальных вод из объемов 4—20 л [239] и контролировалось атомно-абсорбционным методом.

Таблица 24

Вариации содержания золота и серебра в термальных водах

Объект	t, °C	pH 20°C	Au, мкг/л	Ag, мкг/л	Cl ⁻ , г/л	Метод анализа	Литературный источник
Паужетка, воды из скважин	245	7—8	0,01—0,7	1,5—250	0,8—1,67	Атомная абсорбция	Данные автора
Йеллоустон, Cl—SO ₄ термы	150	5—8	4—40	—	—	Нейтронная активация	[302]
Бродленде, скв. BR-7 BR-2	279	8,5	0,1	0,7	1,82	»	[293, 344, 373]
	287	8,3	0,04	0,7	0,02		
Бродленде, источник Охаки-Пул	98	7	0,04—0,1	0,6	1,04	Колориметрия	[293, 399]
Месторождение Акуап, SO ₄ —Cl термы	87,9	—	—	20	0,51	Не указан	
Узон, Cl—Na термы	96	8	—	10—11	1,72	»	[381]
	90	7,5	15—28	0,12—0,8	1,9—2,1		
Ангаро-Илимский район, Cl—Na рассолы	—	7—8	0,007—0,06	5,2—245	200	»	И. С. Ломоносов, Ю. М. Кустов, личное сообщение

Содержание золота и серебра в гидротермах Камчатки

№ п/п	t, °C	pH	Au, мг/л	Ag, мг/л	Cl, мг/л	№ п/п	t, °C	pH	Au, мг/л	Ag, мг/л	Cl, мг/л
1	95	7,5	0,06	4,7	1130	13	70	2,75	0,7	40	46
2	95	7,6	0,11	1,6	1674	14	62	2,33	0,68	30	19
3	98	8	0,032	2,1	1177	15	60	1,55	1,4	25	3 788
4	92	7,5	0,011	1,5	863	16	30	0,97	0,5	70	1 794
5	95	7,1	0,4	30	1130	17	30	0,62	20	40	12 620
6	100	8	0,46	Не опр.	1273	18	—	—	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,7	2,8
7	98	7,1	0,7	250	1665	19	—	—	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,28	1,9
8	50	—	1,2	40	10,7	20	—	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,05	682
9	78	5	0,9	100	6,9	21	—	—	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,04	1,86
10	70	3,24	0,75	50	40,4	22	—	—	$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,05	728
11	64	3,13	0,39	50	52,4	23	—	—	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,14	727
12	57	3,1	0,68	50	56						

Примечание. 1 — Паужетка, Cl — Na вода, скв. К-15; 2 — там же, скв. К-16; 3 — там же, скв. РЭ-3; 4 — там же, Cl—SO₄ вода источника «Гейзер-2»; 5 — там же, скв. К-16; 6 — там же, «Гейзер-1»; 7 — там же, скв. РЭ-2; 8 — Восточно-Паужетское термоявление, Cl—SO₄ вода; 9 — Южно-Камбальные II, Cl—SO₄ вода; 10—14 — Восточно-Паужетское термоявление, поровые растворы; 15, 16 — Южно-Камбальные II, поровые растворы; 17 — кратерное озеро влк. Семьячк; 18 — Долина гейзеров, источник Черный; 19 — там же, гейзер Бурлящий; 20 — там же, гейзер Сахарный; 21 — там же, гейзер Неожиданный; 22 — там же, гейзер Восьмерка; 23 — там же, гейзер Верхний.

В результате исследований были получены следующие данные.

1. Содержания золота и серебра в изученных гидротермальных растворах, в основном хлоридно-щелочно-металльного типа, колеблются в пределах $40-0,06 \cdot 10^{-3}$ мг/л и $250-0,03$ мг/л соответственно (см. табл. 24). Большая часть обнаруживаемых содержаний этих металлов в гидротермах значительно превышает их средние концентрации в морской воде и Cl—Na рассолах артезианских бассейнов. Наибольшие содержания золота ($1,4-20$ мг/л) найдены как в существенно хлоридных, так и в сульфатных термальных растворах (см. табл. 25). При этом микроколичества золота и серебра в современных гидротермах не коррелируются с уровнем их хлоридности, pH и Cl—SO₄ отношением.

2. Уровень содержаний золота в современных гидротермах, по имеющимся данным, существенно ниже равновесных концентраций в соответствии с результатами экспериментов [47] и физико-химических расчетов [17, 114]. Серия опытов в различных средах при температурах $250-400^\circ\text{C}$ и давлении 1000 кг/см^2 [47] свидетельствуют о высокой равновесной растворимости золота: $0,9-1,8$ мг/л в H₂O + гранит, $11-1590$ мг/л в среде 1N HCl и 2—5% в NaCl. Растворимость золота повышается с ростом кислотности среды, температуры и содержаний хлора.

Физико-химические расчеты хлоридно-сернистых щелочно-металльных систем с золотом [17, 114] качественно согласуются с данными экспериментов. Достигается высокая растворимость золота (до 2 мг/л) в хлоридно-

Таблица 26

Результаты определения золота в стандартах горных пород, мг/г

Порода, шифр стандарта	Метод		
	Атомная абсорбция с графитовым автоматизатором	Нейтронная активизация	Химико-спектральный с осаждением на теллуре
Гранит, СГ-1	$0,96 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,6$	—
Гранодиорит, СГД-1	$1,9 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
Трапп, СТ-1	$5,4 \pm 0,9$	$5,4 \pm 1,4$	$4,7 \pm 0,8$

окислительных и гидросульфидно-восстановительных обстановках до 300°C. Ряд частных моделей условий отложения золота получен автором с использованием значений свободных энергий комплексов золота, рассчитанных Н. В. Вилором [114].

Во всех случаях момент отложения золота совпадает со скачком потенциала E_h при близких значениях рН от 6,3 до 6,85. При этом устойчива ассоциация гематит + Mg — хлорит ± гейландит + кальцит ± кристобалит. В низкохлоридных (0,0003 моля Cl) карбонатных растворах скачок E_h потенциала составлял — 0,5—0,31 в при отложении гематита; в хлоридно-щелочно-металльных гидротермах (типа Бродлендс) — 0,51—0,47 в при отсутствии гематита.

Из экспериментальных и расчетных данных следует, что причины отложения золота следующие: снижение температуры системы, нейтрализация гидротермальных растворов при их смешении с метеогенными водами, удалении углекислоты дегазацией и взаимодействии с вмещающими породами, снижение концентрации комплексообразующих лигандов Cl^- , HS^- , S^{-2} .

Вариации содержаний хлор-ионов определяются динамикой смешения с сульфатными или карбонатными водами геохимических типов 5—7. Снижение содержаний HS^- и S^{-2} ионов регулируется процессами сульфатизации вод, удалением газообразной H_2S из сферы реакции и сульфидообразованием.

В связи с этим находят объяснение низкие содержания золота в термальных водах различных геохимических типов в поверхностных и субповерхностных условиях современных гидротермальных систем. Большая часть золота удаляется из растворов при их охлаждении, изменении рН и окислительно-восстановительного потенциала, дегазации на пути движения к современной поверхности. Подтверждение этого положения — примеры обогащения золотом кремнисто-карбонатных отложений в зонах разгрузки современных гидротерм Новой Зеландии — Ваймангу, Вайотапу, Ротокава и Бродлендс [293, 399].

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ПАУЖЕТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Минералого-геохимическая зональность гидротермально измененных пород Паужетского месторождения на Камчатке изучена наиболее детально по сравнению с другими аналогичными геотермальными месторождениями районов современного вулканизма (Вайракей, Бродлендс, Ахуачапан, Эль-Татио и т. д.). Поэтому естественно, что в основу настоящего раздела положено описание гидротермально измененных пород именно этого объекта.

Водоносная толща псефитовых туфов (1-й водоносный горизонт) разбурена глубокими скважинами на большой площади, что дает возможность изучить закономерности вариаций состава гидротермально измененных пород в пространстве. Подобная работа на относительно небольшой площади месторождения, в районе его естественной разгрузки в долине р. Паужетки, была выполнена в 1961—1965 гг. [20, 143, 151]. Результаты исследований были опубликованы в монографии «Паужетские горячие воды на Камчатке» (1965), а позднее в ряде статей. Зональность измененных пород, условно именуемых п р о п л и т а м и, кратко охарактеризована В. Л. Русиновым [196] с привлечением данных по скважинам К-1, К-2, К-8 и Р-1.

В последние годы автором получены новые сведения по геохимии, минеральному составу и зональности гидротермально измененных пород в разрезе всей структуры месторождения с использованием данных по керну скважин К-20, К-6, РЭ-113, РЭ-118, Р-102, Р-107 и др.

В результате обобщения всех данных построена общая схема минеральной зональности гидротермально измененных пород месторождения

в его современных границах. Таким образом, минеральную зональность можно представить в целом в следующем виде (сверху вниз): I — зона субповерхностной аргиллизации с подзонами каолинита и монтмориллонита; II — цеолит-монтмориллонитовая зона с подзонами анальцима и морденита (птилолита); III — цеолит-полевошпатовая зона с подзонами ортоклаза и альбита; IV — зона пропилитизации [76, 109, 143, 151, 196, данные автора 1972—1980 гг.].

Принятое нами деление на зоны соответствует опубликованному ранее [151], но отличается выделением шести подзон, однозначно идентифицирующихся петрографо-минералогическими методами для Паужетского геотермального месторождения в целом. Зона пропилитизации не представляет собой области однородной как по характеру минеральных ассоциаций, так и по степени гидротермальных изменений. Для более подробного расчленения пропилитов требуются дополнительные исследования. Подобный тип зеленокаменных изменений может быть назван пропилитами условно.

Зона субповерхностной аргиллизации

Эта зона детально геохимически охарактеризована автором в пределах Паужетского геотермального района, включающего субповерхностные термопроявления Камбального хребта [167]. Гидротермальные изменения пород подобного типа близки к бентонитовым глинам и широко распространены на термопроявлениях, сопровождающих крупные гидротермальные системы, например Узон-Гейзерная [67], Вайракей [390], Вайотапу, Оракейкорако [335, 336], Йеллоустон [317], термопроявления и колчеданное месторождение влк. Менделеева (о. Кунашир).

Гидротермальное минералообразование на современных термопроявлениях протекает в условиях резко выраженных градиентов температуры и интенсивного массопереноса вещества водными растворами и парогазовой средой.

Независимо от состава исходных пород в пределах термопроявлений Паужетского района формируется один тип метасоматической зональности.

Первая подзона — каолинитовая — (от поверхности) характеризуется преобладанием каолинита над остальными минералами, среди которых постоянны алузит и опал. Мощность ее зависит от температуры и гидрогеологических условий термопроявления (0,4—1,5 м).

Во второй подзоне — монтмориллонитовой — силикатная часть представлена монтмориллонитом с примесью каолинита, гидрослюды, морденита и адуляра. Редкий здесь адуляр отмечен Г. А. Карповым и Т. В. Долговой [77] на Северо-Камбальном термопроявлении (III группа) на глубине 1,5—2,1 м при температуре 86°C.

Подзона монтмориллонитовых глин в верхней части обогащена пиритом и марказитом, образующими пластообразные и линзовидные скопления в ассоциации с опалом, α -кristобалитом, α -тридимитом, реже баритом, родохрозитом, сидеритом и кальцитом. Температурный интервал существования второй зоны — 70—140°C. С. И. Набоко и др. [151] описан случай опускания зоны глинистого замещения на скважине К-21 до 43 м.

На более глубоких уровнях среза субповерхностных термопроявлений исчезает сульфидная минерализация и главенствующую роль приобретают цеолиты — анальцим и птилолит в ассоциации с монтмориллонитом.

Температурные интервалы выделенных зон четко фиксируются на Восточно-Паужетском термопроявлении (снизу вверх): существенно монтмориллонитовые глины с морденитом, гидрослюдой; пиритом, марказитом и α -кristобалитом — 70—100°C (возможно, и до глубины 40 м и при 140°, например, по скв. Г-8); каолинитовые глины с кальцитом, гидроокислами железа, опалом, алузитом — 40—70°C. Зона сульфидсодержащих монтмориллонитовых глин фиксируется по скважинам в виде поверхности, соподчиненной строению температурного поля (рис. 24); изотермам 70—90°C. В пределах Северо-Камбальных термопроявлений сульфидсодержа-

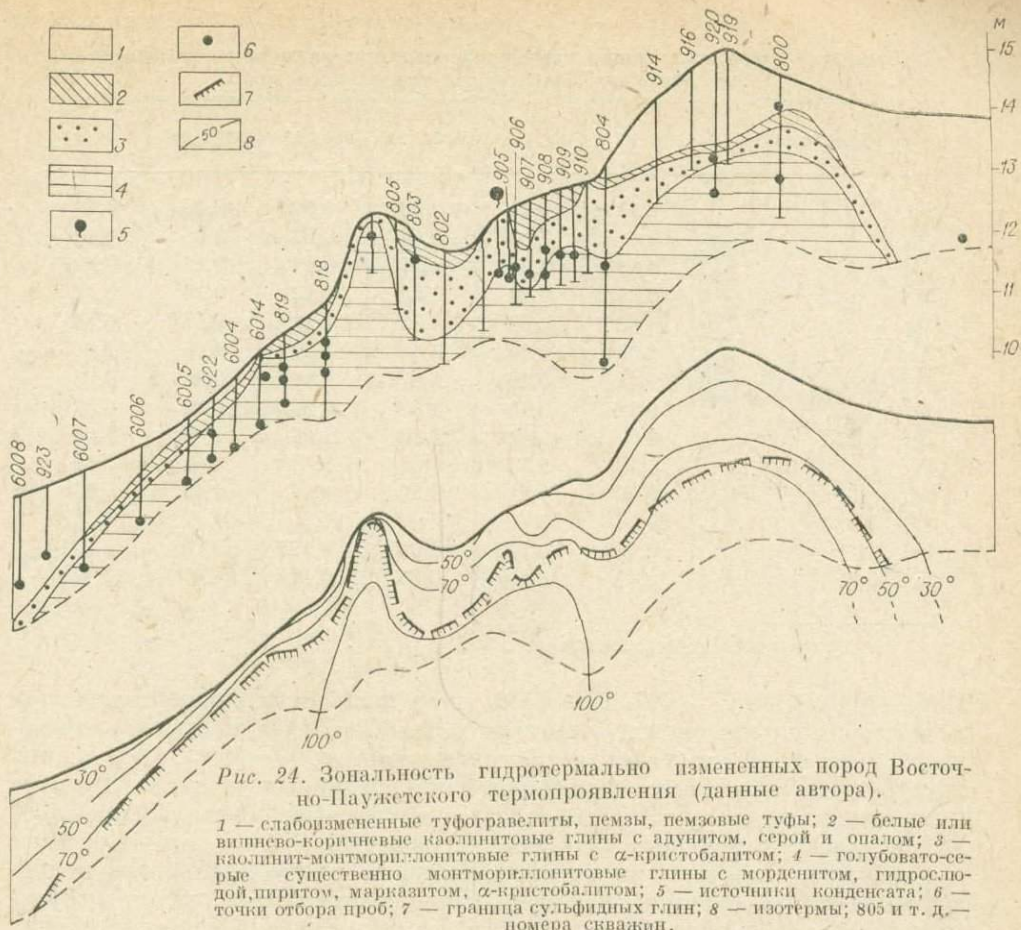


Рис. 24. Зональность гидротермально измененных пород Восточно-Паужетского термопроявления (данные автора).

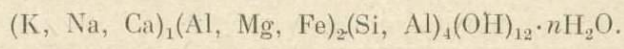
1 — слабоизмененные туфогравелисты, пемзы, пемзовые туфы; 2 — белые или вишнево-коричневые каолиновые глины с адунитом, серой и опалом; 3 — каолинит-монтмориллонитовые глины с α -кристобалитом; 4 — голубовато-серые существенно монтмориллонитовые глины с морденитом, гидросподой, пиритом, марказитом, α -кристобалитом; 5 — источники конденсата; 6 — точки отбора проб; 7 — граница сульфидных глин; 8 — изотермы; 805 и т. д. — номера скважин.

щие бентониты выходят на поверхность на участках прогрева до 90°C.

Типоморфными минералами субповерхностной аргиллизации можно назвать наряду с монтмориллонитом α -кристобалит, α -тридимит, морденит и марказит. Эта ассоциация, включающая метастабильные фазы, служит показателем незавершенного переходного состояния процесса в условиях предельно больших градиентов температуры и влажности горных пород.

Монтмориллонит. Мономинеральные фракции (>0,001 мм) монтмориллонитов, полученных путем отмучивания в лабораторных условиях, подвергались рентгеноструктурному и ИК-анализам. Фракция монтмориллонитов однозначно идентифицируется на дифрактограммах глинистой суспензии по характерным рефлексам $d_{001} = 14-13,5 \text{ \AA}$ и $17,2-17,8 \text{ \AA}$ (с глицерином). Их спектры также типичны для этих минералов полосами поглощения 3420 — (H—O—H), 1630 — (H—O—H) и 522 — (Si—O—Mg) cm^{-1} .

В химическом отношении мономинеральные фракции отличаются разбросом величин содержаний большинства компонентов. В табл. 27 представлены формульные единицы главных компонентов, отвечающие следующей структурной формуле:



Характерной особенностью рассматриваемого ряда монтмориллонитов является связь их состава с температурными условиями образования. Это видно из сопоставления отношений мольных долей Al^{IV}/Mg и температуры зоны в точке отбора проб: 66°C — 3,3; 86 — 1,85; 94 — 1,35; 99 — 1,01;

Величины формульных единиц монтмориллонитов из различных температурных зон Восточно-Паужетского термального поля

Компонент	804/1,5*	907/1,4*	906/1,5*	905/1,5*	903/1,0*	803/1,9*
K	0,12	0,14	0,08	0,09	0,05	0,18
Na	0	0,09	0,04	0,02	0,05	0,03
Ca	0,13	0,05	0,11	0,11	0,16	0,20
ΣX	0,25	0,28	0,23	0,22	0,26	0,41
Mg	0,40	0,83	1,20	1,12	0,77	0,56
Al ^{VI}	1,32	0,84	0,69	0,67	1,04	1,04
Fe ⁺³	0,14	0,23	0,027	0,16	0,10	0,08
Fe ⁺²	0,14	0,10	0,08	0,04	0,04	0,32
ΣY	2,0	2,00	2,00	1,99	1,95	2,00
Si	3,58	3,76	3,48	3,64	3,53	3,40
Al ^{VI}	0,42	0,24	0,52	0,36	0,47	0,60
t°C	66	95	100	99,5	94	86
Fe ⁺³ /Fe ⁺³ + Al	0,096	0,215	0,042	0,193	0,088	0,071
K/ ΣX	0,48	0,50	0,35	0,41	0,19	0,44

* Номер пробы/глубина, м (см. рис. 24).

99,5 — 0,6 и 100°C — 0,6. При этом магнезиальность монтмориллонитов возрастает с повышением температуры до 100°C в 3 раза по сравнению с относительно «холодными» периферическими зонами (60—80°C). Содержание кремния почти постоянно в различных температурных условиях. По мере повышения температуры и приближения к термовыводящим трещинам общее количество обменных катионов уменьшается в 3—5 раз, снижается и количество калия. Отмеченные особенности монтмориллонитов наиболее тесно коррелируются с изменением температурного градиента в области контакта монтмориллонитовых глин с вышележащей зоной существенно каолинитового состава.

В ряде образцов присутствует примесь гидрослюда с типичными рефлексами $d_{001} = 10,5, 4,98 \text{ \AA}$.

Минералы группы кварца представлены «опаловым» α -кristобалитом, α -тридимитом и α -кварцем. «Опаловый» α -кristобалит отличается линиями (для ориентированного препарата) 4,04—2,98—2,49 \AA . В отдельных образцах видна серия линий α -тридимита. Несомненно, что оба низкотемпературных кварца-метастабилы являются минералами-новообразованиями в аргиллизированных породах.

В ассоциации с кварцем встречается кальциевый цеолит-морденит, характеризующийся на дифрактограмме линиями 9,5 — 6,63 — 4,65 — 3,46—3,22.

Наряду с пиритом в сульфидных фракциях монтмориллонитовых глин был диагностирован марказит, обладающий отчетливой оптической дисперсией и образующий каемки и «рубашки» мелких зерен вокруг кристаллов пирита. Ориентировочная оценка, по данным рентгеновского анализа (соотношение интенсивностей рефлексов), показала, что марказит составляет 10—40% объема сульфидной фракции. На рентгенограммах присутствуют его характерные линии 3,43 — 2,49 — 1,62—1,50 \AA .

Оптическое и рентгенографическое изучение фракций сульфидов по разрезам Верхне-Паужетского термопроявления показало, что марказит приурочен исключительно к зонам интенсивного массопереноса.

Баланс вещества. В разрезе зоны аргиллизации наблюдаются существенные вариации содержаний главных компонентов. Видны следующие закономерности баланса вещества в пределах каолинитовой и монтмориллонитовой подзон.

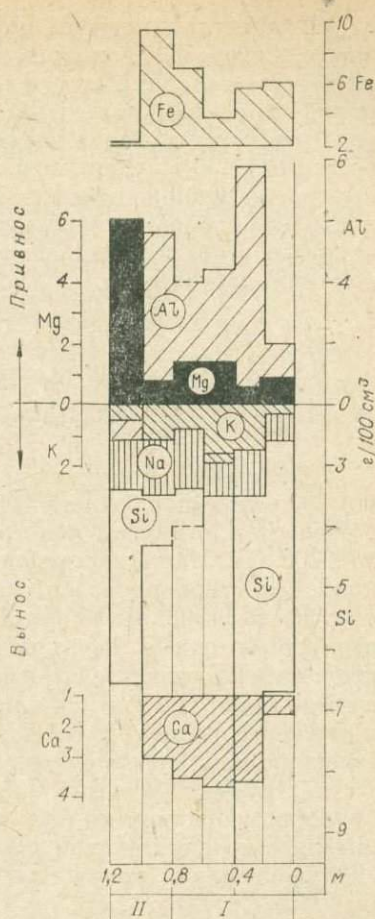
Рис. 25. Баланс вещества при гидротермальных изменениях алевропелитовых туфов в зоне субповерхностной аргиллизации Восточно-Паужетского термопроявления (данные автора).
 I — подзона каолинитового состава; II — подзона бентонитовых глин.

1. В обеих подзонах происходит принос Mg (до 6 г/100 см³), Al (до 6 г/100 см³), Fe (1—6 г/100 см³), а также углекислоты и серы (рис. 25).

Области концентрирования магния оконтурены изоконцентра́тами и приурочены к куполовидным высокотемпературным частям разреза термопроявлений. При этом даже в пределах монтмориллонитовой подзоны видна смена алюминиевых монтмориллонитов их существенно магнизальными разновидностями в направлении от периферии термопроявлений к участкам интенсивного прогрева. Таким образом, распределение магния в аргиллизированных породах и зависимость его содержания от температуры свидетельствуют об активной миграции этого элемента в процессе высокотемпературного массопереноса.

В области пониженных температур содержания железа возрастают от нижней подзоны к верхней. Рассеяние окисных форм железа (они детально не изучены) в каолинитовых или каолинит-монтмориллонитовых породах придает им характерную вишнево-коричневую окраску. Пигментирующие вещества распределяются пятнами или вдоль мелких трещин. По мере приближения к резкой границе голубовато-серых бентонитовых глин железистый «пигмент» распадается. Балансы железа указывают на то, что преобладающей химической формой в каолинитовой подзоне является Fe₂O₃, а в нижележащей — FeS₂, железо в карбонатной форме (сидерит?) и в составе монтмориллонитов (см. табл. 27). Очевидно, что поверхностная часть каолинитовой подзоны, обогащенной железом в окисленных формах, формируется во влажной обстановке при повышенных температурах и хорошо аэрируемых условиях порового пространства на периферии термопроявлений. В подобной обстановке интенсивно протекают окислительные процессы, приводящие к образованию своеобразной зоны окисления в гидротермальных условиях. Физикохимия этих процессов нами не рассматривается.

2. Из пород обеих подзон осуществляется вынос щелочных металлов (Na до 3,5 и K до 2,0 г/100 см³), Ca (до 4 г/100 см³) и Si (3,5—9,6 г/100 см³). Наибольшее обеднение кремнеземом испытывает подзона каолинитового состава. Частично калий фиксируется в составе гидрослюда в монтмориллонитовой подзоне. Значительная доля щелочных металлов присутствует в поровых растворах и в виде отложений сульфатов или других солей в порах пород. Об этом свидетельствуют данные анализов водных вытяжек. В ходе гидротермальных изменений пород атомное отношение Na/K изменяется от 3,8 в неизмененных алевропелитовых туфах до 0,9 в монтмориллонитовых измененных породах и водных вытяжках, до 18 в поровых растворах из высокотемпературных участков. Таким образом, в условиях субповерхностной аргиллизации натрия оказывается более подвижным, чем калий.



В пределах подзоны монтмориллонитовых глин Восточно-Паужетского, Северо-Камбального и других термопроявлений отчетливо прослеживается тенденция изменения их химического состава в направлении от периферии термопроявлений к их активным в тепловом отношении центральным частям. Вариации содержаний Ca, Mg, Fe и Mn в широтном разрезе Восточно-Паужетского термопроявления испытывают скачкообразный рост в районе скважин 801, 903—905, 907—909, характеризующихся наиболее высокой температурой (см. рис. 24). Распределение железа не подчиняется этой закономерности. Качественный минеральный состав пород остается постоянным.

Поровые растворы субповерхностных термопроявлений

Извлечение поровых растворов осуществлялось из керна мелких (до 4 м) скважин с различной температурой при помощи пресс-формы с тефлоновым уплотнением конструкции П. А. Крюкова [106] под давлением 80—200 атм. Часть растворов (7—50 мл) отпрессовывалась на месте отбора проб и консервировалась в полиэтиленовых баллонах [167]. Остальные отпрессовывались в лаборатории в токе чистого гелия под нагревом до температуры в точке отбора пробы. Для этого керна пород консервировался непосредственно на месте его извлечения из скважин с гарантией сохранности до 6 месяцев. После отбора пробы поровых растворов отфильтровывались и анализировались на K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu и Zn методами атомно-абсорбционной спектрометрии на приборах Perkin Elmer 303 и 403 [167]. Литий, рубидий и цезий определялись методом фотометрии пламени на приборе, собранном на базе спектрометра ДФС-12. Часть растворов упаривалась со спектрально чистым угольным порошком, после чего смеси анализировались количественными спектральными методами на Zn, Al, Cu, Mo, Cd, Co, Ni, Cr, Ag и В. Имеющиеся данные позволяют разделить совокупность поровых вод на две группы [162]: первая представлена сульфатными железистыми и кальциево-магниевыми растворами $\left(\frac{SO_4^{99,8}}{(Fe_{80}Ca_{80})Mg_{20}}, pH = 3 - 7,5 \right)$, вторая объединяет сульфатно-хлоридные кальций-натриевые или алюминий-железо-кальциевые воды $\left(\frac{SO_4^{90}Cl_{10}}{Al_{60}(Ca_{50}Mg_{50})}, pH = 0,97 - 6,0 \right)$.

Сложный катионный состав поровых растворов обусловлен исключительно активной тепловой и химической обстановкой их образования, особенно в субповерхностных условиях. Существенную роль играют щелочно-земельные металлы, железо, алюминий и марганец. Концентрации основного аниона — сульфат-иона — изменяются от 500 мг/л до 100 г/л, что приближает эти воды к рассолам. При этом количество хлор-иона возрастает до 3,8 г/л. Как правило, pH (измеренное на воздухе при 20°C) таких вод колеблется в пределах 0,9—3,2.

Наибольшие концентрации растворов характерны для зон сульфидной минерализации, где они обогащены цинком (до 340 мг/л), медью (до 33,5 мг/л), алюминием (до 170 мг/л), марганцем (до 79 мг/л) и железом (580 мг/л).

В разрезе термопроявлений наблюдается четкая геохимическая зональность состава поровых растворов [167]. При переходе от холодных (40—60°C) к «горячим» зонам (80—140°C) термопроявлений близ выходов паровых струй, фумарол и конденсатов состав поровых растворов существенно меняется: увеличиваются концентрации Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe, Mn, Al, Zn, Cu, SO_4^{-2} и Cl^- с возрастанием общей минерализации от 500 мг/л до 100 г/л и более; растворы обогащаются магнием относительно кальция, при этом отношение $(Na + K)/(Ca + Mg)$ увеличивается, а Cl/SO_4 — уменьшается; pH растворов переходит из щелочной в кислую область.

Составы поровых растворов изменяются не только по латерали, при пересечении температурных зон, но и по нормали к поверхности термопроявлений [162], при переходе из каолинитовой подзоны в монтмориллонитовую и далее в монтмориллонит-цеолитовую. С глубиной возрастают концентрации кальция, магния, а также количество калия по отношению к натрию.

В зонах повышенных температур увеличивается содержание сульфата, в то время как хлор или не обнаруживается совсем, или содержание его не превышает 30 мг/л. Наибольшее количество хлора найдено в поровых растворах на периферии термопроявлений (например, в скв. 800).

Поровые растворы термопроявлений собственно Паужетской гидротермальной системы бедны хлором, чем и отличаются от аналогичных вод Южно-Камбальной группы гидротерм. Поровые растворы этих термопроявлений высоко минерализованы (до 110 г/л), обладают низким рН и содержат большие количества кремния и алюминия.

Натрий, калий и литий накапливаются в поровых растворах из монтмориллонитовых глин в зонах наибольшего прогрева. Отношения Na/K возрастают от периферии к активному в тепловом отношении центру термопроявления, увеличиваясь от 1,2 до 20. Натрий накапливается быстрее, чем калий, активно адсорбирующийся на глинистых минералах и вовлекающийся в их структуру. На это указывает сопоставление Na—K отношений в силикатной части пород.

Обогащение поровых растворов щелочами происходит в зонах выноса натрия из пород в процессе гидротермальных изменений. Для сопоставления процентного содержания натрия и калия в породах количества этих компонентов в поровых растворах пересчитаны на миллиграмм металла в 1 кг породы (мг/кг_{породы}) с учетом массы порового раствора или абсолютной влажности.

Аналогично калию и натрию литий и рубидий концентрируются в поровых растворах в процессе выноса этих элементов при гидротермальном изменении пород. Расчеты показывают, что в поровом растворе присутствует максимум 1% всего количества лития, вынесенного из пределов зоны монтмориллонитовых глин. Основная масса лития выносится с термальной водой конденсатов.

Кальций и магний накапливаются в поровых растворах зоны монтмориллонитовых глин в непосредственной близости от разгрузки термальных источников конденсатов или паровых струй. Наибольшие концентрации этих компонентов (до 850 мг/л Mg^{+2} и 480 мг/л Ca^{+2}) характерны для участков сульфидного оруденения термальных полей.

Наименьшие количества данных элементов обнаруживаются в поровых растворах из неизмененных пород (K-823, K-925).

На фоне частичного обеднения пород кальцием в процессе аргиллизации концентрации этого компонента возрастают в поровых растворах. Наоборот, обогащение пород магнием также стимулирует возрастание его содержания в сосуществующих поровых растворах.

Корреляция геохимических характеристик и тепловых параметров субповерхностных термопроявлений

Оценки тепловых параметров выполнены автором на основе термометрии 70 мелких (до 3 м) скважин на Восточно-Паужетском. Верхнем термальном поле и Северо-Камбальном термопроявлении [162]. Термограммы скважин (рис. 26) имеют различную форму для центральных и периферических участков термопроявления. Распределение температуры в скважинах на периферии (до 50°C) подчиняется линейному закону (скв. 6007, 6008, 6019). В то же время термометрические графики скважин из точек разгрузки пара или термальных конденсатов характеризуются быстрым возрастанием температуры в интервале 0,5—1 м и резким умень-

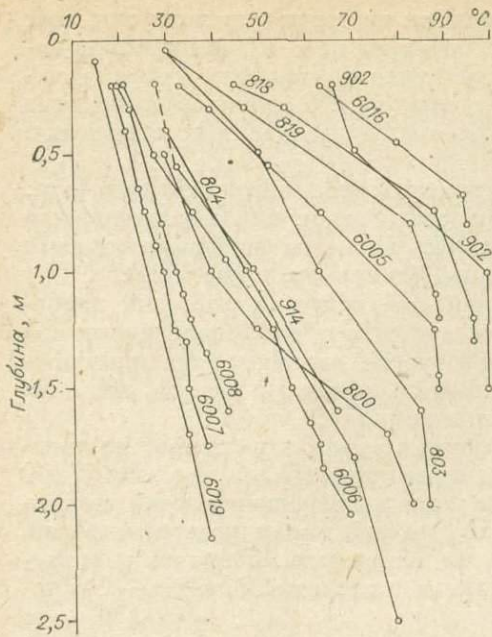


Рис. 26. Термограммы скважин Восточно-Паужетского термопроявления (данные автора).

шением градиента глубже 1,5 м (скв. 818, 819, 902, 6016 и др.). Это связано с присутствием значительного конвективного или массового потока. Возможность количественной оценки теплового потока с учетом массового как результата градиента давлений при напорной фильтрации рассмотрена в работе В. А. Дроздина, Г. Н. Лялина и В. М. Сугрובה [63]. Закономерности распределения температур с глубиной подчиняются сезонным и суточным циклам, однако в центральных участках термопроявлений с температурой 70–80° на глубине 0,5 м эта зависимость не отмечается. В связи

с этим имеется возможность приближенной оценки величин тепловых потоков в скважинах на различных уровнях зоны гидротермальных изменений. Такая оценка выполнена нами по методике В. И. Лялько и М. М. Митника [119], в соответствии с которой при наличии трех замеров температуры скорость напорной фильтрации $\omega\Phi$ и суммарный тепловой поток $q_{\text{сум}}$ определяются из уравнений

$$\omega\Phi = \frac{2\lambda}{\rho c(Z_R - Z_1)} \left(1 - 2 \cdot \frac{t_R - t_1}{t_2 - t_1} \right),$$

$$q_{\text{сум}} = \rho c \omega\Phi t_1 - \rho c \omega\Phi \frac{t_2 - t_1}{\frac{\rho c \omega\Phi}{\lambda} (Z_2 - Z_1) - 1},$$

где t_1, t_R, t_2 — температура в верхней, средней и нижней точках скважины; Z_1, Z_R, Z_2 — расстояние в точках замера температуры скважины; ρ и c — плотность и теплоемкость флюида; λ — коэффициент теплопроводности породы. Величины скоростей фильтрации колеблются от 1,6 до 90×10^{-6} см/сек, что свидетельствует о существовании напорной фильтрации и массового потока в толще нагретых пород термопроявления. Тепловой поток определяется в основном конвективной составляющей

$$q_{\text{конв}} = \rho c_p \omega\Phi t,$$

согласно расчетам изменяющейся от 1,4 до $250 \cdot 10^3$ мВт/м² (табл. 28). Для учета сезонных вариаций теплового потока, обусловленных охлаждением пород метеогенными водами, нами сделана оценка величины по данным термометрии наблюдательной скважины Восточно-Паужетского термопроявления [63] за декабрь и август. Расчеты показывают, что колебания конвективного потока могут достигать 300% в низкотемпературных точках (40–50°С на глубине 1–1,5 м) и для данного случая составляют в самом холодном месяце — декабре — $47,5 \cdot 10^3$ мВт/м², а в самом теплом — августе — $148 \cdot 10^3$ мВт/м².

Исследование соотношений величин тепловых потоков и скоростей напорной фильтрации, а также концентраций компонентов в гидротермально измененных породах и поровых растворах приводит к выводу о их взаимосвязи.

Пространственные соотношения теплового конвективного потока и геохимических характеристик пород и растворов показаны на примере раз-

Оценка величин скоростей фильтрации и тепловых потоков в скважинах Восточно-Паужетского термопроявления

№ скважины	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\omega \times 10^6, \frac{\text{г}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$	Суммарный тепловой поток $Q \times 10^3, \text{ мВт/м}^2$	Конвективный поток $q \times 10^3, \text{ мВт/м}^2$
914	67	10	46	13
804	80	6,5	41,5	9
908	100	71	210	200
907	100	90	265	250
905	99	71	208	202
904	94,5	87	238	230
802	99,5	31	110	90
803	87	6	72	16,2
818	96,5	65	203	194
819	89	82	219	213
6004	86	56	216	148
6005	89	34	132	90
6006	40	16	27	15,7
6019	40	1,6	16,2	1,4

Примечание. При значении коэффициента теплопроводности $\lambda = 1,14 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$ [162].

резов Восточно-Паужетского термопроявления (рис. 27). В целом отмечается возрастание потока от периферии к центру термопроявления в пунктах площадной разгрузки паровых струй и термальных конденсатов, контролируемых зонами нарушений. Подобная картина распределения наблюдается и для содержаний компонентов в поровых растворах, отобранных в тех же точках. Возрастание количеств Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , SO_4^{-2} в центральной части термопроявления сменяется областью пониженных концентраций этих компонентов в поровых растворах на флангах, где величины конвективной составляющей уменьшаются до $1,4\text{--}16 \cdot 10^3 \text{ мВт/м}^2$.

Конкретизируя эти соотношения путем использования нормированных величин, можно выяснить уровень связи конвективного потока и геохимических параметров. Из полученных данных следует, что по характеру зависимостей выделяются три группы компонентов (рис. 28).

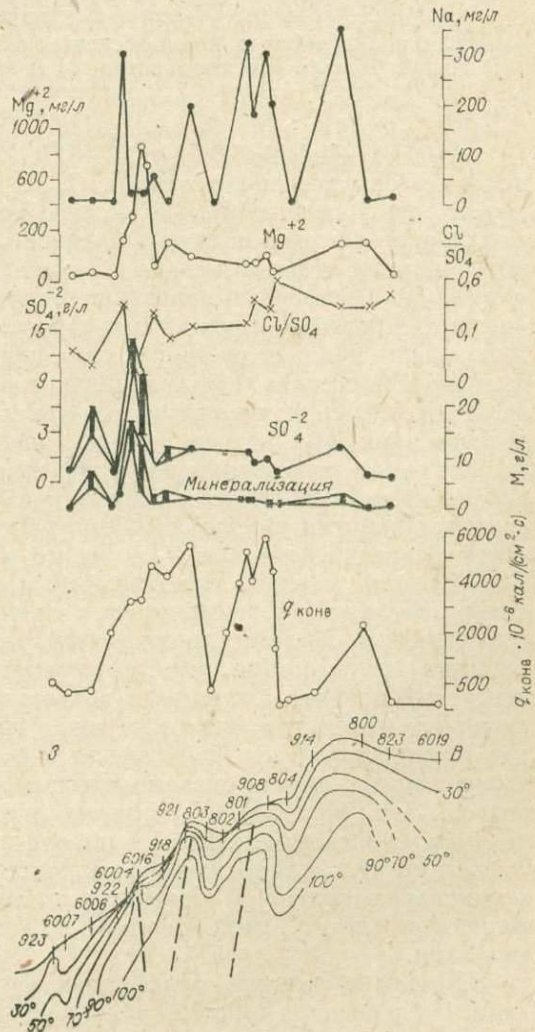


Рис. 27. Пространственные соотношения конвективного теплового потока ($q_{\text{конв}}$) и компонентного состава поровых растворов в разрезе Восточно-Паужетского термопроявления (данные автора). Пунктиром обозначены тектонические нарушения.

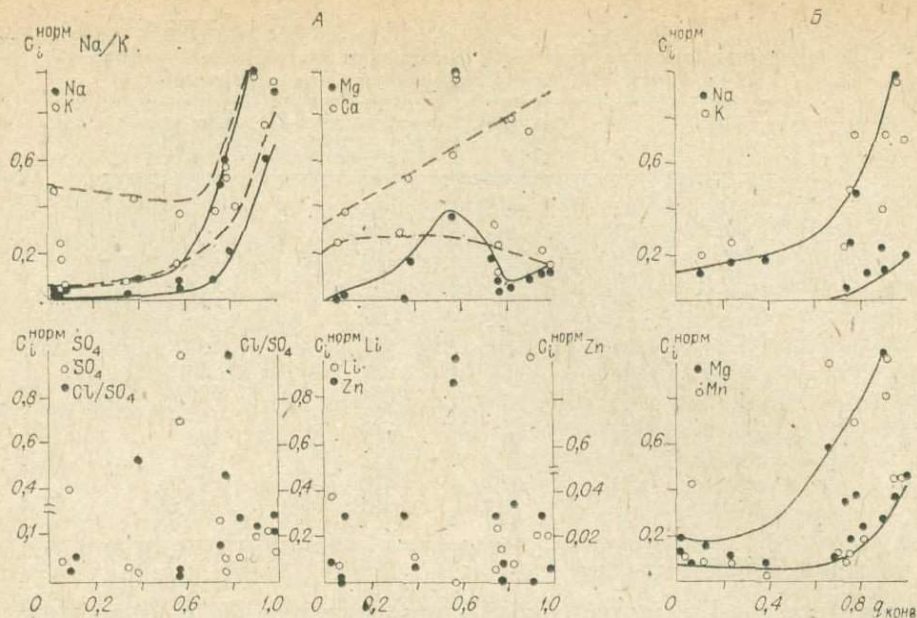


Рис. 28. Соотношения нормированных (по наибольшим значениям) концентраций (C_i) компонентов поровых растворов и величин конвективных тепловых потоков ($q_{\text{конв}}$) в разрезе Восточно-Паужетского термопроявления (А). Соотношения нормированных (по наибольшим значениям) содержаний компонентов в гидротермально измененных породах и величин конвективных тепловых потоков ($q_{\text{конв}}$) (данные автора) (Б).

Положительную корреляционную связь с величиной конвективного потока имеют легкоподвижные Na^+ , K^+ и отчасти Ca^{+2} , представляющие группу обменных катионов в составе монтмориллонитов и гидрослюд из монтмориллонитовой подзоны. Содержание щелочных металлов в породах, подвергнутых гидротермальным изменениям, и в их поровых растворах определяются степенью изменений, зависящих в данном случае от интенсивности процессов теплопереноса. Распределения натрия и калия в породах и поровых растворах определяются, с одной стороны, частичной фиксацией в составе слоистых силикатов, а с другой — выносом этих металлов из первичных пород в процессе метасоматических изменений с переходом в поровый раствор или удалением из сферы реакции. Наибольшие концентрации натрия присущи поровым растворам, формирующимся в условиях конвективного теплового потока (см. рис. 28) и одновременно характеризующимся наибольшими значениями скоростей фильтрации и молярного потока вещества — порового раствора.

Кальций, магний, литий и цинк в составе растворов не однозначно контролируются величиной конвективного потока, находясь в равновесии с собственными фазами (кроме лития). В то же время расположение части точек на диаграмме (см. рис. 28) указывает на положительную связь концентраций кальция с тепловым потоком. Эти точки принадлежат области активного выноса кальция при гидротермальной переработке пород.

Более отчетливая положительная корреляция выявляется между потоком и валовыми содержаниями магния в породах монтмориллонитовой подзоны (см. рис. 28). Характерна приуроченность существенно магниевых монтмориллонитов к высокотемпературным участкам подзоны.

Литий аналогично натрию выносятся из пород, частично фиксируясь в монтмориллонитах. В поровом растворе присутствует около 1% всего количества лития, вынесенного из пределов подзоны монтмориллонитовых глин.

Цинком обогащена сульфидная фракция монтмориллонитовой подзоны. Исследование кристаллов марказита и пирита на электронном микро-

зонде MS-46 показало присутствие включений твердой цинксодержащей фазы размерами 5—15 микрон. Концентрация серы в этих включениях существенно ниже, чем во вмещающих их кристаллах пирита и марказита. Количество включений цинковой фазы в марказите приблизительно в 10 раз выше. При этом валовые содержания цинка в марказитсодержащих смесях значительно превышают количества этого элемента в собственно пиритовых концентратах.

Концентрации SO_4^{2-} и Cl^- не связаны в большинстве случаев с величиной теплового потока и, очевидно, контролируются независимыми факторами: составом пароводяной смеси пластово-трещинных гидротерм или концентрацией H_2S в составе пара. Количество сульфат-иона в целом отражает интенсивность окисления сероводорода в составе термальных конденсатов, дающих начало формированию состава поровых растворов. В зону субповерхностных гидротермальных изменений привносится большое количество H_2S и CO_2 в составе глубинного пара. Особенно насыщены этими компонентами конденсаты высокотемпературных паровых струй центральной части термопроявления (CO_2 — 265—348 мг/л, H_2S — 39—73 мг/л) и скважины Г-8 (CO_2 — 260—794 мг/л и H_2S — 29—58 мг/л). При этом отношение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ (3,7—10,6) идентично таковому для «ювенильного» пара Паужетских гидротерм.

Цеолит-монтмориллонитовая и цеолит-полевошпатовая зоны

На Паужетском месторождении гидротерм эти зоны выделены нами по признаку преобладания в составе измененных пород ведущих минералов — цеолитов или полевых шпатов (рис. 29, 30). Пространственные взаимоотношения обеих зон таковы, что их границы несогласованы друг с другом, зоны часто совмещены, а в некоторых сечениях ортоклаз-альбитовая зона составляет центральную часть цеолит-хлоритовой (см. рис. 29, 30). В то же время альбитовая подзона чаще всего расположена гипсометрически ниже микроклиновой. Подобное деление всей толщи гидротермально измененных пород представляется рациональным и в плане сопоставления элементов зональности гидротермальных систем различных геохимических типов.

Цеолит-монтмориллонитовая зона имеет наибольшую площадь в вертикальном сечении и наибольший вертикальный размах (от 30 до 400 м) в разрезе скв. Р-102 при интервале температур 172—192°C (по данным Камчатского управления ИГТЗ). В керне скв. Р-113 преобладание минералов этой зоны установлено на глубине свыше 415 м с температурой 190°C. Подобное совмещение зон в пространстве представляет определенные трудности в раздельном описании минеральных фаз, их взаимоотношений в химизме процесса, тем более что условно разграниченные минеральные ассоциации характеризуют единый процесс. В связи с этим целесообразно представить описание зональности как целого и обосновать ее наличие в последующих разделах.

Ведущая роль в составе гидротермально измененных пород обеих зон принадлежит следующей группе минералов: ломонтит, анальцит, морденит, вайрацит, кальцевый полевой шпат — ортоклаз, альбит, хлорит, монтмориллонит, группа смешанослойных фаз, α -кварц, α -кристобалит, кальцит, пирит, сфен * [109, 143, 196]. Отмечаются редко встречающиеся, но характерные для современных гидротерм ангидрит, томсонит, десмин, гиролит, анатаз, эпидот.

Из пород разреза наиболее затронута гидротермальными изменениями пачка гравийных псефитовых туфов дацитового состава (в среднем) среднепаужетской подсыты (Q_2^2), выполняющих роль водоносного горизонта.

* Во избежание излишних повторений здесь не приводится полный список минералов.

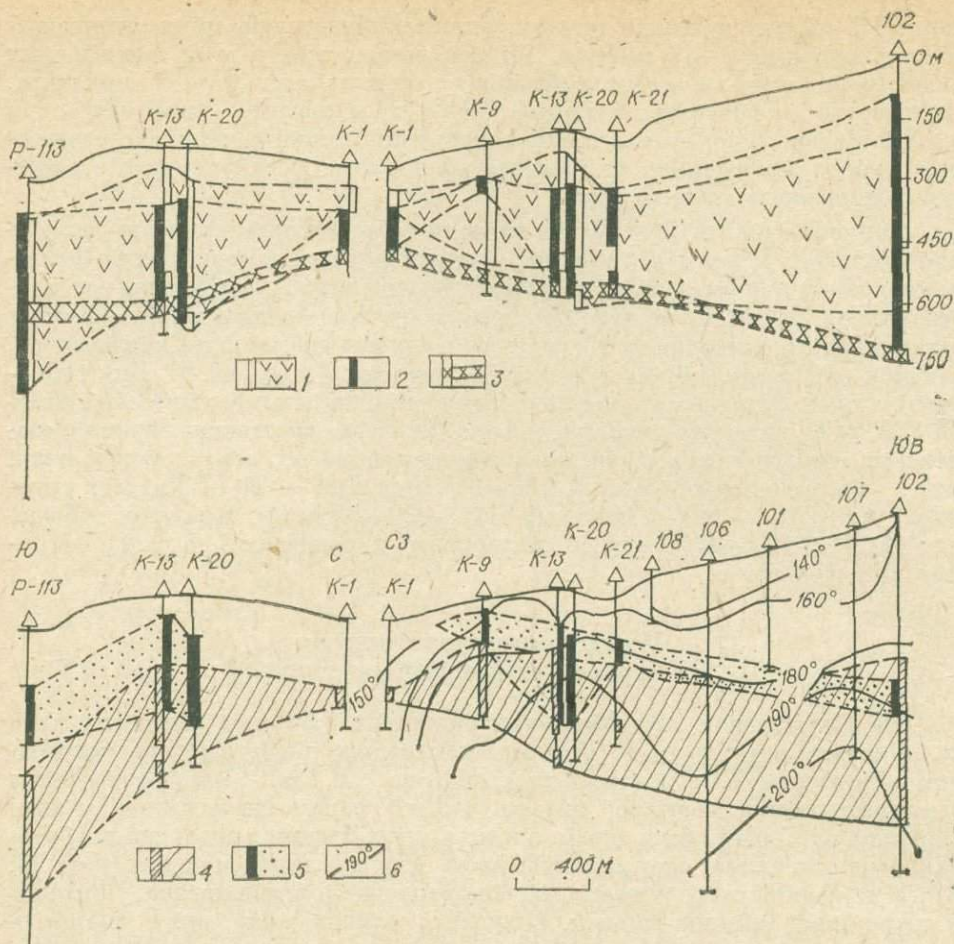


Рис. 29. Распределение новообразованных минералов в разрезе гидротермально измененных пород Паужетского месторождения (данные автора) и соотношение с современным температурным полем.

1 — хлориты; 2 — эпидотит (интервал появления в керне скважины); 3 — мусковит; 4 — альбит; 5 — ортоклаз; 6 — изотермы (по данным Камчатского управления ИГТЭ), 1

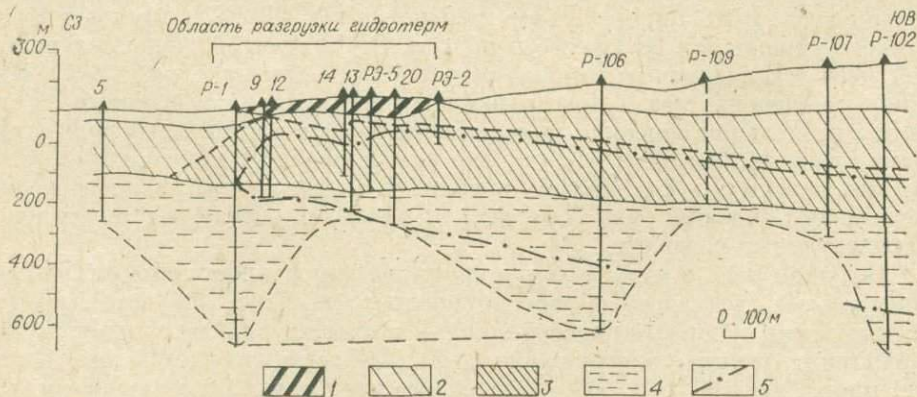


Рис. 30. Зональность гидротермально измененных пород Паужетского месторождения [109, 151, 196, данные автора 1972—1980 гг.].

1 — цеолит-монтмориллонитовая зона; 2 — цеолит-полевошпатовая зона; 3 — подзона ортоклаза; 4 — зона проиллитизации; 5 — границы распространения альбита.

В меньшей степени изменены туфобрекчии основного состава ($Q_1 - N_2^3$), подстилающие псефитовые туфы, и спекшиеся туфы дацитового состава (N_2^3), и почти не изменены породы водоупора — пачка пеллово-пемзовых алевропелитовых туфов кислого состава верхнепаужетской подсвиты.

Пересчет валового минерального состава пород по скв. Р-113 на исходный состав вулканитов и количество минералов-новообразований, %

№ образ-ца	Глубина, м	Исходный состав				Замещен-ный пла-гиоклаз	Гидротермальная ассоциация					
		Пл	Амф	Пир	Ом		Лом	КПШ	Аб	Хл	Крб	Сф.
113/27	80	29	—	—	71	0	—	—	—	82*	8	—
113/37	110	26,4	—	—	73,6	0	—	—	—	97,8	2,2	—
113/46	201	43,1	1,0	—	55,9	18,4	10,5	12,4	—	76,2	—	—
113/47	205	11,2	—	—	88,8	60,8	3,2	28,2	—	33,5	—	34,9
113/48	231	17,6	1,8	—	80,6	73,3	66,0	30,0	—	3,9	—	—
113/50	269,5	46,7	—	—	53,3	99,8	100	—	—	—	—	—
113/53	277	22,0	—	—	78,0	98,6	98,2	—	—	—	—	1,8
113/55	281,5	14,6	—	0,3	85,1	39,1	59,5	40,5	+	—	—	—
113/56	283	21,9	0,3	—	77,8	96,4	24,7	75,1	—	—	—	—
113/60	325	19,8	5,6	—	74,6	1,1	3,1	—	—	8,4	88,5	—
113/66	403	29,5	—	—	70,5	0,4	13	—	—	27,0	60,0	—
113/67	407	21,8	—	—	78,2	15,6	90,4	—	+	2,7	6,8	—
113/68	409	22,8	0,8	—	76,4	7,9	76,0	—	—	14,0	10,0	—
113/69	412,5	18,4	0,4	—	81,2	16,3	80,5	—	—	16,7*	—	2,8
113/72	530	17,8	—	—	80,0	42,7	15,9	9,8	10,8	63,5	—	—
113/75	549	26,2	—	—	73,8	0	—	—	—	79,0	12,0	—

Примечание. Пл — плагиоклаз, Амф — амфибол, Пир — пироксен, Ом — основная масса, Лом — ломонтит, КПШ — калиевый полевой шпат, Аб — альбит, Хл — хлорит, Крб — карбонат, Сф — сфен. Звездочкой отмечен хлорит + монтмориллонит; + — присутствует.

Степень изменения вмещающих пород можно оценить объемным содержанием новообразованных минералов. По данным подсчетов на примере скв. Р-113, эта величина колеблется в следующих пределах: псефитовые туфы — 0,1—47%, туфобрекчии — 6—18, спекшиеся туфы — 1—4%. Среднее значение для всей толщи пород по скв. Р-113 — 10,7% (табл. 29). Обломки и вкрапленники плагиоклазов характеризуются варьирующей степенью замещения: в толще псефитовых туфов — 18—99,6%, в нижележащих породах — 0,4—43%. При этом степень замещения плагиоклаза и цветных минералов — амфибола и авгита — возрастает снизу вверх, достигая почти 100% в толще псефитовых туфов на глубинах 200—280 м. Широко развиты процессы растворения плагиоклазов с образованием крупных инкрустированных пор и пустот.

Туфовый цемент, пемза или стекло замещены в большей степени, чем плагиоклаз. В толще псефитовых туфов развиты многочисленные жилы и прожилки выполнения кварц-карбонатного или кварц-цеолитового состава. Наблюдаются открытые полости, трещинные каналы, стенки которых покрыты гребенчатыми отложениями кварца, карбонатов, цеолитов, хлоритов и т. д. Подобные образования характерны также для зон брекчирования и горизонтов туфобрекчии.

Рассмотрим детальный разрез наблюдаемой вертикальной зональности на примере глубоких скважин Р-113 и Р-102, вскрывающих водоносную толщу псефитовых туфов в юго-западной и юго-восточной частях месторождения.

Низы разреза представлены вулканомиктовыми туфопесчаниками Курильского комплекса (N_1^{2-3}) с прослоями алевролитов и мелкогалечных гравелитов. На относительно небольших интервалах керна в скв. Р-113 и Р-102 отмечается интенсивная переработка пород с образованием ассоциации хлорит + эпидот + мусковит + пренит. Эти минералы замещают цемент песчаников, присутствуют в порах и тонких прожилках. В керне скв. Р-102 (789—900 м) имеются тонкие (2—3 мм) кварцевые прожилки с вкрапленностью галенита и сфалерита. Отмечается повсеместное образование метаколлоидного и тонкозернистых агрегатов пирита. Присутствие

эпидота В. Л. Русинов [196] объясняет перекристаллизацией кластического минерала в цементе песчаников. В то же время физико-химический анализ парагенезиса альбит—хлорит (пеннин) + эпидот + пренит + кальцит показывает [196, гл. 4 наст. работы], что он отвечает моновариантному равновесию при инертности Ca, Mg, Fe и Al и характерен для условий частичного равновесия.

Пачка туфоконгломератов основного состава ($N_2^{1-2} - N_2^1$) интенсивно карбонатизирована, степень замещения плагиоклазов — 10—100%. Псевдоморфозы по плагиоклазам и пироксену выполнены чаще всего хлоритом (пеннин, делессит), альбитом и карбонатом. Замещения плагиоклазов механически однотипны независимо от их основности и чаще всего осуществляются по спайности (001). Характерно мозаичное развитие минералов ассоциации альбит + морденит + карбонат + хлорит + гидрослюда (мусковит) в цементе туфоконгломератов.

В шлифах видна последовательность отложения минералов в крупных порах или пустотах выщелачивания: хлорит (делессит, пеннин) — альбит — кальцит. Скопления зерен альбита в цементе часто окружены каймами хлорита. Обломки кислых эффузивов содержат микропрожилки состава кварц + кальцит + хлорит (делессит). Часто видно, как тонкие прожилки хлорита внедряются и пересекают кристаллы плагиоклазов, уже замещенных альбитом. Наибольшая глубина появления альбита зафиксирована в скв. Р-102 и равна 786 м при температуре 177°C. Очевидно, указанный уровень по температурным условиям был оптимальным для развития альбитизации, так как на глубине 700—780 м в скв. Р-102 отмечается его максимум в породах разреза.

В толще спекшихся туфов гидротермальные изменения протекали менее интенсивно, что отмечается при изучении керна большинства скважин. Степень замещения плагиоклаза достигает 16% (см. табл. 29). Однако количество новообразованных минералов здесь возрастает с появлением калиевого полевого шпата, образующего тонкие каемки по краям трещин и спайности по (001) в кристаллах плагиоклаза. Альбитизация плагиоклазов сопровождается отложением кальцита в пределах всей толщи туфов. В псевдоморфозах по плагиоклазу увеличивается количество ломонтиита, встречающегося на нижних горизонтах эпизодически. При этом окружающая основная масса или стекло испытывают интенсивную перекристаллизацию с образованием сноповидных агрегатов α -кристобалита (?) и исчезновением фестончатой первичной структуры стекла. Степень гидротермальных изменений усиливается около водоносных тектонических нарушений. Это фиксируется замещением минералов пропилитовой ассоциации агрегатом криптокристаллического кварца, мусковита, пирита и хлорита (пеннина) с образованием кварц-мусковитовых, кварц-пиритовых и существенно-кварцевых пород непосредственно в контакте с трещинными зонами.

Чаще всего в шлифах видно лишь частичное замещение вкрапленников и обломков кристаллов. Как следствие этого наблюдается практическое отсутствие мономинеральных псевдоморфоз, замещающие минералы используют спайность всех направлений или сеть мелких трещин. Во многих случаях рядом с кристаллами плагиоклаза образуются трещины, выполненные минералами — участниками псевдоморфоз.

Наибольшие гидротермальные изменения проявляются в водоносном горизонте — толще псефитовых туфов: степень замещения плагиоклаза здесь достигает 100% и выдержана от 20 до 99% на 150 м по вертикали (см. табл. 29). Таким образом, относительно интенсивными преобразованиями охвачена приблизительно четвертая часть всего объема месторождения. В толще пород развита ассоциация ломонтиит + хлорит + смешанослойные фазы + калиевый полевой шпат + пирит. Вместе с ломонтиитом присутствуют в небольших количествах десмин, вайрацит, гейландит, томсонит и морденит [109, 151]. Ломонтиит преобладает в составе минералов-новообразований, присутствуя в виде крупнокристаллических скоплений, или замещает кристаллы плагиоклаза, цемент туфов и выполняет

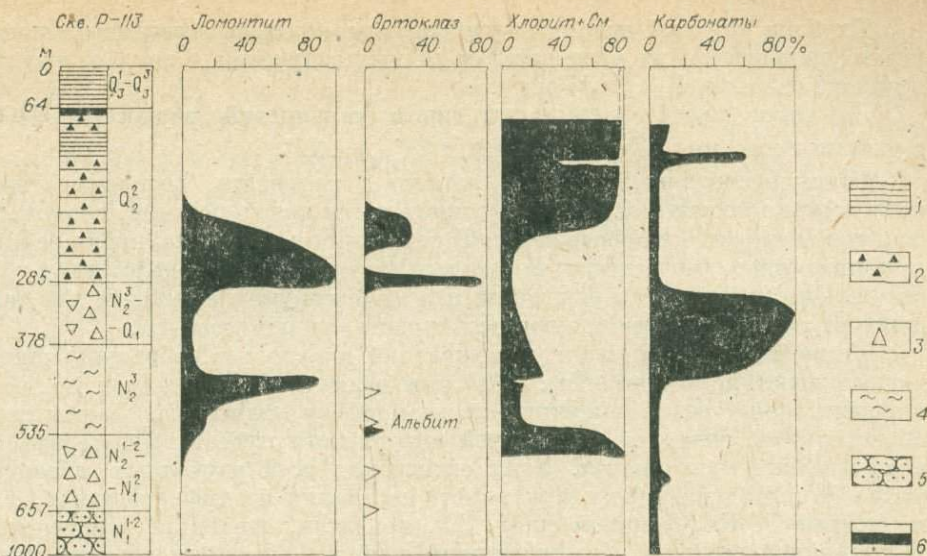


Рис. 31. Распределение объемных содержаний ломонтита, ортоклаза, хлорита + смешанослойный минерал и карбонатов в керне скв. Р-113 (Паужетка) (данные автора).

1 — алевронелитовые туфы; 2 — псефитовые туфы дацитового состава; 3 — туфобрекчии; 4 — спекшиеся туфы дацитового состава; 5 — песчаники; 6 — базальты.

прожилки в ассоциации с кальцитом, кварцем, вайрацитом и ангидритом [109]. Скважиной Р-113 и другими на глубинах 230—280 м вскрыты цеолитовые метасоматиты, содержащие до 50 об. % ломонтита. До появления зоны, обогащенной ломонтитом, полностью исчезает альбит (рис. 31, 32). Таким образом, в распределении новообразованных минералов проявляется вертикальная зональность максимальных проявлений альбита, калиевого полевого шпата и ломонтита (рис. 29, 30). Сопоставление положения границ зоны альбитизации и устойчивости калиевого полевого шпата с положением земной поверхности (см. рис. 29,30) и границей распространения хлорит-цеолитовой (ломонтитовой) ассоциации показывает их несогласие.

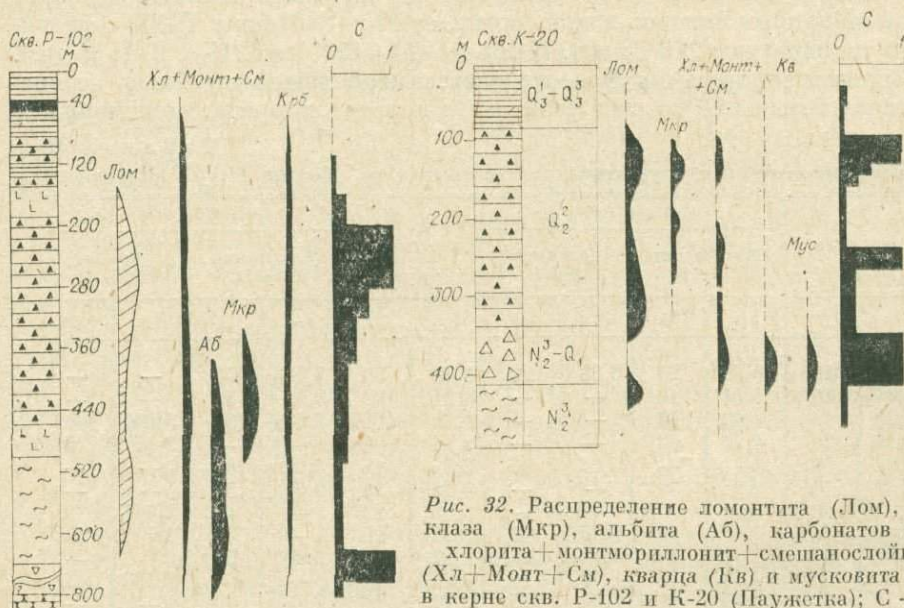


Рис. 32. Распределение ломонтита (Лом), ортоклаза (Мкр), альбита (Аб), карбонатов (Крб), хлорита + монтмориллонит + смешанослойный (Хл+Монт+См), кварца (Кв) и мусковита (Мус) в керне скв. Р-102 и К-20 (Паужетка); С — степень замещения плагиоклаза от 0 до 1 (данные автора).

Усл. обозн. см. на рис. 31.

Глубина верхней границы устойчивости калиевого полевого шпата резко уменьшается по мере подъема потока гидротерм к зоне разгрузки в районе скважин К-9, К-17 и др.

Ломонтит представлен почти чисто кальциевой разностью [109] с углами погасания $CN_g = 21-23^\circ$ и $2V_{N_p} = 27^\circ$.

Взаимоотношения ломонтита, альбита и калиевого полевого шпата наблюдаются весьма редко, в силу проявления зональности и, возможно, одновременности их образования. В отдельных случаях ломонтит наблюдался в составе псевдоморфоз по плагиноклазу с хлоритом (делессит) и альбитом. Иногда агрегат зерен ломонтита ассоциирует с калиевым полевым шпатом, занимая центральную часть кристалла плагиноклаза.

Калиевый полевой шпат, замещающий плагиноклаз, образует клиновидные вроски по спайности (001) или решетчатую структуру на всей площади зерна, редко заполняет псевдоморфозу полностью. Характерно обрастание калишпатом внутренней поверхности пустот выщелачивания в кристаллах плагиноклаза. Угол оптических осей изученных образцов около 50° . Исследования структурного состояния на дифрактометре, выполненные Г. Г. Афонинной (табл. 30), показали, что КПШ свойственны моноклинные симметрии элементарной ячейки ($\Delta_p = 0$) и степень моноклинной упорядоченности $\Delta_z = 0,37-0,6$, и таким образом он относится к промежуточному ортоклазу на диаграмме $\Delta_z - \Delta_p$ [12]. Согласно наблюдениям С. И. Набоко, угол оптических осей ортоклаза изменяется с глубиной от 50 до 78° [143]. Используя эти данные, можно оценить вариации степени моноклинной упорядоченности паужетского ортоклаза в различных температурных зонах месторождения по соотношению $2V - \Delta_z$ [12]: Δ_z изменяется от $0,37$ (верхние низкотемпературные зоны) до $0,69$ (нижние высокотемпературные зоны).

Для образца 113/47 (скв. Р-113), имеющего $\Delta_z = 0,37$ и $\Delta_p = 0$, был выполнен рентгеноспектральный микроанализ (микросонд MS-46), показавший следующий состав КПШ и замещаемого плагиноклаза (%): ортоклаз — $SiO_2 - 67,4$; $Al_2O_3 - 19,8$; $CaO - 0,1$; $K_2O - 10,8$; $Na_2O - 0,9$, сумма — $99,1$; плагиноклаз № 45—56 — $SiO_2 - 56,4$; $Al_2O_3 - 25,8$; $CaO - 10,0$; $K_2O - 0,1$; $Na_2O - 7,2$, сумма — $99,5$. В разрезе зоны замещения отмечается высокая степень неоднородности, мозаичности, развития фазы ортоклаза в кристалле плагиноклаза.

Температурный интервал устойчивости ортоклаза изменяется, если судить по данным замеров в скважинах, от $195-140^\circ$ (скв. Р-102 с максимумом температуры $215^\circ C$; скв. К-13) до $170-120^\circ$ (скв. К-9, К-15 и др.).

Толща псефитовых туфов отличается наибольшей степенью зеленокаменных изменений за счет развития в породах хлорита, монтморилло-

Таблица 30
Рентгенометрическая характеристика ортоклаза из образца 113/47 (Паужетка)

Ортоклаз		Стандарты				Ортоклаз		Стандарты			
		Микроклин 10-479		Альбит 9-466				Микроклин 10-479		Альбит 9-466	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
6,48	20	6,46	20	6,39	20	3,35	50	3,366	50	—	—
5,91	10	5,91	10	—	—	3,34	70	3,29	40	—	—
4,70	15	4,62	10	—	—	3,22	100	3,244	100	3,196	100
4,26	30	4,21	60	—	—	3,15	30	—	—	3,157	9
4,06	70	—	—	4,03	15	3,02	15	3,025	40	—	—
3,96	10	3,98	30	—	—	3,00	25	2,964	50	—	—
3,92	10	3,92	10	—	—	2,95	25	—	—	2,964	9
3,80	70	3,83	50	3,83	7	2,94	25	—	—	2,933	15
3,67	30	3,71	40	3,78	25	2,92	15	2,902	50	—	—
3,60	20	3,64	10	3,68	20	2,853	25	—	—	2,866	7
3,57	30	3,57	20	3,66	15	2,779	10	2,772	10	—	—
3,52	35	—	—	3,509	10	2,625	10	2,62	30	—	—
3,47	30	3,48	50	—	—	2,58	20	2,572	20	2,563	7
3,37	10	—	—	3,37	7	—	—	—	—	—	—

нита и смешанослойных минералов. Группа этих минералов постоянно присутствует в разрезе, возрастая в направлении верхних горизонтов (см. рис. 31, 32). Наибольшим распространением пользуются смешанослойные минеральные фазы, относящиеся к хлорит-монтмориллону. Они имеют первое базальное отражение — $28-32 \text{ \AA}$, второе — $13,5 \text{ \AA}$ — у исходных образцов и $14-15 \text{ \AA}$ — после обработки глицерином. Химический состав смешанослойной фазы характеризуется повышенным количеством магния, указывающим на преобладание монтмориллонитовых пакетов. Наряду с хлорит-монтмориллонитом присутствует нормальный монтмориллонит, представленный буро-зелеными тонкозернистыми массами, развитыми в стекле и в основной массе. Монтмориллонит часто образует сростания с карбонатом, кварцем, α -кristобалитом, поэтому труднодиагностируем. Использование ИК-спектров позволило во многих случаях идентифицировать монтмориллонитовую фазу по типичным для этих минералов полосам поглощения 3420 (H—O—H), $1630-1640$ (H—O—H) и 522 (Si—O—Si) cm^{-1} . Четкой закономерности соотношений хлоритов и монтмориллонитов с глубиной не наблюдается. Но выше псефитовых туфов какого-либо развития хлоритизация не обнаруживается. Доминирующим минералом здесь является монтмориллонит.

Гидротермальные изменения пород водоупорного горизонта — алевропелитовых туфов — развиты весьма слабо, за исключением, разумеется, зон разгрузки гидротерм. Степень замещения плагиоклаза — менее 5% (см. рис. 32). В типичном разрезе алевропелитовых пеплово-пемзовых туфов на интервале $20-45$ м скв. Р-113 наблюдается ряд процессов, характерных для этого уровня Паужетской гидротермальной системы.

Обломки или вкрапленники плагиоклазов часто подвергаются растворению с образованием изометричных полостей, щелевидных пустот с осветлением вдоль краев или образованием (редко) тонких каемок ортоклаза вдоль трещин спайности (001). Псевдоморфозы по плагиоклазам не свойственны. Роговая обманка и, реже, пироксены замещены агрегатом хлорита (делессита или пеннина), карбонатов и пирита. Незначительно развита ассоциация криптокристаллического кварца и мусковита. Наибольшими изменениями, выражающимися в мозаичном развитии агрегатов буро-зеленого монтмориллонита, затронуты стекло и цемент кислых туфов.

Температурные ступени и последовательность отложения минералов

Основываясь на результатах физико-математического моделирования, можно предположить значительную роль теплопереноса в формировании начальных условий (независимых) процессов минералообразования.

Первое следствие пространственно-временных соотношений тепло- и влагопереноса в гидротермальных условиях — установление в начале стационарного состояния градиентов температурного поля, поскольку поле температур, как это показано выше, развивается быстрее поля массо-переноса; затем происходит завершение развития стационарного градиентного поля влагопереноса (массопереноса) и организации стационарных молекулярных потоков двух- или однофазных поровых растворов. Направление молярного переноса будет осуществляться в соответствии с геометрией зон повышенной проницаемости.

Таким образом, процесс переноса концентраций связанного вещества и минералообразование протекают в уже подготовленной среде — в породах с практически установившимся конвективным массопереносом. При этом стабильно существующие в пространстве изотермы или температурные ступени служат в известной мере барьерами для развития конкретных минеральных ассоциаций.

Модель температурного поля Паужетской гидротермальной системы показана на рис. 33. В основу ее положены представления о пластово-тре-

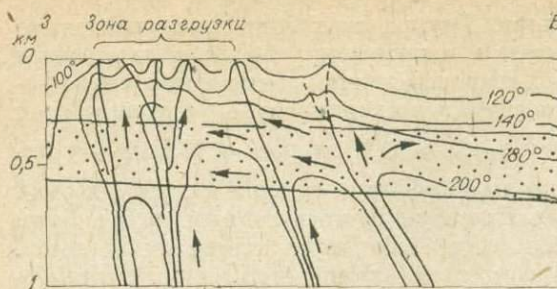


Рис. 33. Обобщенный вид температурного поля в разрезе Паужетской гидротермальной системы. Стрелками указано направление движения основного потока термальных вод с учетом данных разведочного бурения. Точками обозначен водоносный горизонт.

циклоны циркуляции гидротерм и существовании наклонно восходящего потока [217]. Геотемпературными исследованиями показано, что тепловое поле Паужетки имеет вторичное происхождение за счет «растекания горячего теплоносителя» в толще псефитовых туфов на глубинах до 200 м [213, 217]. На этот уровень гидротермы поступают преимущественно по зонам тектонических нарушений меридионального и северо-западного направлений.

Изучение пространственных закономерностей распределений новообразованных минералов показывает, что некоторые границы их распространения контролируются температурным полем. Наиболее отчетливо это видно на примере альбита и ортоклаза. Верхняя граница зоны альбитизации чаще всего совпадает с изотермой 180°C. Конфигурация границы распространения ломонита подчинена рельефу земной поверхности, примерно совпадая с изотермой 160°C.

Обобщение наблюдений по большому числу скважин дает возможность оценки существующих температурных интервалов основных минералов-новообразований и их ассоциаций (рис. 34).

Полученные данные для Паужетского месторождения гидротерм (равно как и в других рассматриваемых случаях) имеют ту особенность, что относятся к существующему температурному полю, структура которого отличается от естественного поля, не нарушенного скважинами. Относительно устойчивый контроль за температурным полем осуществляется для небольшой группы минералов: полевых шпатов, морденита и анальцима, возможно, пренита и эпидота. Эта группа минералов явно тяготеет к различным частям основной водоносной структуры — толще псефито-

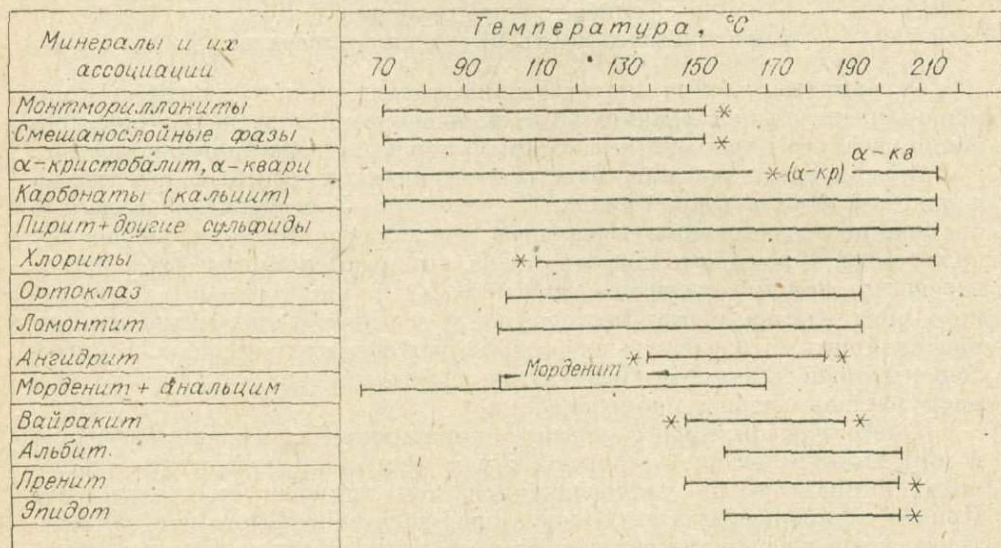
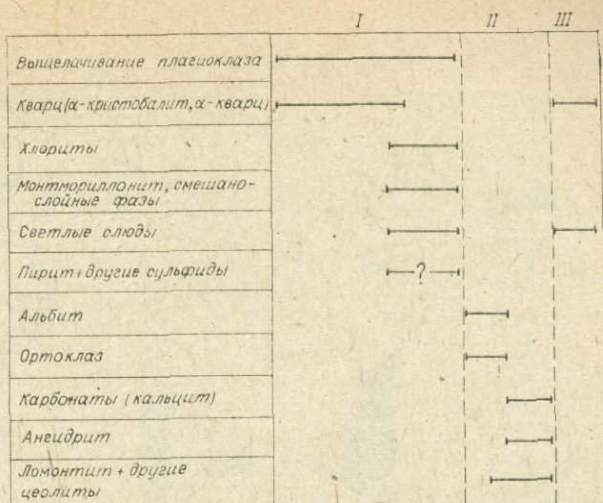


Рис. 34. Оценка температурных интервалов отложения минералов гидротермально измененных пород Паужетского месторождения [76, 109, 143, 151, 196, данные автора 1972—1980 гг.]. Звездочкой отмечены точно не установленные температурные границы.

Рис. 35. Последовательность отложения минералов при гидротермальном изменении пород Паужетского месторождения (данные автора). I—III — стадии отложения.

вых туфов, слагая наклонно восходящую зону наиболее измененных пород, заканчивающихся характерным близповерхностным ореолом анализимосодержащих алевропелитовых туфов в районе площади разгрузки.

Многочисленные наблюдения взаимоотношений новообразованных минералов в псевдоморфозах или в полостях [109, 143, 196, данные автора 1972—1980 гг.] приводят к выводу о том, что процессы выполнения пор и пустот (миндалин), а также метасоматоз породы в целом протекают почти одновременно. При этом отмечается определенная последовательность отложения минералов (рис. 35), начинающаяся с растворения обломков кристаллов или вкрапленников плагиоклаза, пироксенов и образования свободного порового пространства. Единый, неразрывный во времени процесс гидротермального минералообразования, таким образом, начинается с отложения различных минеральных видов кварца, как устойчивых, так и метастабильных фаз, хлоритов и монтмориллонитов, а заканчивается цеолитами и карбонатами.



Баланс породообразующих компонентов

Расчеты баланса и выяснение миграции компонентов при гидротермальных изменениях основаны на детальном исследовании скважин, среди которых наиболее изучены Р-113, Р-102 и К-6. Данные силикатных анализов пересчитаны на содержание компонентов в 100 см³ породы, включая и водорастворимый комплекс. Коллекция неизмененных гидротермальными процессами пород подобрана в пределах площади Паужетского месторождения при тщательном петрографическом изучении образцов под микроскопом и химико-аналитическими методами. При сравнительно небольшом объеме коллекции были получены наиболее близкие значения и пределы колебаний фоновых содержаний породообразующих компонентов. Кроме данных автора, к характеристике баланса вещества в пределах всего месторождения были привлечены опубликованные данные о химическом составе гидротермально измененных пород по скважинам из района разгрузки паужетских гидротерм Р-1, К-1, К-3, К-4, К-13 [151].

Кремний привносится гидротермальными растворами на всех уровнях для всего месторождения, что выражается в развитии минералов группы кварца в прожилках и цементе кластических пород. Количество привносимого SiO₂ составляет 5,3% от среднего содержания для толщи в целом. Вынос кремния осуществляется при изменении пачки туфоконгломератов и верхней части толщи псефитовых туфов (скв. Р-113, рис. 36). Соотношение SiO₂/Al₂O₃ по толще пород разреза колеблется от 5,6 до 7,2, при этом близки средневзвешенные значения отношения измененных (6,9) и неизмененных пород (7,2).

Титан в рассматриваемой среде, очевидно, более подвижен, чем кремний. Титан привносится до 17,5% от среднего содержания в толще гидротермально неизмененных пород, а в породах существенно цеолитового состава и интенсивно пропилитизированных туфобрекчиях и туфоконгломератах — до 60% от валового содержания (табл. 31).

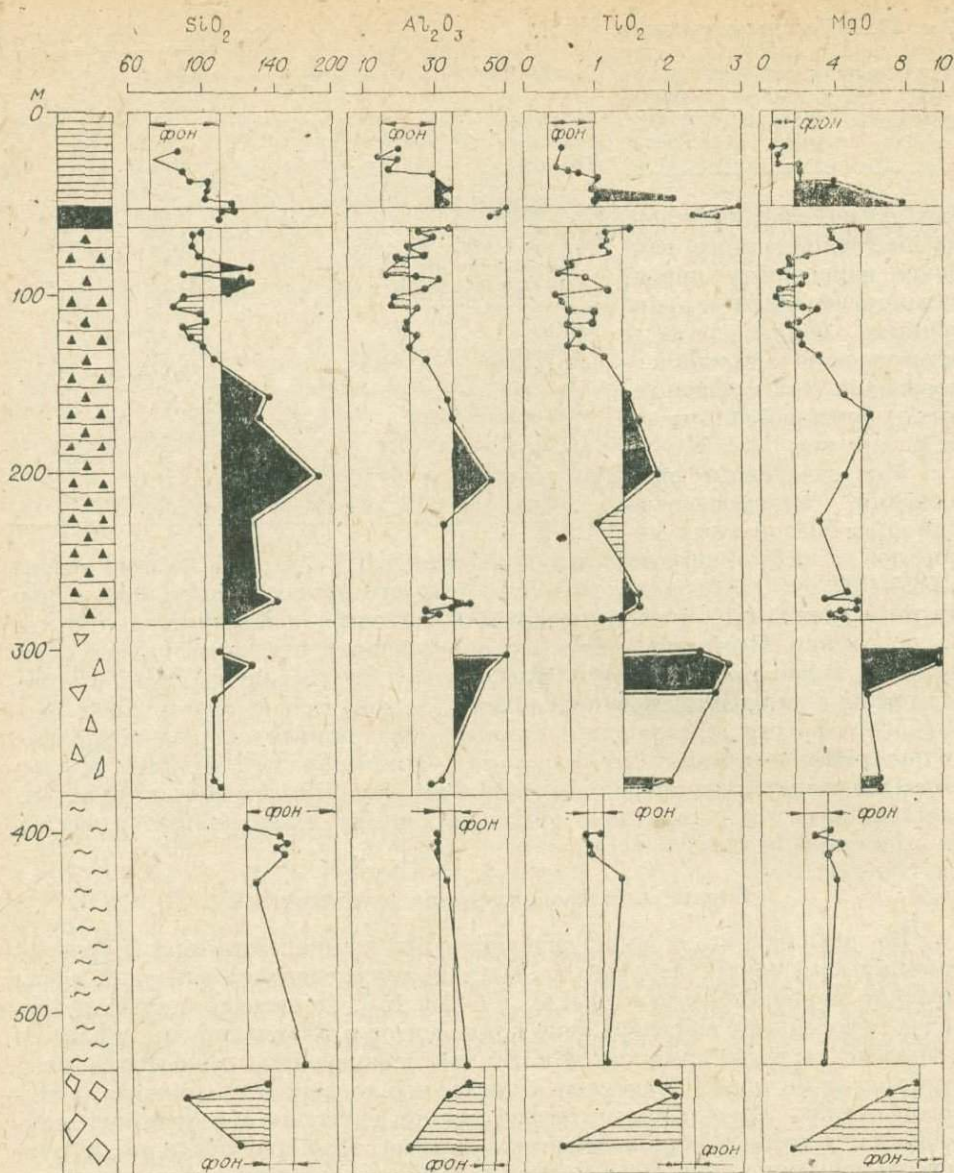
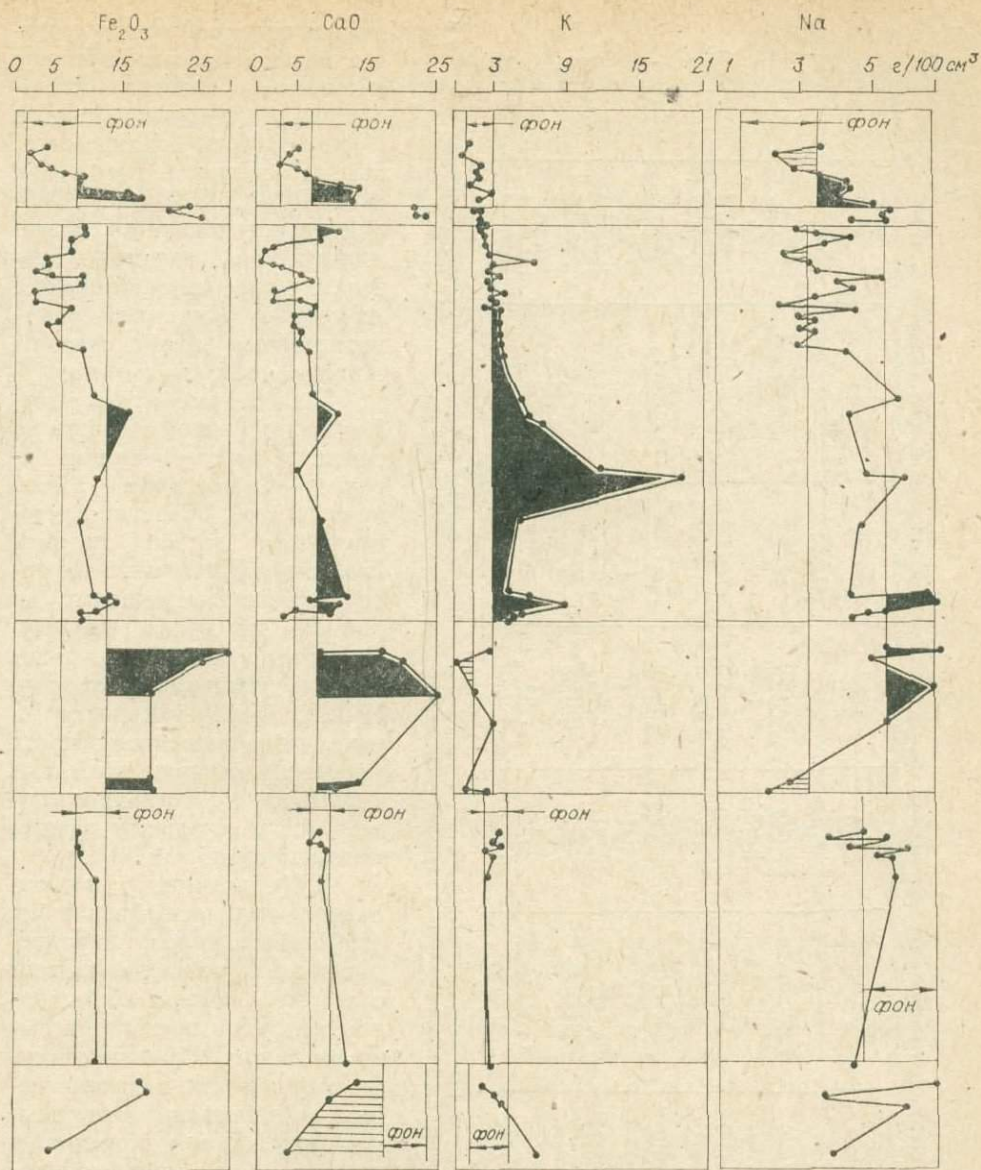


Рис. 36. Распределение объемных содержаний (г/100 см³) породообразующих компонентов в гидротермально измененных породах по скв. Р-113 (данные автора).
Усл. обозн. см. на рис. 31.

Алюминия привносится в среднем для толщи до 12% от среднего содержания (см. табл. 31; табл. 32) в неизменных породах. Наибольший привнос алюминия (как Al_2O_3) — до 56% — обнаруживается в толще псефитовых туфов при образовании ортоклазсодержащих пород (до 45 г $Al_2O_3/100$ см³). При этом соотношение SiO_2/Al_2O_3 сохраняется близким к среднему для толщи — 6,1. В то же время вариации молекулярного $SiO_2-Al_2O_3$ отношения в неизменных породах (5,6—7,2) приближаются к таковым в нормальных ортоклазах (5,8—6,9). Таким образом, вулканы водоносного горизонта, как и остальные породы разреза, по соотношению Si/Al представляют химически благоприятную среду для процесса калишпатизации.

Железо (в виде Fe_2O_3) в целом привносится на всех уровнях зоны гидротермальных изменений, кроме псефитовых туфов, где преобладает вынос (см. табл. 31—34). Количество железа в среднем для всей толщи воз-



растает на 34% относительно содержания в неизмененных породах. Верхняя часть пачки псефитовых туфов обеднена железом.

Магний распределен аналогично железу в измененных породах, где привнос этого компонента достигает в среднем 22,6%. Наибольшее обогащение пород железом и магнием происходит в зоне пропилитизации (см. табл. 31, 32) на уровне туфобрекчий (7,6 г MgO/100 см³).

Кальций привносится на всех уровнях гидротермально измененных пород в среднем до 12% для всей толщи. Максимум кальция фиксируется в ломонитовых метасоматитах: в центральной части пачки псефитовых туфов (см. табл. 31, 32) и в туфобрекчиях (12—37 г CaO/100 см³). Обогащение туфобрекчий связано с кальцитизацией этих пород, и в основном плагиоклазов. Равнообъемное замещение плагиоклаза № 40—45 богатым кальцием ломонитом с образованием полных объемных псевдоморфоз требует привноса кальция в сферу реакции.

Натрий и калий. Накопление и рассеяние этих элементов происходит на различных глубинных уровнях месторождения (см. табл. 31, 32, рис. 36), и в целом для толщи осуществляется незначительный привнос натрия — 0,9% и калия — 1,4%. В алевропелитовых туфах на уровне цеолит-монт-

Баланс породообразующих компонентов при гидротермальных изменениях пород Паужетского месторождения гидротерм, г/100 см³

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na	K	CO ₂
Алевритовые пем- зовые туфы	92,3(20) +6,3	0,77(20) +0,27	23,2(20) +4,0	8,3(20) +3,8	2,3(20) +1,05	7,2(19) +2,4	3,44(22) +0,84	1,9(29) -0,1	1,2(11) +1,07
Псефитовые туфы	114,4(33) +13,1	1,08(33) +0,03	28(33) +0,8	9,5(33) -0,1	3,3(33) -0,2	7,1(33) +0,15	4,22(51) -0,28	3,68(52) +1,28	0,94(32) -1,26
Туфобрекчи	109,4(10) (+)*	1,7(10) (+)*	33,2(10) (+)*	25,9(10) (+)*	7,9(10) (+)*	18,7(10) (+)*	5,8(10) +1,3	2,73(16) -1,77	8,4(5) (+)*
Слекшие туфы	150(7) +2	1,08(7) +0,05	35,1(7) +1,3	12,2(7) +1,2	4,5(7) +0,45	9,7(7) +0,8	4,5(15) -1,2	3,32(15) -0,08	0,74(5) -0,36
Оценка баланса по толще в пе- лом (без туфобрекчий)	110,9 +5,9	0,97 +0,17	27,2 +3,2	9,4 +3,2	3,1 +0,70	7,4 +0,9	4,2 +0,04	3,03 +0,043	0,98 -0,22

Примечание. Звездочкой отмечена качественная оценка привноса вещества для уровней в неизмененных псефитовых туфах. В числителе — количество вещества в гидротермально измененных породах, в знаменателе — привнос (+) или вынос (-) компонентов относительно неизмененной породы.

мориллопитовой зоны осуществляется небольшой привнос натрия и в среднем по месторождению вынос калия (0,1 г К/100 см³). Чаще всего, как это видно на разрезах скв. Р-113, Р-102 и К-20, объемные содержания калия и натрия оказываются в пределах колебаний фоновых значений, а отдельные участки привноса натрия связаны с появлением аналцима.

В пачке псефитовых туфов калий накапливается в связи с формированием ортоклазовой подзоны, в то же время в этой области осуществляется вынос натрия. Участки обогащения этих пород калием в скважинах из района разгрузки паужетских гидротерм (К-13, К-20, К-9) и удаленных от него (Р-102, Р-113) находятся на различных гипсометрических уровнях, что дополнительно указывает на наклонное положение к горизонту границ подзоны ортоклаза.

Туфобрекчи, подстилающие водоносный горизонт псефитовых туфов, характеризуются привносом натрия с формированием обогащенной альбитом подзоны и выносом калия. Слекшиеся туфы в целом для месторождения обедняются и натрием, и калием. Таким образом, в разрезе видна отчетливая зональность в распределении процессов привноса и выноса щелочных металлов, четко фиксирующаяся минеральным составом гидротермально измененных пород.

Углекислота. Данные о содержании CO₂ в вулканитах в аналитическом смысле представляют собой общую карбонатность породы или суммарное количество карбонатов. В связи с этим важен вывод об уменьшении объемного содержания CO₂ в толще гидротермально измененных пород Паужетского месторождения в целом по сравнению с неизмененными по-

Химический состав типичных гидротермально измененных пород Паужетского месторождения

Компонент	Породы									
	5		113-47		113-50		113-60		113-73	
	%	г/100 см ³	%	г/100 см ³	%	г/100 см ³	%	г/100 см ³	%	г/100 см ³
SiO ₂	70,44	98,6	61,75	163,5	62,5	141,4	42,57	107,7	57,65	136,0
TiO ₂	0,32	0,45	0,67	1,8	0,7	1,6	1,02	2,6	0,75	1,8
Al ₂ O ₃	13,83	19,4	17,12	45,4	14,36	33,0	16,15	41,0	17,19	40,0
Fe ₂ O ₃ *	2,51	3,5	4,44	11,8	5,73	13,2	7,65	19,3	7,17	16,9
MgO	0,11	0,15	1,78	4,7	2,33	5,4	2,30	5,8	3,60	8,5
CaO	3,97	5,5	2,07	5,5	5,24	12,0	14,67	37,0	4,45	9,8
MnO	—	—	0,13	0,3	0,13	0,3	0,3	0,7	0,06	—
Na ₂ O	3,10	4,3	3,35	8,9	3,81	8,76	3,6	9,1	4,25	10,0
K ₂ O	2,84	3,97	6,43	17,04	1,1	2,53	0,98	2,47	1,18	2,3
P ₂ O ₅	—	—	0,12	0,03	0,15	0,3	0,2	0,5	0,1	0,2
П. п. п.	—	—	1,68	—	4,84	11,1	9,2	—	3,86	—
H ₂ O	2,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	Не опр.	—	Не обн.	—	0,22	—	8,21	—	0,38	—
Сумма	99,76	—	99,54	—	99,89	—	98,64	—	99,96	—
Объемный вес, г/100 см ³	1,4	—	2,65	—	2,30	—	2,53	—	2,36	—

Примечание. 5 — пещловый туф, скв. К-1 [149]; 113/47 — ортоклаз-ломонитовый метасоматит, скв. Р-113; 113/50 — ломонитовый метасоматит, скв. Р-113; 113/60 — туфобрекция; 113/73 — пропилитизированный туфоконгломерат.

Таблица 33

Химический состав водно-растворимой фазы гидротермально измененных пород Паужетского месторождения по данным водных вытяжек, мг/л из 100 см³ породы

Глубина, м	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Rb ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl/SO ₄	Na/K	Na+K Ca+Mg
<i>Скважина Р-113</i>											
37	345	15,9	0,22	0,053	30	0,26	300	510	1,6	36,9	10,2
41,5	353	17	0,075	Не обн.	28,3	He	252	3,8	180	35,3	10,7
						обн.					
70	305	15,5	0,067	»	51	0,031	235	375	1,7	33,4	5,4
87	206	81,5	0,12	0,019	9,9	0,013	225	120	5,1	4,3	22,3
119,5	156	78,5	0,09	Не обн.	46	0,46	178	He	—	3,4	3,7
								обн.			
205	184	160	0,099	0,26	10	0,013	182	385	1,3	1,9	24,2
231	172	37,5	0,091	Не обн.	27	He	176	2150	0,2	7,8	6,3
						обн.					
283	146	59,5	0,14	0,14	6,8	0,11	158	295	1,4	4,2	23,2
407	201	60	0,073	Не обн.	22	0,015	212	292	2,0	5,7	9,3
530	86	34,5	0,042	»	72	0,15	105	He	—	4,2	1,3
								обн.			
<i>Скважина Р-102</i>											
425	97,1	10	He	He опр.	40,4	8,5	148	80	5	16,5	1,6
			опр.								
498	40,4	12,1	»	»	65	7,1	52,2	73,4	1,9	5,7	0,53
525	91,5	11,8	»	»	12,5	10,8	140	50	7,6	13,2	2,9
591	16,1	11,1	»	»	10,1	4,2	17	18,9	2,4	2,5	1,1
670	37	8,2	»	»	164,5	23,3	43,5	297	0,4	7,7	0,9
765	26,7	13,7	»	»	99,3	11,2	15	60,6	0,7	3,3	0,25

Примечание. Скв. Р-113 — дистиллят H₂O, 20°C, 24 ч, навеска 40 г, объем 300 мл, фракция 0,07 мм; скв. Р-102 — дистиллят H₂O, 20°C, 48 ч, навеска 40 г, объем 300 мл, фракция 0,2 мм.

родами (см. табл. 31). Имеет место процесс растворения аутигенных карбонатов вулканогенно-обломочных пород потоком хлоридно-натриевых гидротерм, содержащих CO_2 , и их переотложение в поверхностной зоне водоупорного горизонта и в пористых туфобрекчиях в результате потери CO_2 при сбросе давления.

Изучение химического состава гидротермально измененных пород в разрезе позволило установить присутствие в них водно-растворимой фазы, состав которой изменяется от хлоридно-натриевого до сульфатно-хлоридного кальций-магний-щелочно-металльного (табл. 33). Растворимые фазы представлены, очевидно (при 20°C), солями NaCl , KCl , Na_2SO_4 и т. д., образующимися в ходе реакций в системе «раствор-порода» или представляющими реликты поровых растворов, частично депарированных при измельчении образцов. В любом случае они несут информацию о качественном составе минералообразующей среды при сравнении их с составом свободных термальных вод Паужетского месторождения гидротерм.

Химический состав водно-растворимой фазы (см. табл. 33) существенно изменяется в вертикальном разрезе толщи гидротермально измененных пород. Закономерно уменьшается Cl/SO_4 отношение с глубиной, аналогично изменяется и относительная щелочнометальность, $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$. Удовлетворительным объяснением наблюдающейся зональности может служить влияние состава свободных хлоридно-сульфатных вод второго, более глубокого, водоносного горизонта, вскрытого скважиной Р-1 в анавайских вулканомиктовых песчаниках [214]. Такая же глубина и у скв. Р-102, вскрывшей богатые сульфат-ионом гидротермы. Сопоставление составов гидротерм и водно-растворимой фазы пород указывает на их качественную идентичность. Таким образом, можно полагать, что процессы гидротермального преобразования пород и формирование их зональности протекли под влиянием различных типов гидротерм.

Закономерности поведения редких и рассеянных элементов в процессах гидротермальных изменений пород

В процессе гидротермальных изменений пород современных гидротермальных систем наблюдается геохимическая миграция большой группы редких и рассеянных элементов, среди которых нами в первую очередь рассмотрены типоморфные элементы гидротерм различных геохимических типов и вмещающих их вулканитов: литий, рубидий, цезий, медь, серебро и золото (I группа периодической системы), стронций, барий, цинк (II группа), бор (III группа), свинец (IV группа), ванадий, мышьяк, сурьма (V группа), хром (VI группа), фтор (VII группа) и элементы группы железа — кобальт и никель.

Литий, рубидий и цезий. Вариации содержаний и объемные концентрации указывают на то, что эти элементы концентрируются в процессе гидротермальных изменений пород. Литий (70—100 г/т, скв. Р-113), рубидий (100—177 г/т, скв. Р-113) и цезий (107—350 г/т, скв. Р-113) накапливаются в гидротермально измененных псефитовых туфах цеолит-полевошпатовой зоны. Средние их содержания в разрезе всей толщи гидротермально измененных пород месторождения составляют соответственно: 31, 42 и 11 г/т (среднее из 140 образцов). Указанные концентрации редких щелочей значительно превышают количества этих элементов в неизмененных четвертичных эффузивах среднего и кислого состава Паужетского долгоживущего вулканического центра, составляющие (средне-взвешенные данные для пород ряда андезит — дацит — липарит): литий — 14, рубидий — 32 и цезий (разброс) [187] — 1,4—3,2 г/т. Средние содержания этих элементов в неизмененных породах водовмещающей толщи вулканитов паужетской депрессии, по нашим данным, соответственно равны: 19, 25 и 3 г/т. Более точные оценки привноса-выноса вещества могут быть получены лишь при сравнении объемных содержаний эле-

Содержания редких элементов в минералах и основной массе вулканитов Паужетского вулканического центра, г/т

№ образца	Место отбора, характеристика образца	Li	Rb	Cs	Ba	Sr	B	Ag	Pb	Zn
<i>Плагиоклазы</i>										
113/15	Скв. Р-113, пемзопесчаный туф	8	10	7	—	—	17,5	1,0	—	—
7116	Руч. Светлый, спекшийся туф	14	4	Не обн.	—	400	17	0,27	—	—
3360	Курильское озеро, липарит	7	5	21	520	360	7,5	0,1	6	48
ЗК-19	Влк. Черные скалы, базальт	4	4	—	59	540	32	2,5	2,1	38
Е-33	Курильское озеро, дацит	—	—	—	460	390	9	—	6,6	37
<i>Пироксены, роговая обманка</i>										
ЗК-33	Гольгинские горы, туф дацита	6	1	Не обн.	—	—	32	2,5	—	—
ЗК-19	Влк. Черные скалы, базальт, пироксен зеленый	6	2	9	43	57	37	—	10	250
ЗК-19	Там же, пироксен желтый	—	—	—	66	31	—	3,4	10	412
ЗК-38	Гольгинские горы, роговая обманка из туфов дацита	—	—	—	85	32	—	1	362	—
<i>Основная масса</i>										
Е-33	Курильское озеро, дацит	9	36	8	950	74	18	0,22	79	42
102/Е-74	Влк. 1102, андезитобазальт	7	4	7	330	400	5	0,11	4,6	110
3360	Курильское озеро, липарит	19	50	7	930	63	28	0,32	63	46
1866	Паужетка, дацит	11	20	8	490	310	72	0,3	6	126
ЗК-33	Гольгинские горы, туф дацита	26	84	9	—	—	152	2,8	—	—

ментов (г/100 см³) с учетом существенных различий в объемных весах измененных и исходных пород.

Литий привносится на всех уровнях разреза толщи, за исключением алевропелитовых туфов (рис. 37), где коэффициент объемного концентрирования (КО) равен 0,7. Наибольший привнос лития отмечается для гидротермально измененных пород пачки мелкообломочных слоистых псифитовых туфов — до $171 \cdot 10^{-4}$ г/100 см³, КО = 2,5.

Детальное изучение пород разреза показывает, что области привноса и выноса элементов чередуются в пространстве, а общая тенденция выступает лишь при сравнении средневзвешенных содержаний по пачкам или свитам пород.

50—95% лития, рубидия и цезия от их валовых содержаний в породах поступает в раствор при замещении концентрирующей эти элементы основной массы (или стекла) вулканитов (табл. 34). Первичные концентрации редких щелочей в плагиоклазах № 40—55 и цветных минералах — пироксенах и роговой обманке — таковы (4—14 г/т, см. табл. 34), что их метасоматическое замещение в процессе гидротермальных изменений приводит к извлечению в раствор не более 15% этих элементов от валового содержания в породах.

Одной из форм нахождения редких щелочей металлов в гидротермально измененных породах является обнаруженная нами водно-растворимая фаза, где содержания лития и рубидия достигают 0,22 и 0,26 мг/100 см³, что составляет 0,3% от общей объемной концентрации этих элементов. Перевод этих металлов в водно-растворимую форму указывает на их нахождение в форме легкорастворимых хлоридов.

Важная роль в концентрировании лития, рубидия и цезия в зонах гидротермальных изменений, по нашим данным, принадлежит смешанослойным фазам типа хлорит-монтмориллонит. В трех образцах (113-10, 113-229 и 113-56) глинистой фракции, содержащей хлорит-монтмориллонит из керна скв. Р-113, обнаружены повышенные концентрации лития

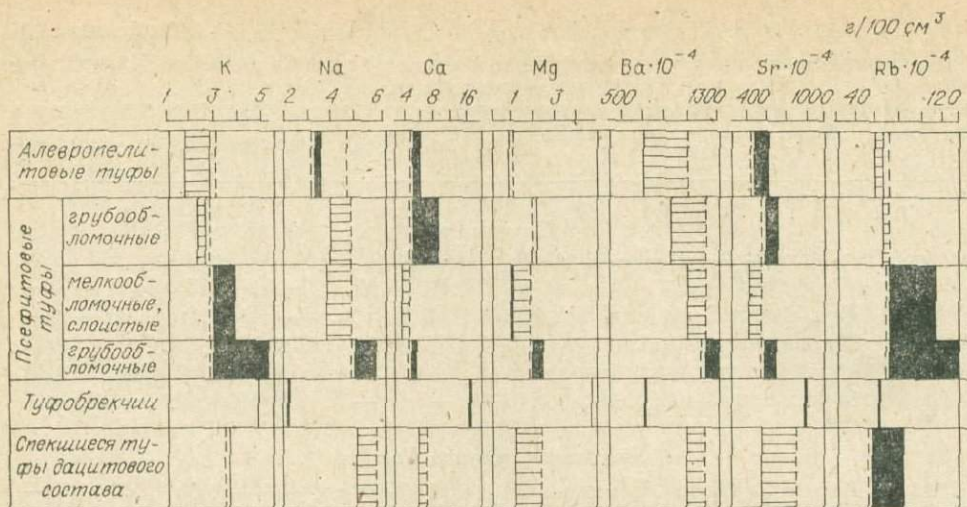


Рис. 37. Распределение средневзвешенных объемных содержаний редких элементов в толще гидротермально измененных пород Паужетского месторождения (данные автора).

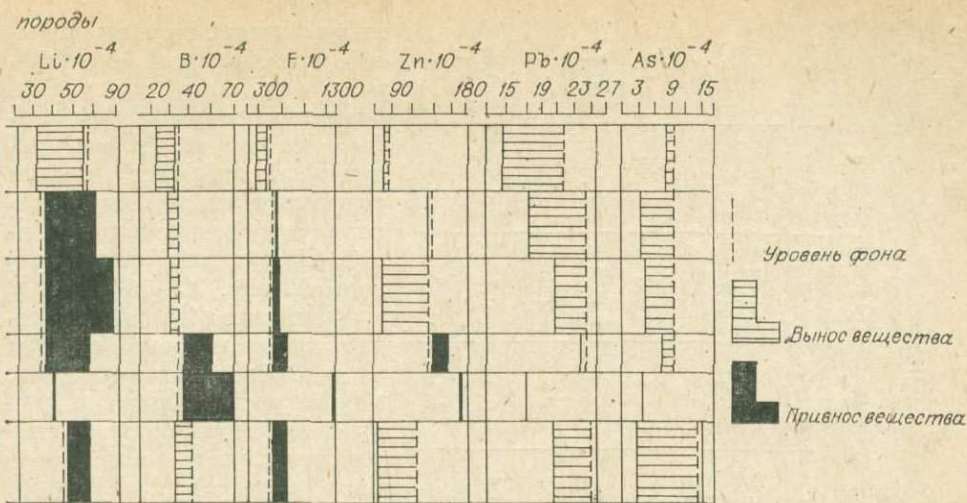
(соответственно 25, 56 и 69 г/т), рубидия (56, 140 и 10 г/т) и цезия (67, 110 и 5 г/т).

Рубидий также привносится на всех уровнях разреза, за исключением алевропелитовых туфов и верхних грубообломочных псефитовых туфов (см. рис. 37). Наибольшее обогащение пород рубидием происходит в зоне цеолит-полевошпатового состава, $KO = 3,2$.

Распределение цезия носит более сложный характер ввиду обогащения этим элементом верхних частей алевропелитовых туфов, мало измененных гидротермальными процессами, но содержащих кислое стекло. Несомненно, что многие образцы неизмененных или малоизмененных туфов содержат обогащенное цезием стекло с концентрацией до 65 г/т.

Серебро и золото. Гидротермально измененные породы в разрезе Паужетского месторождения гидротерм в различной степени обогащаются серебром и золотом (в отношении весовых и объемных содержаний, см. табл. 37). Сравнение распределений этих металлов в неизмененных вулканитах Паужетской вулканотектонической депрессии и ее обрамления (см. табл. 36) и гидротермально измененных вулканитах месторождения гидротерм показывает относительное возрастание роли золота. Это демонстрируется последовательным изменением атомных отношений Ag/Au от исходных эффузивов (72—130) до вулканогенно-осадочной толщи депрессии (72, средневзвешенное) и от гидротермально измененных псефитовых туфов до цеолит-полевошпатовых пород (14—48, средневзвешенное). Концентрации серебра и золота в отдельных образцах псефитовых туфов из зоны калишпатизации (скв. Р-113) достигают 300 и 16 мг/т соответственно. Наибольшие содержания золота приурочены к цеолит-полевошпатовой зоне (подзона ортоклаза) в центральной части толщи псефитовых туфов. При этом наблюдается пространственная корреляция между объемными содержаниями золота, серебра и калия (рис. 38). Отношение Ag/Au здесь изменяется от 440 до 14, что указывает на более быстрое концентрирование золота. Зону обогащения золотом окружают области с низкими содержаниями на уровне минимальных значений фона и ниже среднефоновых содержаний (см. рис. 38).

Пространственное положение зон обогащения и уровень содержаний золота и серебра в измененных породах подчеркивают их вторичную природу за счет современного гидротермального процесса. В то же время размеры этих зон и величины концентраций золота (8—16 мг/т) свидетельствуют о начальной стадии его гидротермального отложения. Важной чертой сходства наблюдаемого процесса и положения золотого оруденения



в месторождениях малоглубинной золотосеребряной формации [176, 210, 389] является пространственно-временная связь, в обоих случаях с образованием калиевых полевых шпатов.

Ведущим механизмом концентрирования золота и серебра в начальной стадии процесса является перераспределение этих металлов в толще гидротермально измененных пород, в частности в пределах полевошпат-цео-

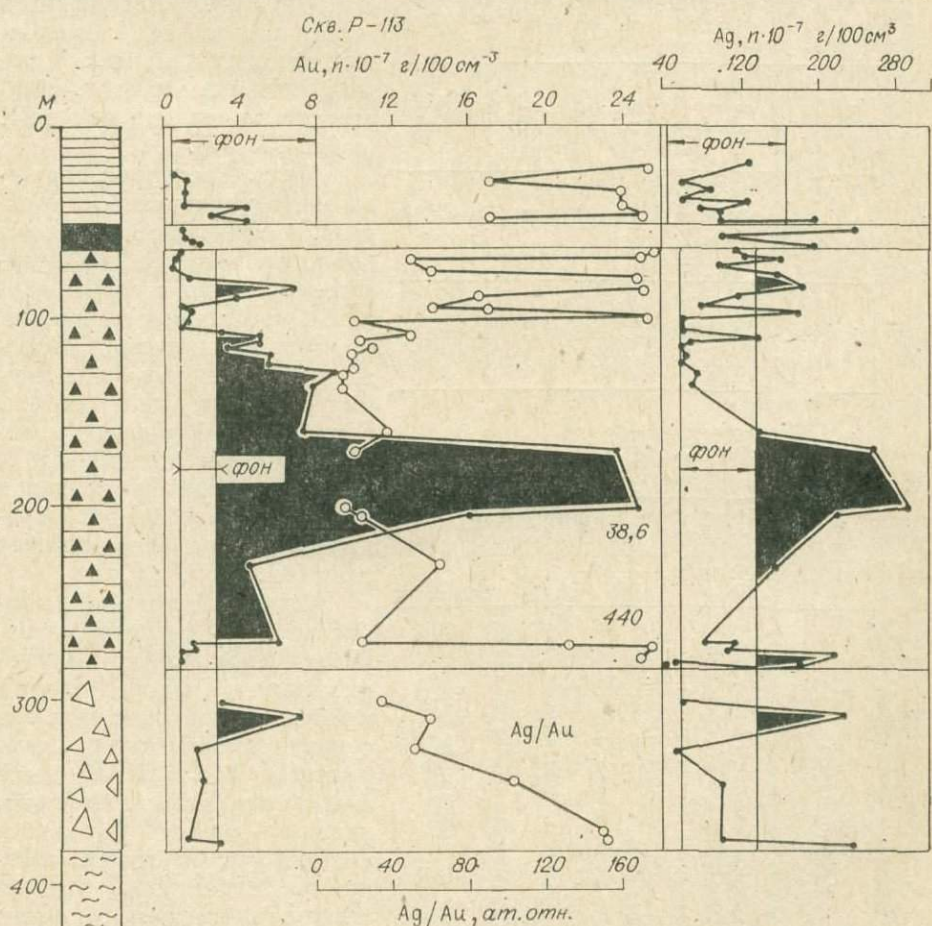


Рис. 38. Распределение Au и Ag в гидротермально измененных породах Паужетского месторождения по скв. Р-113 (данные автора).

Усл. обозн. см. на рис. 31.

Содержания и коэффициенты контрастности рудообразующих металлов в разрезе гидротермально измененных пород Паужетского месторождения

Уровень и зона	Глубина, м	Cu		Zn	Ag		Au		As	Sb	Коэффициенты контрастности				
		г/т	г/т	г/т	г/т	г/т	г/т	г/т	г/т		Cu	Zn	Ag	Au	As
Зона окисления бентонитовых глин	0,5—1	36	80	60	3,3	60	3,5	3,3	3,5	5,4	4,03	4,2	4,03	5,6	
Бентонитовые глины с сульфидами	1—2,5	81	147	100	2,6	100	3,5	2,2	3,5	5,4	2,2	2,2	4,7	4,9	
Сульфидные линзы (горизонталь)	1,5—2	169	634	100—1000	49—100	100—1000	3,4	5,1	2,3	2,3	5,1	20	—	62	
Гидротермально измененные алевритовые туфы	20—50	61	52	61	0,9	61	6,6	1,6	—	—	1,6	1,1	0,8	1,09	
Псефитовые туфы цеолит-полевошпатовой зоны	60—290	39	60	68	2,8	68	3,7	1,8	2,5	2,5	1,8	0,7—1,2	4,1—4,6	3,05	
Гидротермально измененные туфобрекчи	300—375	—	78	53	1,7	53	2,3	—	—	—	—	1,2	1	2,4	
Процелизитизированные спекшился туфы	400—540	47	57	74	1,8	74	3,6	2,1	—	—	2,1	0,6	0,7	0,8	
Интенсивно процелизитизированные туфобрекчи	540—600	—	60	—	0,7	—	—	—	—	—	—	1,2	—	0,4	

литовой зоны. Пример областей выноса золота и серебра — отдельные участки в верхах и низах толщи псефитовых туфов, характеризующиеся наиболее низкими содержаниями золота и серебра и дефицитом ряда породообразующих компонентов (см. рис. 36—38).

Учитывая данные о содержаниях золота и серебра в зоне бентонитовых глин, можно констатировать присутствие двух уровней концентрации этих металлов: верхний сульфидный геохимический барьер (изменение общей концентрации H_2S в ходе сульфидообразования) и нижний уровень возможного изменения pH гидротерм в зоне полевошпатоцеолитового состава. Ниже этих уровней концентрации золота и серебра в измененных породах близки к фоновым значениям и их контрастности равны или меньше 1 (табл. 35—37).

Медь. Распределение меди охарактеризовано относительно небольшим числом анализов и может быть представлено лишь в общих чертах. Существенного привноса меди на всех уровнях разреза гидротермально измененных пород не наблюдается. Средний коэффициент контрастности не превышает 2, возрастая лишь в пределах горизонта сульфидообразования на уровне бентонитовых глин (см. табл. 35).

Стронций и барий в гидротермально измененных породах Паужетского месторождения распределяются независимо от кальция, не образуя собственных минеральных фаз. В процессе гидротермальных изменений породы в верхней части толщи псефитовых туфов обедняются стронцием. Осуществляется активный вынос стронция при изменении спекшихся туфов до 50% от первоначального количества.

Статистические параметры распределений золота и серебра в неизмененных эффузивах Паужетского долгоживущего вулканического центра

Тип породы	Нормальное распределение					Логнормальное распределение			
	c , мг/т	σ	U	A	E	c , мг/т	σ	A	E
<i>Золото</i>									
Базальты (32)	1,4	0,85	63	1,7	2,9	1,20	0,24	0,2	0,12
Андезитобазальты (32)	1,00	0,7	70	1,5	2,6	0,84	0,28	0,2	-1,0
Андезиты (15)	1,0	0,66	69	0,9	-0,2	0,8	0,31	-0,1	-1,1
Андезитоациты (14)	0,65	0,37	57	0,9	-0,4	0,60	0,25	0,005	-1,0
Дациты (24)	1,60	1,21	76	0,6	-1,0	1,1	0,39	0,2	-1,3
Липариты (16)	1,3	0,81	60	0,6	-0,6	1,1	0,29	-0,2	-1,2
Все породы (133)	1,20	0,87	73	1,4	1,7	0,9	0,31	0,003	-0,7
<i>Серебро</i>									
Базальты (27)	74	29	40	-0,2	-0,9	66	0,22	-0,9	-0,008
Андезитобазальты (16)	58	31	54	1,4	2,0	51	0,21	0,05	-0,3
Андезиты (16)	69	35	51	0,6	-0,4	61	0,25	-0,5	-0,5
Андезитоациты (10)	46	21	47	0,3	-1,2	41	0,22	-0,2	-1,5
Дациты (23)	63	32	52	0,9	0,1	56	0,21	0,2	-1,1
Липариты (13)	53	17	32	0,6	-0,3	50	0,13	-0,06	-0,8
Все породы (105)	63	30	48	0,7	0,3	56	0,21	-0,3	-0,5

Примечание. c — концентрация; σ — среднее квадратичное отклонение; U — коэффициент вариации; A — асимметрия; E — эксцесс. В скобках указано число образцов.

Незначителен привнос стронция в процессе гидротермальных изменений алевропелитовых туфов, туфобрекчий и грубообломочных горизонтов псефитовых туфов (рис. 39). Столь интенсивная миграция стронция связана с растворением и метасоматическим замещением его главного минералопереносителя — плагиоклаза, заключающего более 45% стронция породы. В то же время цветные минералы концентрируют лишь до 10% стронция. В противоположность стронцию барий, концентрирующийся в основных массах и кислых (№ 20—30) плагиоклазах, выносится из гидротермально измененных пород на всех уровнях разреза, за исключением нижней пачки грубообломочных псефитовых туфов (см. рис. 39).

Наиболее подвижен стронций при гидротермальном изменении вулкаников в субповерхностных условиях термопроявлений. Здесь он интенсивно

Таблица 37

Распределение золота и серебра в гидротермально измененных породах Паужетского месторождения, мг/т

Породы	\bar{c}	$\bar{\sigma}$	U , %	\bar{c}	$\bar{\sigma}$	Число образцов
<i>Золото</i>						
Алевропелитовые пеплово-пемзовые туфы	0,9	0,6	68	0,75	0,25	16
Цеолит-полевошпатовые псефитовые туфы	2,8	2,8	100	1,9	0,4	45
Туфобрекчий	1,7	0,8	49	1,5	0,25	10
Спекшиеся туфы	1,8	1,3	70	1,4	0,34	8
Все породы	1,8	1,2	69	1,4	0,3	79
<i>Серебро</i>						
Алевропелитовые туфы	61	25	41	56	0,2	18
Псефитовые туфы	68	46	68	58	0,2	41
Туфобрекчий	53	35	65	45	0,3	8
Спекшиеся туфы	74	35	47	66	0,2	12
Все породы	70	32	46	63	0,2	79

Примечание. \bar{c} — среднее арифметическое; \bar{c} — среднее геометрическое; σ — среднее квадратичное отклонение; U — коэффициент вариации.

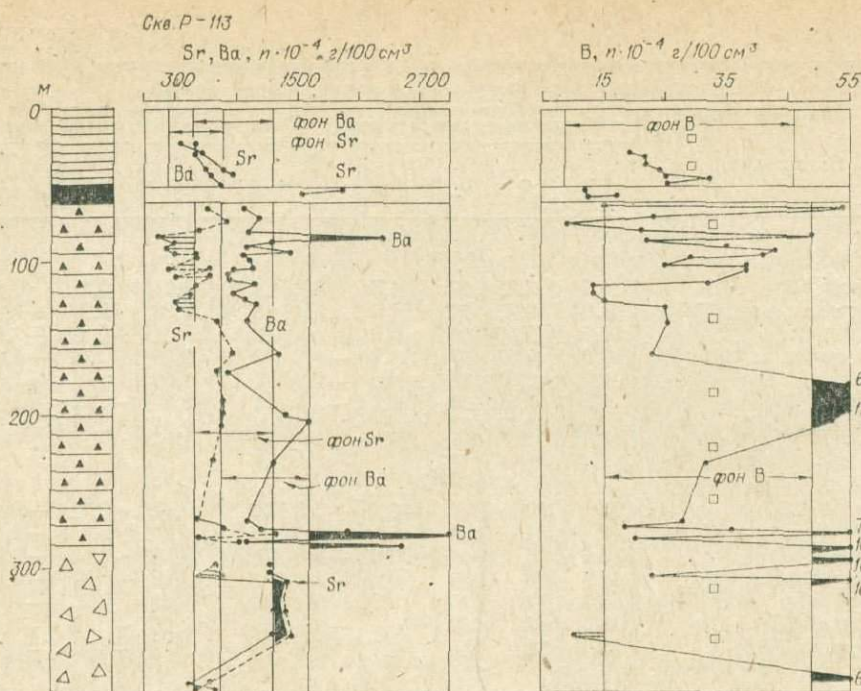


Рис. 39. Распределение Sr, Ba и B в гидротермально измененных породах Паужетского месторождения по скв. Р-113 (данные автора).
Усл. обозн. см. на рис. 31.

но удаляется наряду с барием и щелочами из различных по составу пород в процессе их аргиллизации и формирования бентонитовых глин под воздействием сульфатных поровых растворов. Например, количество стронция при аргиллизации андезитобазальтов изменяется с учетом объемного веса пород от 13,1 г/100 см³ до 0,40 г/100 см³, т. е. выносится около 97% стронция.

Цинк активно мигрирует в ходе гидротермальных изменений, не образуя собственных фаз. Он выносится из пород разреза на всех уровнях, кроме горизонта грубообломочных псефитовых туфов, в результате интенсивного замещения его минералов-концентраторов — пироксенов и роговой обманки. Коэффициенты контрастности цинка варьируют от 0,6 до 1,2, достигая 20 в зоне бентонитовых глин в сульфидных горизонтах.

Бор активно реагирует на степень гидротермальных изменений пород. В целом наблюдается вынос бора из толщи алевропелитовых туфов, верхней и средней частей толщи псефитовых туфов (т. е. зоны полевошпатоцеолитового состава) и спекшихся туфов по отношению к средним значениям объемных содержаний (г/100 см³) в неизмененных породах. Привнос бора фиксируется в нижней грубообломочной части псефитовых туфов и в туфобрекчиях (до 80 г/т) (см. рис. 39). Сопоставление средних содержаний бора в различных типах исходных и гидротермально измененных вулканитов Паужетского центра показывает дефицит этого элемента в измененных породах.

Существенная часть бора, особенно в кислых породах типа дацитов, до 80% от общего содержания, заключена в калиевой основной массе, Плагноклазы содержат от 7 до 32 г/т, что составляет около 1/3 от общего количества в породе (см. табл. 34). Таким образом, активное замещение основной массы минералами-новообразованиями приводит к переходу в раствор 50% бора и более от его валового содержания в исходной породе.

Наряду с химическими способами концентрирования, отмеченными выше, существенную роль в обогащении гидротерм бором играют вмещающие породы, подвергающиеся гидротермальным изменениям.

Свинец выносится гидротермами из вмещающих пород на всех уровнях (см. рис. 37). Концентрации свинца для пород разреза колеблются от 7 до 19 г/т, а среднее содержание для всей толщи мало отличается от среднего содержания в неизмененных породах — 12 г/т.

Ванадий активно привносится в гидротермально измененные породы, особенно на уровне туфобрекчий, туфоконгломератов и нижней пачки грубообломочных псефитовых туфов, где его содержания достигают 320 г/т.

Никель, кобальт, хром аналогично ванадию активно привносятся и обогащают гидротермально измененные породы нижней части разреза: Ni — 20—78, Co — 40—50 и Cr — 15—33 г/т. Для сравнения укажем, что содержания этих элементов в кислых дацитовых и липаритодацитовых туфах Паужетской структуры колеблются в следующих пределах (по 15 образцам): Ni — 3—24 (среднее 10 г/т), Co — 6—76 (среднее 19 г/т) и Cr — 2—11 (среднее 6,4 г/т).

Мышьяк и сурьма. Гидротермально измененные породы в разрезе Паужетского месторождения объединяются этими элементами, за исключением отдельных локальных участков среди измененных алевропелитовых туфов и грубообломочных горизонтов псефитовых туфов, где содержания мышьяка достигают 600 г/т (скв. P-102). Распределение сурьмы изучено по скв. P-102: ее содержания колеблются от 0,6 до 2,5 г/т, а атомные отношения As/Sb — от 6,5 до 18,2. Средневзвешенная концентрация мышьяка в гидротермально измененных породах месторождения (исключая туфоконгломераты) равна 4,8 г/т, в то же время неизмененные породы разреза содержат (среднее) — 6,4 г/т, что близко к кларковому значению (6,6 г/т) для осадочных пород по А. П. Виноградову. В пределах всего разреза гидротермально измененных пород, начиная от поверхности до пропильтизированных песчаников, сохраняются низкие концентрации мышьяка (2,3—6,6 г/т) и сурьмы (2,3—5,4 г/т), но отношение As/Sb изменяется в направлении к зоне бентонитовых глин (табл. 38).

Сопоставление As/Sb отношений в гидротермах различной хлоридности показывает, что с возрастанием содержания хлора величина отношения изменяется от 1,5 до 200 (см. табл. 38). Подобная тенденция сохраняется и в гидротермально измененных породах, но здесь величина отношения As/Sb еще меньше — 0,3—1. Столь большой диапазон вариаций As/Sb отношения свидетельствует о том, что высокохлоридные щелочно-металльные и высокотемпературные (одновременно) гидротермы не благоприятны

Таблица 38

Содержание мышьяка и сурьмы в современных гидротермах и вмещающих породах, г/т

Объект	As	Sb	As/Sb	Литературный источник
Паужетка, Cl—Na гидротермы	7,5	0,28	43	[147]
Долина гейзеров, Cl—Na гидротермы	0,92	0,47	2—40	Данные автора
Влк. Менделеева, Cl—SO ₄ гидротермы	5,06	0,27	18—193	[110]
Узон, скв. P-9, Cl—Na гидротермы	30	0,26	19—101	[78]
Бродлендс, скв. BR-2,7, Cl—Na гидротермы	9	1,5	9,7—46	[373]
Вайракей, скв. 20, 11, Cl—Na гидротермы	5,2	0,12	53,70	[372]
Стимбот-Спрингс, источники 27, 21, Cl—Na гидротермы	2,3	0,36	6—19	»
Йеллоустон, Норриш Гейзер бассейн, Cl—Na гидротермы	5,4	0,1	50,2	»
Паужетка, полевошпат-цеолитовые метасоматиты	19	3,7	8,5—18	Данные автора
Там же, бентонитовые глины с сульфидами	12	8,3	0,3—4,9	»
Там же, сульфидные горизонты	20	15	0,2—5,8	»
Узон, сульфидные линзы	5%	0,12%	67	[78]
Бродлендс, граувакки, песчаники	21,2	3,5	2—10	[293]
Там же, сульфидизация пород	0,6%	—	—	»

для общего переноса мышьяка и сурьмы, лишь в условиях пониженных температур, сульфатной среды и проявления процессов сульфидообразования наблюдается совместное концентрирование этих элементов.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ

Задачей этого раздела является рассмотрение общих черт минералого-геохимической зональности месторождений гидротерм современных вулканических областей на примерах наиболее изученных в этом плане объектов.

Месторождение Бродленде. В работах Г. Гривдли, П. Брауна и А. Эллиса [262, 305] подробно рассмотрены вопросы минералого-геохимической зональности одной из крупнейших гидротермальных систем областей современного вулканизма — месторождения Бродленде, вскрытого на 1400 м по вертикали в неовулканической зоне Таупо. Вмещающие породы представлены переслаиванием четвертичных осадочно-вулканогенных отложений, риолитовых игнимбритов и кислых туфов, прорванных куполами посткальдерных риолитов [305]. Основные водопритоки приурочены к трещинным зонам. Гидротермы относятся к геохимическому типу 1 и содержат 4,9—6,1 г CO_2 и 0,1—0,12 г H_2S на 1 кг H_2O .

В составе гидротермально измененных пород выделяются следующие зоны (рис. 40) от поверхности земли: 1 — монтмориллонит-хлоритовая, 2 — цеолит-монтмориллонитовая и 3 — полевошпатовая [262].

Зона 1 сложена каолинитом, Са-монтмориллонитом ($d_{001} = 14 \text{ \AA}$ в H_2O), смешанослойной фазой гидрослюда—монтмориллонит, Fe-хлоритом (триоктаэдрический). Зона 2 имеет ограниченное развитие (зафиксирована в 5 из 13 изученных скважин) и сложена тиллолитом, вайрацитом и кальцитом. Зона 3 развита повсеместно: альбит № 5—15 (чаще № 5—10), моноклинный калишпат (скорее всего ортоклаз, аналогичный паужетскому), α -кристобалит, кальцит и эпидот (скв. BR-18). Наиболее типичны следующие температурные интервалы (по современным данным): тиллолит — 60—170°, вайрацит — 232—270°, альбит — 122—279° (чаще 232—279°) и ортоклаз — 75—220°C. Подзоны альбита и ортоклаза пространственно совпадают (см. рис. 40). В разрезе отмечаются относительно четкие обособления 1-й и 3-й зон. Метасоматиты зоны субповерхностной аргиллизации проявлены весьма слабо.

Степень гидротермальных преобразований пород изменяется с глубиной, возрастая до 70 об. % в высокотемпературных зонах. Реликты андезита сохраняются до температуры 250°C. Чаще всего объемный процент новообразованных минералов колеблется от 35 до 60. Как и во многих других случаях, в наибольшей степени замещаются обломки или вкрапленники плагиоклазов, зачастую подвергшиеся первоначальному растворению.

Вертикальная зональность продуктов гидротермальной деятельности проявлена в распределении сульфидной минерализации — пирита, сфалерита и галенита. Аналогично рудным гидротермальным месторождениям, эти минералы образуют скопления в кальцит-кварцевых прожилках и представляют тонкую вкрапленность в измененных породах [293]. С глубиной до 1400 м в сульфидной фракции возрастают количества Zn, Cu, Pb и Te, что связано с появлением сульфидов Zn, Pb и CuFeS . В этом же направлении уменьшаются содержания Au, Tl, As и Sb.

Информация о распределении редких элементов во вмещающих породах ограничена четырьмя образцами из скв. BR-16 и BR-7 [293], имеющими нейтронно-активационные анализы на As, Sb, Tl, Bi, Se, Te, Au, Ag, Co, Fe и S. Рассматривая эти данные, можно утверждать, что гидротермально измененные породы Бродленде содержат As, Sb, Tl, Bi, Se, Ag в количествах значительно больших, чем в граувакках, слагающих нижнюю часть разреза. Наиболее вероятно, что повышенные содержания в породах таких элементов, как As, Sb, Tl, Te, Bi, Se и Ag, объясняются присутстви-

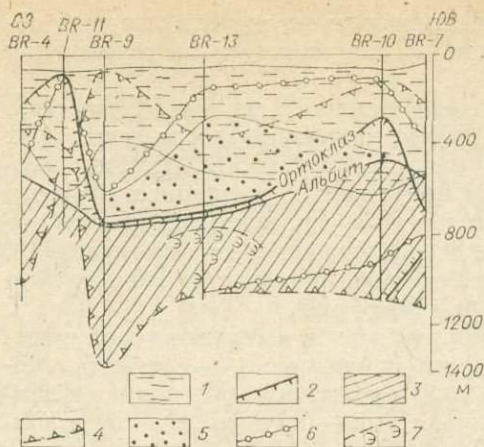


Рис. 40. Зональность гидротермально измененных пород месторождения Бродленде [262].

1 — монтмориллонит + смешанослойный; 2 — ортоклаз; 3 — альбит; 4 — хлорит; 5 — цеолиты (птилолит, вайрацит); 6 — кальцит; 7 — эпидот.

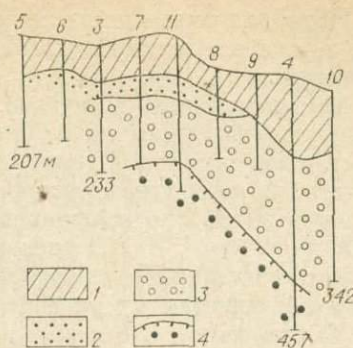


Рис. 41. Зональность гидротермально измененных пород месторождения Вайракей [390].

1 — кислотное изменение; 2 — аргиллизация; 3 — цеолитизация; 4 — калишпатизация.

Месторождение Вайракей. Зональность и геохимия гидротермальных изменений пород здесь детально исследовалась А. Стейнером [390], А. Эллисом и С. Уилсоном [283]. А. Стейнером рассматриваются четыре зоны гидротермально измененных пород (рис. 41): 1 — кислотного выщелачивания или субповерхностной аргиллизации, 2 — аргиллизации, 3 — цеолитизации, 4 — калишпатизации.

Зона 1 непосредственно примыкает к земной поверхности, опускаясь на глубину 70—80 м с температурой на нижней границе 20—164°C. Главные минералы представлены каолинитом, опалом, монтмориллонитом, пиритом и алунитом. Зона 2 выделена в качестве промежуточной и состоит из аргиллизированных пород с монтмориллонитом и смешанослойными фазами. Зона 3 прослеживается на глубину до 350 м с температурой на нижней границе около 200°C. Цеолитизированные породы представлены птилолитом, анальцимом, альбитом, кристобалитом. Зона 4 объединяет измененные породы, в составе которых главную роль играют калиевый полевой шпат, кварц (α -кварц и α -кристобалит) и пренит.

Особенностью зональности месторождения Вайракей является соподчинение конфигурации границ зон и земной поверхности (см. рис. 41).

Месторождение Верхний Гейзер бассейна. Здесь С. Хонда и Л. Маффлером [317] исследован разрез верхней зоны гидротермально измененных пород по скв. У-1. Гидротермальным изменениям подвергались 30-метровая пачка конгломератов и такой же мощности песчаники верхнеплейстоценового возраста (20—25 тыс. лет), перекрывающие поток липаритов.

От 0 до 15 м хорошо выделяется 1-я зона субповерхностной аргиллизации, с поверхности перекрытая гейзеритами. Породы интенсивно замещены опалом, каолинитом, монтмориллонитом ($d_{001} = 11-13,6 \text{ \AA}$ для H_2O и $d_{001} = 16,8-17,3 \text{ \AA}$ для глицерина, $d_{060} = 1,4 \text{ \AA}$), α -кристобалитом и селадонитом.

Ниже 15 м выделяется цеолитовая зона с клиптоптилолитовой (15—53 м) и анальцимовой (52—64,3 м) подзонами. Клиптоптилолит тесно ассоциирует с селадонитом. В гидротермально измененных липаритах присутствует калиевый полевой шпат гидротермального происхождения, близкий к санидину.

Наряду с описанными зонами ассоциаций минералов обнаружено зональное распределение разновидностей кремнезема: 0—15 м — опал + α -кристобалит; 5—33 и 39—51 м — α -кристобалит; 33—38 и 51—64 м — α -кварц.

Подобная зональность верхней части разреза измененных пород в общих чертах аналогична установленной для Паужетского месторождения гидротерм.

Месторождение Мацукава. Гидротермальная система Мацукава, вскрытая скважинами на глубину до 1500 м, принадлежит к типу паровых систем с максимальной температурой около 250°C (скв. BR-2). Гидрогеологический резервуар месторождения приурочен к трещиноватой толще миоценовых глинистых сланцев формации Ямасуда, вскрытой на глубине от 900 до 1200 м [380]. Вышележащая паросодержащая зона приурочена к толще кислых спекшихся туфов серии Тамагава, прорванных дайками порфиритов и перекрытых андезитами серии Мацукава.

Установлено, что в ореоле гидротермально измененных пород существует шесть зон устойчивых ассоциаций минералов: 1 — сапонита (Mg-монтмориллонит), 2 — хлорита, 3 — монтмориллонита (Mg-монтмориллонит и другие разновидности), 4 — каолинита, 5 — алунита, 6 — пирофиллита (проявлена спорадически) [357, 391, 392].

Зона 1 представлена ассоциацией сапонита — Са-монтмориллонита и кальцита, образует внешнюю часть ореола гидротермальных изменений пород в плане. В разрезе показано, что ниже отметки 600 м место сапонита занимает зона 2, в которой триоктаэдрический хлорит ($d_{006} = 1,55 \text{ \AA}$) ассоциирует с ломонтитом, монтмориллонит-хлоритом ($d_{001} = 29 \text{ \AA}$), гидрослюдой, α -кварцем и пиритом.

Зона 3 в плане и разрезе занимает наибольшую площадь и характеризуется минеральной ассоциацией: Са-монтмориллонит ($d_{006} = 1,50 \text{ \AA}$) + α -кварц + α -кристобалит + гидрослюда + смешанослойный типа гидрослюда — монтмориллонит ($d_{001} = 25 \text{ \AA}$) + ангидрит + кальцит + пирит. Зона 4 представлена ассоциацией каолинит + α -кварц + ангидрит + пирит. Зона 5 составляет центральную часть ореола гидротермальных изменений, относительно которой симметрично расположены зоны 1—4. Здесь доминируют алунит, α -кварц и пирит. Зона 6 — пирофиллит + α -кварц — представлена в виде отдельных фрагментов в разрезе на границе зон 4 и 5.

Положение изотерм современного теплового поля практически не согласуется с направлением границ выделенных минеральных зон в разрезе. Химический состав гидротерм Мацукава, представителей 4-го и 7-го типов, характерен для субповерхностных термопроявлений и конденсатов паровых струй: высокая сульфатность (100—1350 мг/л), высокая концентрация H_2S (6—60 мг/л), низкая хлоридность (1,4—50 мг/л), низкие концентрации кремнекислоты и pH (6,3—2,5).

Месторождение Отаке. Гидротермальная система Отаке развита в южной части крупной грабеноподобной структуры северо-западнее влк. Кудзю, выполненной плейстоценовыми андезитами комплекса Хохи, мощностью около 1000 м. Андезитовые эффузивы подстилаются миоценовым фундаментом вулканогенно-осадочной толщи Кудзю.

Зональность гидротермально измененных пород прослеживается на глубину 500—600 м и представлена шестью зонами: алунитовой, каолинитовой, пирофиллитовой, монтмориллонитовой, цеолитовой и хлоритовой (рис. 42) [413].

Алунитовая зона (80—100 м) представлена ассоциацией алунит + α -кристобалит + α -тридимит + α -кварц + каолинит + пирит. Авторы выделяют три подзоны, различающиеся преобладанием α -кристобалита + α -тридимита (первая), каолинита (вторая) и возможного реликтового пирофиллита (третья). Каолинитовая зона характеризуется появлением ангидрита, смешанослойных фаз типа гидрослюда — монтмориллонит и диккита, образующих самостоятельные подзоны. Пирофиллитовая зона содержит каолинит + α -кварц + пирит + ангидрит + гидрослюда — монтмориллонит + диккит + редкий диаспор. В монтморилло-

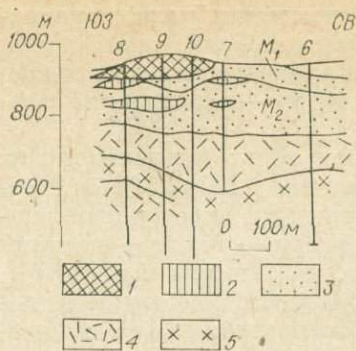


Рис. 42. Зональность гидротермально измененных пород месторождения Отаке [413].
 1 — alunит; 2 — каолинит; 3 — монтмориллонит; 4 — цеолит; 5 — хлорит; M₁ — монтмориллонит + кристобалит + кальцит + пирит; M₂ — монтмориллонит + смешанослойный + кальцит + кварц + пирит + гипс.

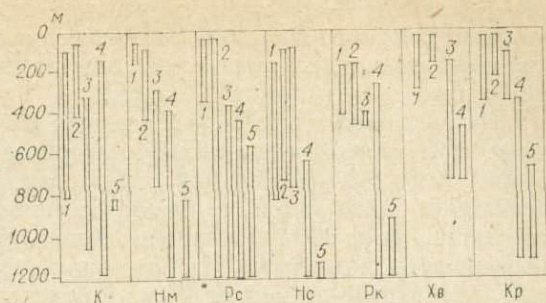


Рис. 43. Распределение минеральных групп в гидротермально измененных породах месторождений Исландии [328, 393].

1 — цеолиты; 2 — монтмориллониты; 3 — смешанослойные минералы; 4 — хлориты; 5 — апидоты. К — Кризувик; PC — Рейкьянес; PK — Рейкьявик; NM — Наммафьяльд; HC — Хесьявеллир; XV — Хвергерди; KR — Крафла.

нитовой зоне присутствуют α -кристобалит + кальцит + гидрослюда — монтмориллонит + α -кварц + пирит + редкий гипс.

Цеолитовая зона вскрыта глубже 200 м от поверхности и представлена ассоциацией вайрацит + ломонит + монтмориллонит + кальцит + α -кварц. Хлоритовая зона расположена на глубине около 300 м среди цеолитизированных пород (см. рис. 42). Здесь выделяется ассоциация хлорит + эпидот + кальцит + гидрослюда — монтмориллонит + ангидрит + α -кварц.

Гидротермы Отаке, имеющие максимальную температуру 184°C, относятся к хлоридному классу (геохимический тип 2): Cl — 1020—1900, Na⁺ — 670—1080, K⁺ — 70—140, SO₄²⁻ — 95—200 мг/л. Атомные отношения Na/K изменяются от 12,8 до 19, Cl/SO₄ — от 36 до 50. В неконденсированных газах содержание CO₂ составляет 93—96%, а H₂S — 0,6—2%.

Разрез зональности измененных пород Отаке аналогичен разрезу Мацукава в отношении последовательности зон и особенностей их минерального состава. К аналогам зональности Отаке следует отнести многочисленные малоглубинные термопроявления типа Комацу, Хаттобару и др., структурно принадлежащие крупной гидротермальной системе, а также группу термопроявлений Киришима на о. Кюсю.

Характерные особенности минерального ансамбля гидротермально измененных пород месторождений Отаке и Мацукава — преобладание силикатов и сульфатов Ca и Al и отсутствие полевых шпатов.

Месторождения гидротерм Исландии. Гидротермальные изменения пород подробно охарактеризованы в работах Г. Сигвалдсона, Дж. Томасена и Х. Кристманнсдоттир [328, 383, 393, 394]. В настоящее время выделяются два типа зональности, относящихся к высоко- (>150°C) и низкотемпературным (<150°C на глубине 1 км) месторождениям гидротерм. К первой группе принадлежат вскрытые скважинами до 1600 м высокотемпературное (250°C) месторождение Рейкьянес и месторождение Крафла, вскрытое до 1100 м, где зафиксирована наивысшая для Исландии температура гидротерм — 298 ± 4°C.

Гидротермальные изменения на месторождении Рейкьянес возникают как результат взаимодействия перегретых морских вод с горизонтами толеитовых базальтов, гналокластитов и палагонитовых брекчий в диапазоне температур 100—250°C. Д. Томассен и Х. Кристманнсдоттир [393] выделяют три зоны гидротермально измененных пород (от поверхности): монтмориллонитовую, пренитовую, эпидот-хлоритовую. Соотношения границ зон и изотерм указывают на смену минеральных ансамблей в направлении теплового потока, от высоких температур к условиям поверхности земли.

Монтмориллонитовая зона представлена ассоциацией монтмориллонит + кальцит + цеолиты (морденит, стильбит, мезолит, анальцим и вайрацит). Пренитовая зона отличается ассоциацией пренита и смешанослойных глинистых минералов, эпидот-хлоритовая — ассоциацией эпидот + хлорит + кальцит + кварц.

На месторождении Крафла выделяются три зоны: монтмориллонит (сметит)-цеолитовая (до 230°C); хлорит-цеолитовая (230—250); эпидот-хлоритовая (250—300°C) [406]. В составе измененных пород монтмориллонитовой зоны присутствуют: кальцит + кварц + пирит + цеолиты (ломонтит, морденит; филлипсит, эпистильбит, анальцим, гейландит) + смешанослойные фазы. Вторая зона характеризуется ассоциацией хлорита, цеолитов — ломонтита, филлипсита и смешанослойных фаз. Эпидот-хлоритовая зона выделена глубже 600 м (скв. 1) по парагенезису эпидот-пренит в ассоциации с кальцитом, кварцем, пиритом, хлоритом и амфиболом (тремолит?).

В целом для высокотемпературных систем Исландии, таких как Кризувик, Намафьядль, Рейкьянес, Несьявеллир, Рейкьявик, Хверагерди и Крафла, ведущие группы или ассоциации минералов в объеме зон гидротермальных изменений распределены иерархично, т. е. фиксированно относительно земной поверхности (рис. 43). Как следует из схемы, гипсометрически наиболее высокий уровень занимают чаще всего цеолиты в ассоциации с монтмориллонитами, средний — смешанослойные глинистые фазы и хлориты и наиболее низкий — эпидоты в ассоциации с хлоритами и смешанослойными фазами. Эти закономерности пространственного распределения минеральных групп обобщены на схеме последовательности минералообразования в виде четырех зон развития устойчивых минеральных ансамблей в диапазоне 100—300°C [405].

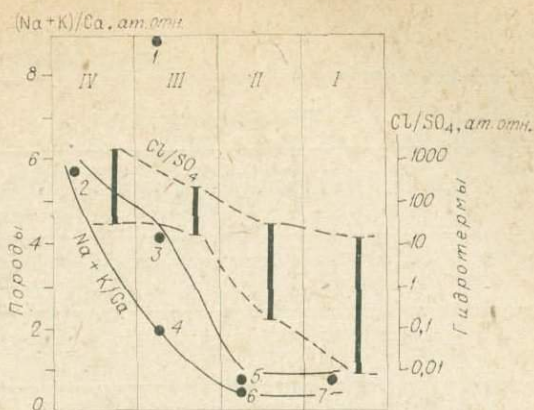
Зональность низкотемпературных гидротермальных систем типа Рейкир представлена главным образом ассоциациями монтмориллонитов (сметитов) и цеолитов в диапазоне 70—120°C. Зона I (70—80°C): опал, шабазит, кальцит, смешанослойные минералы; зона II (до 90°C): сметит, кальцит, мезолит-сколецит, смешанослойные фазы; зона III (90—100°C): сметит, кальцит, стильбит, томсонит, мезолит и смешанослойные минералы; зона IV (110—120°C): сметит, кварц, кальцит, ломонтит, анальцим, эпидот, пренит, хлорит.

При рассмотрении зональности гидротермальных изменений пород низкотемпературных гидротермальных систем мы сталкиваемся с явлениями регрессивных процессов [224, 328]. Подобные случаи гидротермальных преобразований вмещающих пород описаны Ю. П. Трухиным и В. В. Петровой для Паратунского месторождения (Камчатка), где ими выделены три стадии метасоматического минералообразования: прогрессивная (до 180°C), экстремальная (200—220°C) и регрессивная (современное температурное поле, ниже 104°C) [224].

Прогрессивная стадия выражается в замещении исходных плагиоклазов ломонтитом, возможно, анальцимом и глинистыми минералами. Экстремальная стадия представлена ассоциацией альбит + хлорит + эпидот + пренит (редко), развивающейся по плагиоклазу и основной массе. В трещинах и полостях образуются эпидот, хлорит, ломонтит, клиноптилит, вайрацит, кварц, кальцит и пренит. Регрессивная стадия отвечает моменту замещения предыдущих ассоциаций гидрослюдой, гипсом, монтмориллонитом, цеолитами (гейландит, сколецит, шабазит, десмин) и халцедоном. В связи с регрессивной стадией формирования минеральной зональности остывающей гидротермальной системы в конечном счете возникают иные типы пространственных ассоциаций минералов, существенно отличающиеся от рассмотренных выше. Реконструкция первоначального состава и положения зон осложнена еще и тем, что в современной структуре Паратунского месторождения разновозрастные нижне- и верхнепаратунская толщи вмещающих пород выведены на один гипсометрический уровень вдоль тектонических нарушений. Поэтому в разрезе месторождения на одном уровне сосуществуют альбит-цеолитовая, аль-

Рис. 44. Зависимость между валовым минеральным составом метасоматитов, химическим составом исходных пород $(Na + K)/Ca$ и вариациями Cl/SO_4 отношения гидротерм.

1 — Йеллоустон, Норриш Гейзер бассейн; 2 — Бродлендс, Вайотапу; 3 — Вайракей; 4 — Паужетка; 5 — Паратуна; 6 — месторождения Истандия; 7 — Мацукава, Отаке. [224, 341, 342, 352, 354].
I—IV — типы метасоматитов: I — алуни-пирофиллит-каолинитовые, II — цеолит-монтмориллонитовые, III — цеолит-полевошпатовые, IV — существенно полевошпатовые.



бит-эпидот-цеолитовая и эпидот-альбитовая зоны, расположенные в непосредственной близости от современной земной поверхности. При отсутствии упорядоченной зональности гидротермально измененных пород их минеральный состав все же близок к ассоциациям минералов в разрезах геотермальных месторождений Исландии. Отличительной особенностью служит широкое развитие альбита и олигоклаза № 11—28.

Обобщение имеющейся информации о зональности гидротермальных систем различных геохимических типов позволяет выделить пять наиболее распространенных разновидностей гидротермально измененных пород по их основному минеральному составу: алуни-пирофиллит-каолинитовые, цеолит-монтмориллонитовые, цеолит-полевошпатовые, существенно полевошпатовые, хлорит-эпидотовые. Многочисленные примеры соотношений указывают на наличие определенной зависимости между ассоциациями минеральных новообразований и химическим составом исходных вмещающих пород. Примером таких соотношений служит устойчивая связь между относительной щелочнометальностью исходных пород и долей алюмосиликатов щелочных металлов в ассоциации вторичных минералов, как это показано на рис. 44. В близких температурных условиях «полевошпатовые» ассоциации преобладают в породах кислого ряда (липариты, дациты, липаритовые игнибриты с $Na + K/Ca$ от 2 до 9) гидротермальных систем геохимических типов 1 и 2 с атомными отношениями Cl/SO_4 от 20 до 1400 и выше. «Бесполевошпатовые» ассоциации доминируют в породах андезитового ряда и в базальтах (с отношениями $Na + K/Ca < 1$) гидротермальных систем геохимических типов 3, 7, 9, в водах которых Cl/SO_4 отношения чаще всего меньше 1.

Обобщение результатов изучения минеральных ассоциаций и пространственных комбинаций различных типов гидротермально измененных пород позволяет наметить общую схему их зональности для современных гидротермальных систем (табл. 39).

Зона I — каолинит-алунитовая — формируется в существенно окислительных условиях поверхностной аэрации и воздействия окислительных метеорных вод в вулканитах преимущественно кислого и среднего состава при температуре ниже $100^{\circ}C$. Минеральный состав алуни- + каолинит, + α -кristобалит + опал + самородная сера + гипс типичен для гидротермальных систем типа Отаке, Мацукава, Киришима, Йеллоустон, Паужетка, Гамченского вулканического центра (Восточная Камчатка).

Зона II — монтмориллонитовая (зона бентонитовых глин с сульфидами) — формируется в низкотемпературных субповерхностных условиях в интервале от 70 до $120^{\circ}C$ преимущественно среди пород кислого и среднего состава. Минеральный состав монтмориллонит + смешанослойные фазы + α -кristобалит + α -тридимит + карбонаты (кальцит) + морденит + пирит + (марказит) весьма характерен для многочисленных субповерхностных термоявлений Камчатки, Курильских островов, а также крупных гидротермальных систем типа Мацукава, Вайракей, Узон, Паужетка и т. д.

Схема зональности гидротермально измененных пород

№ зоны	Зона, подзона		Минеральный состав
I	Каолинит-алушитовая (поверхностная)		Кл + Ал + Кр + Оп + С + Кв + Крб + Гп
II	Монтмориллонитовая (субповерхностная)		Монт + См + Кр + Кл + Ка + Пир + Мор
III	Пирофиллитовая		Пф + Кр + Кл + Пир + Анг + См
IV	Монтмориллонит-цеолитовая		Монт + См + Кр + Лом + Гл + Гс + Ф + Вр + Дс + Ан + Анг + Пир
V	Цеолит-полевошпатовая	Ортоклазовая подзона	Орт + Лом + Гл + Кр + Квр + Гс + Крб + Аб + Хл
		Альбитовая подзона	Аб + Лом + Гл + Кр + Квр + Гс + Крб + Орт + Хл
VI	Эпидот-хлорит-пренитовая		Mg - (Fe) - Хл + Эп + Пр + Гл + См + Пир + Кв + Ка

Примечание. Ал — алузит, Ан — анальцим, Анг — ангидрит, Аб — альбит, Вр — каолинит, Крб — карбонаты, Квр — кварц, Кв — квасцы, Кр — α -кристобалит, Лом — ломонтит, пирофиллит, Пр — пренит, См — смешанослойные фазы, С — сера, Ф — филлипсит, Mg — Fe —

Зона III — **пирофиллитовая** — описана для неглубоких уровней (100—200 м) гидротермальных систем типа Отаке, Мацукава с температурой 120—200°C. Характерна ассоциация пирофиллит + α -кристобалит + каолинит + ангидрит + пирит.

Зона IV — **монтмориллонит-цеолитовая** — формируется в большинстве гидротермальных систем в температурном интервале 120—250°C, иногда поднимается выше уровня кипения вод до современной поверхности (Паужетка и др.).

В породах различной кремнекислотности развиваются близкие по составу гидротермальные изменения: монтмориллонит + смешанослойные фазы + α -кристобалит + цеолиты (ломонтит, гейландит, вайрацит, десмин, анальцим, филлипсит) + гидрослюда + ангидрит + пирит.

Зона V — **цеолит-полевошпатовая** — характеризуется наличием двух подзон: менее глубинной — ортоклазовой и более глубинной — альбитовой, развивающихся, как правило, в толщах гидротермально измененных эффузивов и их туфов кислого и среднего состава в диапазоне от 100 до 300°C. Ассоциация минералов: (ортоклаз ± альбит) + ломонтит + гейландит + вайрацит + α -кристобалит + α -кварц + гидрослюда + карбонаты + хлориты типична для гидротермальных систем типа Бродленде, Вайракей, Паужетка и др.

Зона VI — **эпидот-хлорит-пренитовая** — обычно представлена на наиболее глубинных уровнях гидротермальных систем в диапазоне температур 200—350°C. Гидротермальные изменения развиваются в базальтах или в породах среднего ряда, приобретая, следующую ассоциацию минералов: эпидот + Mg(Fe)-хлориты + пренит + гейландит + смешанослойные фазы + пирит + кварц + кальцит.

Несмотря на вариации зональности отдельных гидротермальных систем, имеются черты их общности, позволяющие сделать ряд выводов о способах и условиях ее возникновения.

1. Асимметричность зональности характеризуется отсутствием повторения или ритмичности зон в пространстве, располагающихся безотносительно дизъюнктивных структур гидротермальной системы в целом (см. рис. 29, 30, 40—42). Скорее всего, асимметричность связана с закономер-

современных активных гидротермальных систем

Породы	$t, ^\circ\text{C}$	Гидротермальные системы
Андезиты, кислые и средние туфы	>100	Отаке, Мацукава, Киришима, Йеллоустон
Кислые туфы, андезиты	80—120	Паужетка, Узон, влк. Менделеева, Мацукава, Вайракей
Андезиты, средние и кислые туфы	120—200	Мацукава, Отаке
Кислые, средние и основные эффузивы	120—250	Бродленде, Вайракей, Паужетка, Рейкьянес
Кислые и средние эффузивы, туфы	100—300	Бродленде, Вайракей, Вайотапу, Паужетка
Андезиты, основные эффузивы, туфы	200—350	Рейкьянес, Хверагерди, Рейкьявик, Паратунка, Крафла

Вайракейт, Гп — гипс, Гл — гейландит, Гс — гидрослюда, Дс — дэсмин, Ка — кальцит, Кл — монт — монтмориллонит, Мор — морденит, Орт — ортоклаз, Оп — опал, Пир — пирит, Пф — Хл — хлориты, Эп — эпидот.

ным расположением большинства границ зон по отношению к современной (или палео-) земной поверхности или направлению возрастания температурного градиента.

2. Общая тенденция унаследования химического состава исходных пород в ассоциациях минералов-новообразований гидротермально измененных пород.

3. Совокупность особенностей минерального состава измененных пород определяется широким распространением одних и тех же групп минералов: глинистые минералы — монтмориллониты, каолинит, галлуазит, смешанослойные фазы; цеолиты — ломонтит, гейландит, томсонит, анальцит, филлипсит и др.; метастабильные фазы кремнезема — α -кристобалит, α -тридимит; сульфаты — ангидрит и гипс.

Единой для всех рассматриваемых случаев направленностью смены минеральных ассоциаций в рамках зональности является переход от ассоциаций каркасных силикатов щелочных и щелочно-земельных металлов (зоны V, VI) через сообщества листовых силикатов к слоистым минералам глин, образующим анхимономинеральные зоны (I, II).

Приведенная нами схема зональности отвечает физико-химическим и термодинамическим условиям развития гидротермальных систем, находящихся в активной прогрессивной или экстремальной стадии развития. Как показывает анализ их возраста (см. табл. 1), такие условия развития отличают молодые гидротермальные системы: Паужетская (20—50 тыс. лет), Узонская (10—15 тыс. лет), Отаке (32,3 тыс. лет), Горячий пляж (39 тыс. лет) и др. В то же время гидротермальные системы, возраст которых датируется от плиоцена до среднего плейстоцена, характеризуются в той или иной степени усилением регрессивных процессов. Подобные изменения затуманивают первичную зональность развитием низкотемпературных минеральных ассоциаций (Паратунка, Стимбот-Спрингс) вследствие опускания на глубину окислительных метеорных вод. Общее снижение температуры недр, как показано выше, влечет за собой и полное перерождение геохимического типа вод: хлоридно-щелочно-металльные гидротермы сменяются бикарбонатными или сульфатно-бикарбонатными щелочно-земельными водами.

РОЛЬ МАГМАТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ТЕПЛОМ ПИТАНИИ И ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИДРОТЕРМ

Большинством исследователей проблема происхождения современных гидротермальных систем рассматривается с двух позиций: механизм и источники теплового питания гидротермальных систем и пути формирования наблюдаемого химического состава вод. В реальном геохимическом процессе обе эти «позиции» теснейшим образом связаны, так что научно-достоверные решения в одной из них приводят к успешным продвижениям в познании другой «позиции». В целях более четкого изложения материала и выработки обоснованных положений рассмотрим обе «позиции» раздельно.

Механизм и источники теплового питания гидротермальных систем

Существует по крайней мере три точки зрения на источники теплового питания: остывающий периферический магматический очаг, чаще гранитоидного состава [245, 250, 251, 276, 280, 287, 310, 311, 392], мантийные эманации, существенно водные с энтальпией около 3350 кДж/кг [3, 35, 233, 346], нагрев непосредственно от близповерхностного вулканического очага, лавового куйола и крупных масс извергнутых вулканитов [158, 351, 417]. Все они имеют возможность реализоваться в конкретных геологических обстановках.

Сторонники первой точки зрения указывают в своих работах в качестве источника теплового питания периферический магматический очаг конкретного вулканического центра. Обычно такой центр характеризуется активной фумарольно-гидротермальной деятельностью [276, 392]. При этом важным моментом служит информация о величинах теплового потока, поступающего от магматического очага в область существования гидротермальной системы.

Оценки тепловых потоков при глубинном кондуктивном теплопереносе, выполненные в ряде работ [164, 193, 233], совпадают в порядках величин и колеблются от 80 до 500 мВт/м².

Рассматривая магматический очаг в качестве реального источника теплового потока, можно количественно оценить динамику его работы. Автором выполнено исследование такого рода методом численного физико-математического моделирования процесса генерации теплового потока в слоистой среде остывающим магматическим очагом периферического типа [164]. Задача решена со многими допустимыми упрощениями, позволяющими тем не менее рассмотреть развитие теплопереноса во времени для крупных блоков пород. Оценки температур, градиентов и тепловых потоков, развивающихся в надынтрузивной толще пород, рассматриваются в качестве минимальных величин. Данные моделирования приводят к следующим выводам: после момента внедрения расплава и образования промежуточного магматического очага наблюдаются прогрессивный нагрев вмещающих толщ и рост величины кондуктивного теплового потока в надынтрузивной толще пород; в надынтрузивной толще пород формируются кондуктивные тепловые потоки, представляющие аномальные значения для областей активного современного вулканизма; до 172 мВт/м², устойчивые в течение длительного времени (от 1 до 4 млн. лет); объем пород, характеризующихся аномальным тепловым потоком (132 мВт/м²), составляет 1900 км³ и значительно превышает реально наблюдаемые объемы функционирующих гидротермальных систем [371]; использование коэффициентов теплопроводности пород в виде констант уравнений, т. е. величин, независимых от температур и влажности пород, позволяет рассматривать расчетные температуры и значения тепловых потоков как минимальные; теплосодержание пород надынтрузивной толщи даже при ограничении процесса теплообмена четырьмя миллионами лет и при аномальном теп-

ловом потоке по ориентировочной оценке составит около $500 \cdot 10^{18}$ Дж, что значительно выше тепловых запасов подавляющего числа крупнейших гидротермальных систем Земли [311].

Величины теплоточков над интрузивной зоной, очевидно, близки к реально существующим и в то же время значительно отличаются от удельной мощности активных вулканов ($880-8000$ мВт/м²) и современных гидротермальных систем ($11 \cdot 10^3 - 11 \cdot 10^6$ мВт/м²). При этом над интрузивные области (периферические очаги) по многочисленным оценкам [74, 164, 193, 232, 233, 235] характеризуются устойчивым, квазистационарным тепловым режимом с температурами $250-350^\circ\text{C}$ на глубинах $2-4$ км.

Таким образом, по данным расчетов, становление температурного поля в разрезе земной коры над неглубоко залегающими (от $1,5$ до 10 км) периферическими очагами отличается аномальными величинами тепловых потоков по отношению к фоновому значению [14, 15, 55, 227, 228, 415].

В то же время существование достаточно плотных конвективных потоков над малоглубинными магматическими очагами вполне реально. Пространственное проявление таких потоков чрезвычайно локально и не учитывается используемыми аналитическими или численными методами при большом шаге сеточных моделей.

Например, экспериментальный анализ баланса тепломассообмена газофумарольной и гидротермальной деятельности влк. Ивойма (группа Куджу), по данным С. Ехара, К. Юхара и Т. Нода [276], приводит к следующим оценкам локальных потоков: расход конвективного потока магматического пара — $8,7 \cdot 10^7$ Дж/с над магматической камерой; расход кондуктивного потока — $10,4 \cdot 10^6$ Дж/с; поток конвективной составляющей на поверхности фумарольной площади вулкана — $280 \cdot 10^3 - 440 \cdot 10^3$ мВт/м²; поток массы пара с поверхности фумарольной площади вулкана $2-2,7 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·с). Расчет из данных расходов тепла $Q_{\text{фумар}} + Q_{\text{пар}} + Q_{\text{вода}}$ в пределах фумарольной площади вулкана показывает, что сечение резервуара флюидов на глубине 2 км составляет $0,4$ км². Естественно, что вычисленная «площадь» является эффективной величиной, отражая лишь размеры сечения локального глубинного теплоточка. Массопоток на поверхности содержит 41% «магматического» пара [276].

Следующий пример — геотермальная активность влк. Хаконэ [158]. Здесь в центре кальдеры вулкана (площадь более 50 км²) развита крупная малоглубинная гидротермальная система Хаконэ, приуроченная к пемзам и базальтовым лавам центрального конуса. Было изучено распределение температур и проведены оценки тепловой разгрузки гидротерм на площади около 8 км², свидетельствующие, что основным «источником термальной энергии является пар, внедряющийся по центральному конусу Камияма». Удельный теплоточок на этой площади составил (при суммарном расходе гидротерм $25 \cdot 10^7$ Дж/с) $3 \cdot 10^4$ мВт/м². Изучение сейсмической активности кальдеры и результаты бурения показывают, что конвективный теплоточок проникает по тектонической зоне, служившей магмоводом под центральным посткальдерным конусом Камияма.

Вторая точка зрения о мантийных эманациях с высокой энтальпией объединяет в одну субстанцию тепловой и вещественный потоки. Для объяснения значительных теплоточков на небольших площадях, как показано выше, необходимо привлечение представлений о поступлении в гидротермальные системы энергоемких флюидов [3, 29, 34, 35]. Тепловые балансы для крупных гидротермальных систем, имеющих значительные объемы нагретых пород — десятки и сотни кубических километров [371], невозможны без участия существенно водных или газоводных флюидов с энтальпией около 3350 кДж/кг [3].

Глубинные эманации, потоки летучих компонентов и их роль в процессах метаморфизма и плутонизма рассматривались еще в середине XIX в. французскими и скандинавскими геологами. Лакруа, Термье, Эскола, Вегман и другие гранитообразование и связанные с ним концентрации руд считали процессами преобразования земной коры под воздей-

ствием привноса глубинной энергии и вещества. Эти представления были использованы в концепциях генезиса гидротермальных систем [3, 29, 35, 98—100].

Наиболее четко и последовательно идея о внекоровом генезисе источников тепла гидротермальных систем выдвинута в работах В. В. Аверьева, где он приходит к выводу, что «формирование теплономалий в земной коре обусловлено восходящим потоком горячего флюида, генерация которого ... не связана с ... магматическими телами, а является следствием самостоятельного глубинного процесса» [3, с. 119]. При этом предполагается, что благодаря высокой температуре (600—800°C) флюиды обуславливают плавление и коровое магмообразование.

В. Н. Шаранов с соавторами полагают, что «...над локальными очагами плавления пород коры на глубинах 4—5 км... можно ожидать наиболее интенсивное смешение трещинных вод и глубинных флюидов в зонах разломов, температура достигает по расчету 400—600°C» [233, с. 132]. Потоки мантийных флюидов локально подплавляют породы «гранитовой» коры под вулканами, что приводит к резкой тепловой активизации метеорных вод в окрестностях зоны плавления и появлению «вторичных» магматических флюидов, которые связаны или с охлаждением этой локальной зоны плавления, или с кристаллизацией интрузивов, магма которых исторгнута из зоны плавления в недра вулканоструктуры. Таковы основные положения гипотезы о «мантийном» тепловом источнике. Фактическая сторона вопроса термодинамики этих потоков не разработана.

Третья точка зрения о тепловом источнике гидротермальных процессов в качестве извергнутых масс вулканитов — субвулканических тел, куполов, потоков, лавовых озер — основана на обширном фактическом материале. Образующиеся поверхностные гидротермальные системы при взаимодействии метеорных или грунтовых вод с нагретым вулканическим материалом подробно описаны в научной литературе [132, 135, 142, 418]. Рассматриваемые ситуации имеют самую разнообразную природу и механизм теплопередачи: кондуктивный и конвективный нагрев, перенос тепла и вещества парогазовыми струями и т. д.

Формирование наблюдаемого химического состава гидротерм

Среди исследователей гидротермальных систем распространены четыре точки зрения на способы формирования химического состава термальных вод современных вулканических областей: поступление в гидротермальную систему флюида, отделяющегося в ходе формирования и кристаллизации малоглубинного магматического очага [245, 257, 269, 280, 410]; смешение вод поверхностного происхождения и магматических флюидов, отделившихся в ходе формирования и кристаллизации малоглубинного (гипабиссального) магматического очага [288, 347, 378, 397, 401, 407, 408]; смешение метеорных вод с высокоэнтальпийными флюидами, возможно, мантийного происхождения над областями локального плавления корового субстрата [3, 35, 233]; смешение метеорных или грунтовых вод с фумарольными газовыми потоками в широком диапазоне температур и атмосферного давления [132, 142, 337, 418].

На современном уровне знаний о развитии гидротермальных систем нельзя отдать предпочтение ни одной из этих точек зрения. Относительно распространена первая, утверждающая существование чисто ювенильного, «магматического флюида» в составе гидротерм [245, 410].

В последние 10—15 лет на основании многочисленных исследований изотопного состава водорода и кислорода термальных вод установлена ведущая роль метеорных вод локального формирования в составе гидротермальных систем «вулканогенного типа» [219, 259, 269, 288, 347, 378]. Количество поверхностных вод, участвующих в составе флюидов, оценивается в 40—100% [219, 378]. В составе гидротерм зоны океанического

побережья Японии, Исландии, Индонезии, Камчатки и Курильских островов основную роль играет вода океана и ее компоненты [347, 378].

Таким образом, было установлено, что ведущим процессом формирования основного количества термальных вод в гидротермальных системах является смешение метеогенных или океанических вод с глубинными водами иного происхождения.

Вторая точка зрения о смешении метеорных вод и магматических флюидов, отделившихся от очага магмы, наиболее распространена. Все исследователи, придерживающиеся этой концепции, имеют в виду периферические магматические очаги, питающие конкретные вулканические центры.

Исследованы реальные гидротермальные системы, для которых получены критерии геохимической роли магматического очага в формировании химического состава гидротермальных растворов.

Впервые японским вулканологам удалось установить геохимические различия в составе гидротерм, пространственно связанных с вулканическими центрами различного типа дифференциации. В обобщении, выполненном К. Сато [379], показано на примере 38 вулканических центров, что S—Cl отношение в гидротермах существенно уменьшается при образовании кислых дифференциатов — дацитов, роговообманковых и биотитовых андезитов. Аналогичный тренд испытывает S—Cl отношение магматических газов в ходе дифференциации магмы. На основании данных по Японии и Гавайским островам К. Сато [379] приходит к выводу о взаимосвязи вариаций химического состава вулканических газовых систем и направления кристаллизационной дифференциации магм.

Более поздние детальные исследования отдельных гидротермальных систем, например влк. Ивояма в группе Куджу (Центральный Кюсю) [278], показали, что доля магматического потока пара в общей разгрузке термальной воды может достигать 41%. Соотношения H_2S/SO_2 в гидротермах и фумарольных газах (117—268,5°C) близки и соответственно равны 3,9 и 4,1—2,4. CO_2 существенно преобладает над HCl в составе фумарольных газов и термальных вод. Рассчитан состав магматического флюида в связи с предположением, что вулканические газовые эманации отражают его качественный состав, а температура фумарол близка к температуре гидротермального резервуара. Оценка состава флюида (пар + газ) над магматическим резервуаром показала, что его состав близок к газу, равновесному с гранитным расплавом (800°C и 1000 атм): SO_2 — 0,22; H_2S — 0,85; S_2 — 0,028; CO_2 — 2,08; HCl — 0,049; HF — 0,0019; H_2O — 47,8 моль/мг; $H_2S/SO_2 = 1,3$; $CO_2/HCl = 42$. Вынос тепла конвективным способом, указывающий на наличие магмы, коррелируется с выносом вещества через высокотемпературные фумаролы.

Х. Сакаи и О. Мацубая [378] на основании геохимических данных приведены обоснованные оценки вклада отдельных типов природных вод в составе современных гидротерм, связанных с кальдерами крупных вулканических центров Японии — Хаконэ, Ибусуки и Сацума-Иводзима. Рассматривались метеорные, морские воды, воды кальдерных озер, «магматический флюид» и осадочно-метаморфогенные рассолы с точки зрения их роли в образовании гидротермальных систем различного типа.

Гидротермы Хаконэ, формирующиеся в кальдере активного вулкана, представлены на 90% метеорными водами и на 10% «магматическим флюидом», ответственным за происхождение хлоридно-щелочно-металльной ветви гидротерм. Оценка состава резервуара гидротерм, близкого по свойствам к конденсированному «магматическому флюиду», могут быть следующими (в соответствии с составом Cl — Na гидротерм): Cl — 25,6 г/л; SO_4 — 815; CO_2 — 0,2; Na — 15; K — 1,5; Li — 0,024; Ca — 1,1 г/л [362]. При этих условиях содержания хлора, углекислоты и частично серы обеспечиваются магматическим газом, близким по составу к высокотемпературным фумаролам Овакидани: HCl — 5%; SO_2 — 13; H_2S — 20 и CO_2 — 60% [399]. Изотопный состав серы в гидротермах кислой ветви представлен $\delta^{34}S = -5,2$ (до $-8,2\%$) и идентичен составу вулканического газа H_2S фумарол Овакидани ($\sim 150^\circ C$). Сульфатная сера остальных ти-

Состав газовой фазы гидротерм, вулканических экзальций и магнитных пород, об. %

Объекты	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	HCl	H ₂ S	SO ₂ +SO ₃
Субповерхностные гидротермальные системы (118)	$\frac{61,8}{0-99}$	Не обн.	$\frac{4,2}{0-90}$	$\frac{0,5}{0-9,8}$	$\frac{28,6}{0-100}$	Не обн.	$\frac{3,3}{0-55,1}$	Не обн.
Фумарольные газы, $t = 100-300^{\circ}\text{C}$ (139)	$\frac{72,3}{4,3-100}$	$\frac{8,8}{0,05-100}$	$\frac{1,3}{0,08-43}$	$\frac{9,2}{0,09-88}$	—	$\frac{8,2}{0,02-75}$	$\frac{4,5}{0,1-76}$	$\frac{8,1}{0-76}$
Глубинные гидротермы, газы из скважин (45)	$\frac{84}{15-100}$	Не обн.	$\frac{1,9}{0-14}$	$\frac{2,4^*}{0-64}$	$\frac{2,6}{0-19}$	Не обн.	$\frac{4,5}{0-24}$	Не обн.
Расплавы, лавовые озера, $t = 500-1100^{\circ}\text{C}$ (62)	$\frac{60,6}{0,3-100}$	$\frac{7,6}{0,06-67}$	$\frac{0,98}{0,06-18}$	$\frac{17,4}{0,06-99}$	—	$\frac{16,7}{0,07-92}$	$\frac{6,1}{0,02-66}$	$\frac{6,3}{0,01-47}$
Магнитные включения — экзальциты, перидотиты, нодулы дерцоцитов (20)	$\frac{17,4}{0-49}$	$\frac{24}{0,46-20}$	$\frac{1,7}{0,4-3,1}$	$\frac{36}{11,5-76}$	$\frac{20,7}{0,8-70}$	Не обн.	Не обн.	Не обн.

Пр и м е ч а н и е. В скобках указано количество анализов. В числителе — среднее арифметическое, в знаменателе — разброс содержаний. Звездочкой отмечен результат, включающий данные по Исландии. Таблица составлена по материалам ряда работ [1, 54, 75, 93, 97-99, 102, 113, 117, 125, 127, 130, 135, 162, 364, 383 и др.].

пов вод, включая и хлоридные, представлена смесью вулканической серы из зоны выщелачивания пород третичных формаций фундамента влк. Хаконэ и серы биогенного происхождения [347].

Гидротермальная система Ибусуки в кальдере Ата (п-ов Изу) относится к характерной для Японии группе «береговых» систем, по изотопным данным представленная смесью морских (60%), метеорных и кальдерно-озерных вод. Типичный Cl — Na — Ca состав гидротерм, отвечающий геохимическому типу 2, свойственный для условий формирования вод при их активном взаимодействии с вмещающими вулканитами около $150-200^{\circ}\text{C}$. Существенная часть хлора заимствована из морской воды, а серы, по изотопным данным, — из морских и «ископаемых» третичных сульфатов.

Гидротермальная система вулкан — о. Сацума-Иводзима характеризуется формированием термальных вод в контакте с высокотемпературными фумаролами в пределах кальдеры Кикаи [391]. Исследованиями изотопного состава водорода, кислорода и серы установлено, что в составе гидротерм принимают участие локальные метеорные воды, «магматические флюиды» и метеорные воды, контаминированные вулканическими газами.

Рассмотренные результаты исследований получены при изучении относительно молодых гидротермальных систем, связанных с находящимися в стадии активной фумарольно-эксплозивной или эффузивной деятельности вулканическими центрами (типа Хаконэ, Сацума, Асо) Японий или Курильских островов.

Тесная взаимосвязь гидротермальных систем с очагами высокотемпературной

фумарольной деятельности вулканических центров указывает на большую роль вулканической газовой фазы в формировании вещественного состава гидротерм. В связи с этим нами проведено обобщение данных о составе газовой фазы мантийных включений (эклогиты, нодулы лерцолитов, перидотиты), магматических расплавов (лав и лавовых озер), фумарольных газов вулканов и газовой фазы современных гидротерм в целях установления общности и различий в качественном составе и распределении газов (табл. 40).

Глубинные включения характеризуются примерно равными количествами CO_2 (в среднем 17,4%), N_2 (20,7%), CO (24%) с некоторым преобладанием H_2 (36%), а также высоким значением коэффициента восстановления: $K_v = (\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2)/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 2,6$ [75, 93, 113, 117]. Высокотемпературные газы лавовых потоков и горнитов (500—1150°C) активных вулканов Усу, О-Шима (Япония), Килау-Ики, Мауна-Лоа (Гавайи), Толбачик — Северный прорыв, Авача, кратер Заварицкого (Камчатка), Этна и Пирагонго по данным более окислены [54, 130, 135, 321, 364, 404]. В их составе преобладают CO_2 (в среднем 60,6%), H_2 (17,4%) и HCl (16,7%).

Фумарольные газы (100—300°C) активных вулканов Камчатки (Мутновский, Авача, Безымянный, Толбачик, Апохончич), Курильских островов (Заварицкого, Алаид, Эбеко, Левинсон-Лессинга), Японии (Усу, О-Шима, Насу, Шова-Шизан, Ивозима, Камияма, Атосанупури, Есан, Асахи-Даке, Ме-Акан-даке, Токачи, Акита-Комагатаке), Аляски (Катмай), Новой Зеландии (Белый Остров) и Италии (Везувий) характеризуются существенно углекислым составом газовых смесей: CO_2 (в среднем 72,3%), CO (8,8%), H_2 (9,2%), HCl (8,1%), $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ (8,1%) и низкими $K_v = 0,2—0,0009$ [102, 125, 131, 135, 154, 225, 321, 364, 404].

Высокотемпературные свободные газы глубинных гидротерм и субповерхностных термопроявлений [97—99, 125, 162, 279, 305, 383] представлены углекислыми газами с примесью H_2 (0,5 и 2,4%); H_2S (3,3 и 4,5%) и CH_4 (1,9 и 4,2%); Ar , He , Ne , HCl , $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$, HF в них полностью отсутствуют ввиду высокой растворимости в термальных водах. Сопоставление распределений ведущих газовых компонентов приводит к выводу об унаследовании гидротермальными системами основных черт качественного и количественного состава газовой фазы вулкано-плутонического процесса. Конкретным примером унаследования газового состава является корреляция газовой фазы фумарол 16 крупнейших вулканов Японии и связанных с ними гидротермальных систем (Хаконэ, Тамагава, Мацукава, Киришима и др.). В температурном диапазоне 90—231°C существует отчетливая положительная связь между объемными содержаниями CO_2 и H_2S в фумаролах и гидротермальных проявлениях часто на периферии вулканических центров. Присутствие HF , HCl и SO_2 в составе газовой фазы гидротерм не устанавливается. Изотопные отношения He , Ar и Ne , по данным К. Нагао и др. [353], для «вулканических» и «гидротермальных» газов Японии идентичны: $\text{He}^3/\text{He}^4 = 7—10,5$ и $5,7—11,4$, $\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22} = 9,8—10,2$ и $9,8—9,9$, $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36} = 294—313$ и $291—303$ соответственно. В то же время изотопные отношения Ne 20/22 и Ar 40/36 в среднем мало отличаются от «воздушных» значений: 9,8 (Ne) и 295,5 (Ar).

Состав вулканических газов зависит от стадии вулканической активности и химизма лав вулканов. Эмпирически показано [130, 135, 322], что по мере развития эруптивного цикла соединения серы и углерода уступают место хорошо растворимым галоидным газам. Газы базальтовых вулканов обогащены фтором, соединениями серы и CO по сравнению с газами андезитовых вулканов [130, 135].

Анализ имеющихся данных с учетом представлений автора позволяет сделать следующие выводы.

1. Наибольшую роль в тепловом питании гидротермальных систем играют периферические очаги конкретных вулканических центров, с которыми пространственно связаны подобные системы. Подкоровые высокоэнthalпийные потоки пока не имеют геохимической характеристики, воз-

можно их привлечение для объяснения региональных закономерностей теплового питания. Схема теплового питания может быть следующей: локальные метеорные воды, имеющие температуру поверхности Земли, вовлекаются в глубокий подземный сток (до 5 км) и нагреваются до 400°C кондуктивным или конвективным способом в надынгузивной зоне периферического магматического очага. 2. Современные гидротермальные системы унаследуют качественный состав свободной газовой фазы, растворенной в магматических расплавах различного состава. 3. В результате комплексных геохимических исследований гидротермальных систем «вулканогенного типа» получены качественные оценки участия в формировании химического состава гидротерм разнообразных геологических сред: магматических газов; вмещающих пород; метеорных вод континентального, океанического и вулканического (осадки эруптивного цикла) происхождения; океанической и морской воды; вод кальдерных озер; конденсатов фумарол и газовых струй.

Глава III

АНАЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ И МАЛОГЛУБИННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ЗОЛОТОРУДНОЙ ФОРМАЦИИ

Специфические условия возникновения и минералообразующей деятельности современных гидротермальных систем предполагают геохимические аналогии прежде всего с близкими по геохимическим условиям нахождения и образования гидротермальными малоуглубинными месторождениями различных типов: золотосеребряными, ртутно-сурьмяными, медно-молибденовыми, урановыми и др. [178, 191]. Здесь мы рассмотрим геохимические аналогии на примере малоуглубинной золоторудной формации, области размещения месторождений которой, в соответствии с классификацией Н. В. Петровской, Ю. Г. Сафонова и С. Д. Шера [127], приурочены в основном к тем же типам геодинамических обстановок, что и современные гидротермальные системы «вулканогенного» облика: активным окраинам континентов, островным дугам, Средиземноморскому поясу альпийской складчатости и внутриконтинентальным зонам активизации. В этих целях выбраны конкретные провинции развития золоторудных месторождений указанной формации: Восточное Забайкалье; неогенный вулканический пояс Западных Карпат — рудный район Бая Маре (месторождения Ракша, Ильба, Нистру, 9 Мая, Сасар, Валя Роза); Охотско-Чукотский вулканогенный пояс; Центрально-Камчатский вулканический пояс; Филиппинская островодужная система — рудный район Багио (о. Лусон).

Сопоставление современных и палеогидротермальных систем осуществлено в следующих направлениях:

вариации минерального состава гидротермально измененных пород; схемы зональности гидротермально измененных пород в объеме современных гидротермальных систем и рудных полей, балансы вещества; *PT*-условия; качественные геохимические аналогии состава гидротермальных растворов и газов (по данным исследований газовой фазы включений).

ВАРИАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД

Материалы по минералогии современных гидротермальных систем [67, 110, 143, 144, 196, 222, 224, 262, 317, 328, 387, 390, 391, 393, 416, данные автора] и золоторудных месторождений малоуглубинной формации

[176—178] позволяют провести достаточно детальные сопоставления их валового минерального состава по следующим минеральным классам.

Окислы представлены наиболее распространенными модификациями кварца: α -кварц, α -кристобалит, α -тридимит и опал. Метастабильные фазы — α -кристобалит, тридимит и опал — характерны только для гидротермальных систем, образуют ассоциации с монтмориллонитом, морденитом и пиритом в субповерхностной зоне гидротермальных изменений. Слоистые силикаты в современных и древних гидротермальных системах выступают как минеральный класс, включая 12—15 минеральных видов, идентифицированных в настоящее время [77, 151, 198, 199, 200, 390, 391, данные автора]. В обоих случаях близок качественный состав минералов, широко распространены каолинит, гидрослюды, хлориты и смешанослойные минералы типа хлорит-монтмориллонит.

Для гидротермальных систем не характерны диксит, накрит, калиевые диоктаэдрические слюды и селадониты. Малоуглубинная формация бедна галлуазитом, не встречается здесь пирофиллит, мало распространенный селадонит и монтмориллонит. Формации свойственны многие виды смешанослойных фаз, не описанных для современных процессов: каолинит-монтмориллонит [199, 201], слюда-монтмориллонит, кукеит-монтмориллонит. В качестве иллюстрации приведем краткую характеристику типичных глинистых минералов из аргиллизированных пород малоуглубинного месторождения (Восточное Забайкалье) по данным автора и О. В. Русиновой.

Минералы группы каолинита типоморфны для зон околожильного метасоматизма и представлены каолинитом, накритом, дикситом и галлуазитом (редок). Каолинит представлен триклинной модификацией с различной степенью упорядоченности: из рудных жил 0,47—0,94 и из кварц-каолинитовых пород 0,47—0,66*. В составе метасоматитов содержания каолинита достигают 75% на верхних горизонтах месторождения; с глубиной количества минералов этой группы убывают до нескольких процентов (рис. 45).

Гидрослюды образуют псевдоморфозы по всем обломкам пород, цементу или вкрапленникам эффузивов в виде лончочешуйчатых агрегатов с $N_{g'} = 1,565 - 1,575$, $N_{p'} = 1,545 - 1,542$ и двупреломлением около 0,025—0,027. Гидрослюда диоктаэдрическая, представлена смесью модификаций 1 М и 2 М₁. ИК-спектры указывают на значительную гидратированность минерала. Кривые нагревания имеют эндотермические эффекты в областях 120—130 и 540—570°C. Степень гидратации слюд закономерно возрастает от нижних горизонтов к верхним, что фиксируется различной степенью расширения базальных отражений от $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ до $d_{001} = 10,1 - 10,5 \text{ \AA}$. Наряду с типичными слюдами присутствуют гидрослюды с повышенным содержанием магния и железа и пониженным количеством кремнезема. Устанавливаются и характерные отличия: дефицит ионов калия и кремния, замещаемого ионами алюминия в тетраэдрических слоях. По-видимому, имеет место замещение алюминия в октаэдрических положениях ионами Mg и Fe. Гидрослюды, развивающиеся по полевым шпатам и плагиоклазу в гранитоидах и гранитной гальке конгломератов, обогащены калием и обеднены магнием. При возрастании содержания К от 2,8 до 7,5% содержания MgO соответственно уменьшаются от 3,6 до 0,5%.

Специфической особенностью химического состава гидрослюд является присутствие в них значительных содержаний хлора, цезия и бора. Наибольшие количества хлора обнаруживаются в гидратированных разновидностях магниальных гидрослюд. Фтор и хлор в решетке гидрослюд занимают одинаковые позиции, и поэтому увеличение содержаний хлора приводит к обеднению слюд фтором. При этом атомные отношения Cl/F изменяются от 0,6 до 15,8 для хлорсодержащих гидрослюд. С гидрослюда-

* Рентгеноструктурные данные получены О. В. Русиновой.

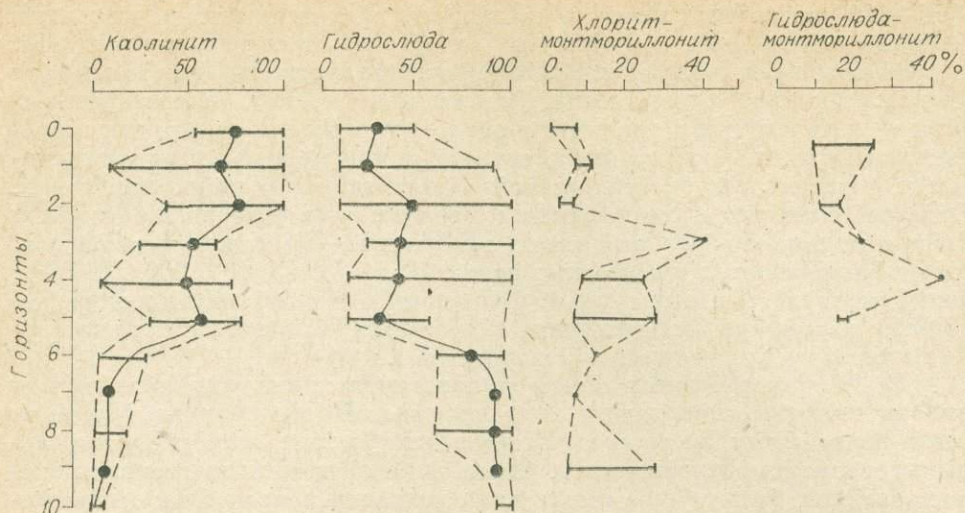


Рис. 45. Вариации состава глинистых минералов с глубиной в зонах околожильной аргиллизации центральной части рудного поля (Восточное Забайкалье). Рассчитаны из соотношений базальных рефлексов.

ми связано от 75 до 95% всего цезия аргиллизированных пород. Литий не является типоморфным элементом гидрослюда.

Смешанослойные минералы представлены наиболее распространенным хлорит-монтмориллонитом (до 40% в глинистой фракции), гидрослюда — монтмориллонитом и кукеит-монтмориллонитом, впервые для месторождения описанным в работе О. В. Русиновой, В. А. Дрица и А. П. Горшкова [201].

На дифрактограммах ориентированных агрегатов смешанослойные минералы состава гидрослюда — монтмориллонит имеют первое базальное отражение 23—25 Å, а второе — 10,5—11,5 Å. В глинистой фракции пород смешанослойный минерал гидрослюда-монтмориллонит встречается только в ассоциации с гидрослюдой или каолинитом. Минерал определен как регулярный, с соотношением гидрослюдистых и монтмориллонитовых межслоевых промежутков 1 : 1 [199]. Для исходных образцов рефлекс d_{001} гидрослюды и d_{002} смешанослойной фазы сливаются, давая общий пик с максимумом 10,8 Å, разделяющимся после насыщения глицерином.

Смешанослойный регулярный минерал хлорит-монтмориллонит имеет $d_{001} = 27-30$ Å, возрастающее после насыщения глицерином до 33 Å; $d_{002} = 13,2-13,5$ Å для исходных образцов, после глицерина возрастает до 15 Å. Смеси приводят к уменьшению интенсивности рефлексов.

Глинистые фракции измененных пород, в которых установлено присутствие смешанослойных образований, обычно имеют повышенные содержания лития. В связи с этим между количеством данных минералов и лития наблюдается положительная корреляция. Высокие содержания лития свойственны глинистым фракциям с характерными базальными рефлексами: $d_{002} = 12,5-15$ Å и $d_{001} = 26-32$ Å и количеством смешанослойного минерала типа хлорит-монтмориллонит 20—70%. В уже упомянутой работе [201] описан новый смешанослойный литийсодержащий минерал кукеит-монтмориллонит. Преобладание в минералах этого типа обменных катионов калия, возможно, указывает на их образование за счет регионально распространенных более ранних эпигенетических гидрослюдов. Судя по распределению лития в разрезе ореола гидротермальных изменений, кукеит-монтмориллонит как концентратор этого элемента наиболее распространен в переходной зоне от гидрослюдистого к каолинитовому замещению и выше.

Монтмориллонит как самостоятельный минерал встречается редко, только в узких околожильных зонах. По величине межплоскостного расстояния $d_{001} = 12 \text{ \AA}$ его следует отнести к Na-разности.

Хлориты по оптическим свойствам (низкое двупреломление, $N = 1,612-1,628$) и данным термического анализа относятся к железоматнезвальному типу.

Каркасные силикаты в сравниваемых объектах представлены главным образом ортоклазом, имеющим моноклинную симметрию элементарной ячейки ($\Delta_p = 0$) и близкую степень его моноклинной упорядоченности, например, $\Delta_z = 0,37$ для месторождения из Восточного Забайкалья и $0,37-0,6$ — для Паужетской гидротермальной системы. Существенное отличие — широкое развитие альбита (реже олигоклаза) № 1—5 в современных процессах и почти полное его отсутствие в месторождениях формации. Это касается и обширной группы цеолитов. Исключение составляют немногие объекты типа Комсток (США), Хаураки (Новая Зеландия) и Таува (Фиджи) месторождения Центральной Камчатки.

Сульфаты. Алуни́т типоморфен и для современных гидротерм, и для месторождений формации, образует анхимономинеральные породы. Ангидридсодержащие породы, напротив, в месторождениях формации неизвестны (по крайней мере, не описаны). Остальные минеральные виды классов «сульфиды», «карбонаты», «гидроокислы» и «фториды» играют менее важную роль в аналогиях современных гидротермальных систем и месторождений малоглубинной формации.

Учитывая распространенность основных минеральных видов и их значение в формировании состава гидротермально измененных пород рассматриваемых объектов, можно сделать вывод о существовании между ними аналогии. Она выражается прежде всего в ряде общих черт минерального состава гидротермально измененных пород, присущих только малоглубинным гидротермальным процессам: широкое развитие смешанослойных минералов типа слюда-, хлорит-монтмориллонит и т. д., высокой степени гидратации минералов (гидрослюд, монтмориллонитов), широком развитии метастабильных минералов и их ассоциаций (группа кварца, марказит, хлориты), образовании сульфатов, ассоциации нескольких полиитов минералов одной группы — каолинита, гидрослюды [67, 199].

СХЕМЫ ЗОНАЛЬНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД. БАЛАНС ВЕЩЕСТВА

Зональность гидротермально измененных пород месторождений малоглубинной формации описана для различных регионов [59, 177, 178, 185, 197, 210, 234, 243, данные автора 1969—1980 гг.]. Рассмотрим примеры зональности ряда типичных месторождений формации.

Гидротермально измененные породы Балейского месторождения (Восточное Забайкалье) представлены аргиллизитами и кварцевыми метасоматитами. Картирование измененных пород в объеме рудного поля позволило установить проявление двух типов этих процессов: регионального и околожильного, приводящих к образованию близких (но четко различных) по минеральному и химическому составу метасоматитов. Региональный процесс аргиллизации охватывает толщу главным образом континентальных осадочных пород балейской ($J_3 - K_1$) и каменской свит (K_1). Характерный признак региональной эпигенетической аргиллизации — развитие гидрослюды ($d_{001} = 10,3-10,8 \text{ \AA}$), в различной степени гидратированных, сходных по рентгеновским данным со смешанослойным образованием гидрослюда-монтмориллонит. Минералы каолинитовой группы не распространены. Проявлена эпигенетическая карбонатизация пород с развитием сидерита.

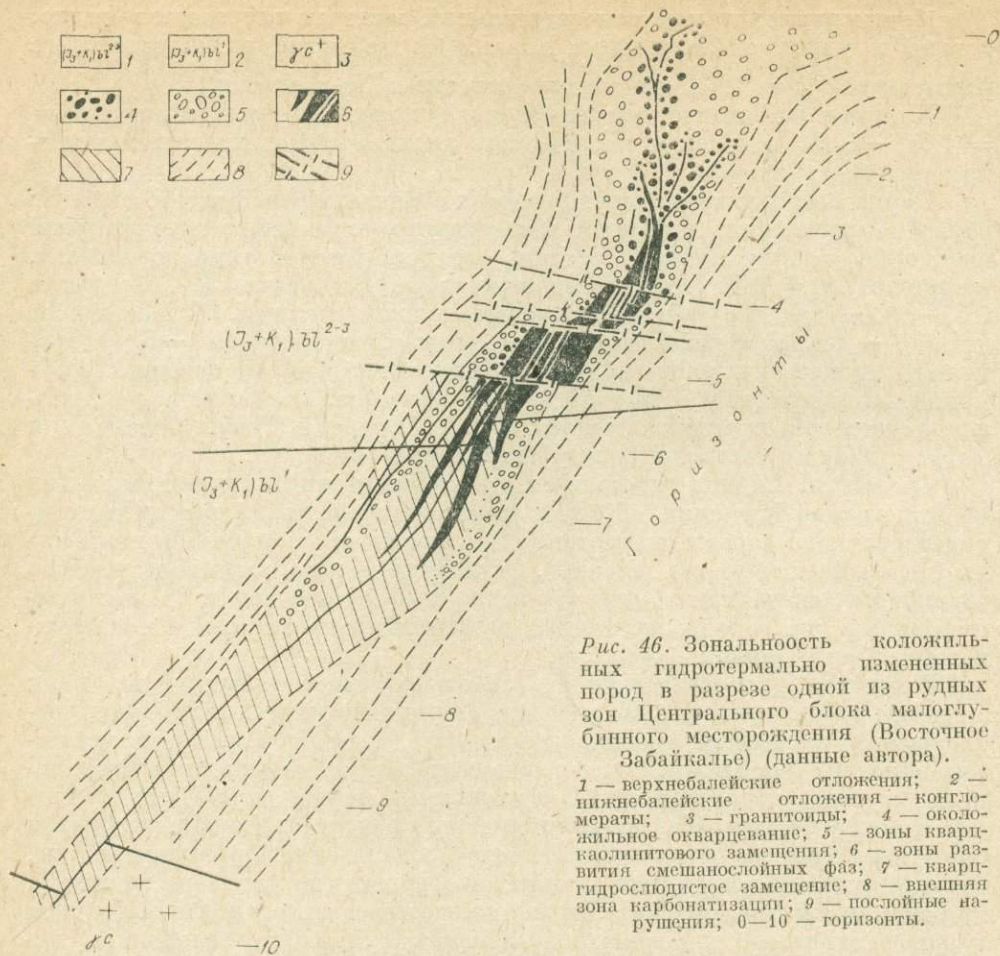


Рис. 46. Зональность коложильных гидротермально измененных пород в разрезе одной из рудных зон Центрального блока малоглубинного месторождения (Восточное Забайкалье) (данные автора).

1 — верхнебалеийские отложения; 2 — нижнебалеийские отложения — конгломераты; 3 — гранитоиды; 4 — околожильное окварцевание; 5 — зоны кварц-каолинитового замещения; 6 — зоны развития смешанослойных фаз; 7 — кварц-гидрослюдистое замещение; 8 — внешняя зона карбонатизации; 9 — постольные нарушения; 0—10 — горизонты.

Околожильные гидротермальные изменения, охватывая значительные объемы пород, существенно отличаются от региональных изменений степенью переработки, морфологией и наличием зональности ореолов (рис. 46). Строение околожильных измененных пород по вертикали выражается в смене кварц-гидрослюдистых пород нижних горизонтов существенно каолинитовыми или кварц-каолинитовыми метасоматитами на среднем — верхнем уровне и появлении пологих тел монокварцитов над рудными телами на верхних горизонтах месторождения. При этом возникает два типа метасоматических колонок околожильных изменений пород: I (верх) — каолинит (+ диксит + смешанослойные + гидрослюда + кварц + карбонат → каолинит + кварц → кварц → рудная жила) и II (низ) гидрослюда (смешанослойные + хлорит + кварц + карбонат → гидрослюда + кварц → рудная жила).

На границе каолинитовой и гидрослюдистой зон широко развиты смешанослойные минералы типа слюда-монтмориллонит, хлорит-монтмориллонит и кукцит-монтмориллонит (см. рис. 46) [201]. В количественном отношении глинистые минералы распределяются в вертикальном сечении зон околожильной аргиллизации так, как это показано на рис. 45 (результаты расчета соотношений базальных отражений; табл. 41). Верхняя часть сложностроенных ореолов гидротермальных изменений характеризуется образованием пологозалегающих анхимономинеральных кварцитоподобных пород колломорфной или полосчатой текстуры мощностью до 70 м, окруженных кварц-каолинитовыми породами. На 90—95% они сложены тонкозернистым кварцем с примесью минералов глин, сульфидов (пирита, антимонита). Структурно-петрографические особенности свидетельствуют о процессах неоднократного окремнения вмещающих

Вариации состава глинистых минералов в аргиллизированных породах малоглубинного месторождения Восточного Забайкалья, %

Горизонт	Кол-во образцов	К	Гс	Гс-М	Хл-М	Хл	М
0	10	$\frac{78}{53-100}$	$\frac{30}{9-47}$	—	1-6(2)	—	—
1	23	$\frac{70}{9-100}$	$\frac{24}{9-91}$	9-26(6)	6-10(2)	—	—
2	40	$\frac{78}{39-100}$	$\frac{46}{12-100}$	12-15(3)	3-6(2)	—	—
3	6	$\frac{53}{26-65}$	$\frac{44}{26-100}$	21(1)	40(1)	5-6(2)	—
4	20	$\frac{48}{6-76}$	$\frac{42}{15-100}$	43(1)	8-24(11)	—	23(1)
5	15	$\frac{60}{36-79}$	$\frac{30}{15-54}$	15-17(3)	6-27(7)	—	—

Примечание. К — каолинит, Гс — гидрослюда, Гс-М — гидрослюда-монтмориллонит, Хл-М — хлорит-монтмориллонит, Хл-хлорит, М-монтмориллонит. В числителе — среднее арифметическое, в знаменателе — разброс содержания.

пород, об отложении и коагуляции масс коллоидного кремнезема. Метасоматическое окварцевание происходило с сохранением слоистой или обломочной текстуры пород. Зона окварцевания окружена кварц-каолинитом большой мощности.

Схема зональности (см. рис. 46) выглядит следующим образом (снизу вверх): кварц-карбонат-хлоритовое замещение в гранитоидах и вулканитах (пропилитизация, по В. Л. Русинову [1971]), зона аргиллизации кварц-гидрослюдистого состава (гранитоиды и нижнебайкальские конгломераты), кварц-каолинитовая зона с подзоной смешанослойных фаз и зона метасоматических гидротермальных кварцитов с подзоной кварц-каолинитовых пород.

Подобная схема реализуется только в Центральном блоке рудного поля, где гидротермальный процесс охватил всю толщу грабена вплоть до палеоповерхности.

Детальные исследования автором морфологии зон гидротермальных изменений в пределах рудного поля позволили установить существование пологонаклонной зоны гидротермальных изменений пород и распределения карбонатных и кварцевых жил, в которой кварцевые метасоматиты Центрального блока, очевидно, соответствуют области разгрузки древних гидротерм. В пределах Западного и Центрального блоков околожильные аргиллизированные породы выходят на современную поверхность. Исключение составляют два участка в средней части Центрального блока, где поверхность аргиллизированных пород опускается. Близ границы с Восточным блоком происходит сближение изогипс и уменьшение величины абсолютных отметок поверхности аргиллизации, что связано с ее резким общим погружением к северо-востоку под углом 25—30°. В то же время в прибортовых участках она сохраняет глубину, приобретая чашеобразную форму. Анализ положения изогипс поверхности позволяет констатировать резкое несогласие границ аргиллизации с границами свит и, наоборот, тесную связь с величиной погруженности отдельных блоков. Такое же погружение испытывает и верхняя граница распространения карбонатных жил, прожилков и зон окolorудной карбонатизации, пересекающая границы свит и толщу новотроицкой серии.

Аналоги описанного явления — существующие наклонно восходящие потоки (см. рис. 30, 33) современных гидротерм и морфология зон изме-

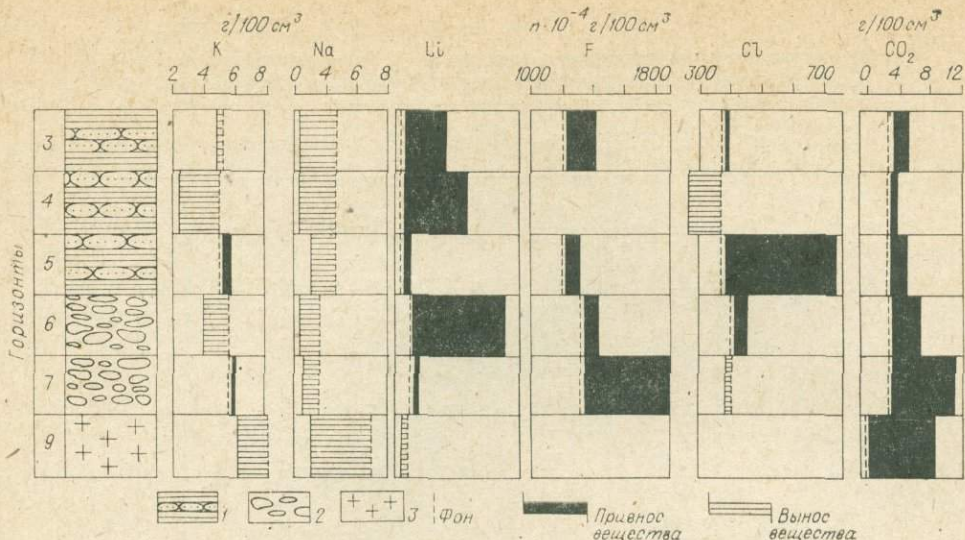


Рис. 47. Распределение Na, K, Li, F, Cl и CO₂ в гидротермально измененных околорудных породах с глубиной (данные автора).

1 — песчаники, алевролиты; 2 — конгломераты; 3 — гранитоиды.

ненных пород геотермальных месторождений Сьерро-Прието, Паужетка и Эль-Татио.

На всех уровнях глубин из аргиллизированных пород выносятся натрий, калий (за исключением 5-го и 7-го горизонтов) и привносятся литий и цезий (рис. 47). Смена состава исходных пород в разрезе от пород с низким содержанием калия и натрия (2,1% K и 1,3% Na) к породам с их повышенным содержанием — конгломератам гранитоидов (4% K и 2,5% Na) — сопровождается изменением содержания калия и в минералогическом новообразовании околорудных метасоматитов.

Охотско-Чукотский вулканогенный пояс Северо-Востока СССР характеризуется многочисленными рудопроявлениями малоглубинной золоторудной формации, в которых зональность гидротермально измененных пород имеет много общих черт [59, 168, 178, 210]. Все схемы зональности имеют трехчленное строение (снизу вверх): среднетемпературные пропилиты, кварц-гидрослюдистые породы ± калиевый полевой шпат, аргиллизиты и кварциты ± алуниновые породы. Л. Пляшкевич [185], например, выделяет такую последовательность (от глубинных зон к поверхностным): хлорит-эпидотовая (среднетемпературная пропилитизация) → карбонатно-хлоритовая (низкотемпературная) → кварц-гидрослюдистая → адуляр-кварцевая → каолинит-кварцевая → монокварцевая → каолинитовая → алуни-диксит-кварцевая → алунитовая. Р. А. Еремин, В. И. Найбородин и А. А. Сидоров [65], анализируя зональность Au — Ag рудопроявлений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, указывают на генетическое единство фации пропилитов и близповерхностных метасоматитов. Приводится следующая схема зональности гидротермально измененных пород (глубина формирования): среднетемпературные пропилиты (1500 м) → низкотемпературные пропилиты + слюдяные и глинистые фации гидротермальных кварцитов (300—500 м) → гидротермальные аргиллизиты (50—200 м) с алунином, каолинитом и дикситом. Характерно сочетание площадных и околотрецинных гидротермальных изменений пород. В данном случае процессу пропилитизации сопутствуют различные типы околорудных изменений: адуляризация, кварц-гидрослюдистое замещение, отложение каолинита, алунита и кварца и т. д. Закономерная последовательность этих образований, минеральных ассоциаций как продуктов минералообразующей деятельности эволюционирующего гидротермального раствора петрологически и физико-химически проанализирована в работе В. Л. Русина [196].

Типичным примером служит месторождение Утесное (гора Алунитовая), где, по данным Р. А. Еремина, В. И. Найбородина, А. А. Сидорова и В. Л. Русинова [196], в пропилитизированных андезитах и риолитах развита следующая зональность (зоны снизу вверх): кварц-гидрослюдистая → кварц-каолинитовая → кварц-алунитовая → монокварцевая. Интенсивно переработаны породы в околожильном пространстве, где адюляр замещен гидрослюдой $1M + 2M_1$.

Г. М. Гундобиным [59] на одном из месторождений Прихотского района Охотско-Чукотского пояса описана околорудная зональность, проявленная в регионально-пропилитизированных породах среднего и кислого состава. Развита три подзоны околожильных метасоматитов (снизу вверх): кварц-мусковитовая (серицитовая), кварц-калишпатовая и кварц-гидрослюдистая. В верхней части жильной зоны получили площадное развитие кварц-каолинит-алунитовые породы и монокварциты с самородной серой. Химические изменения пород в связи с подобными типами метасоматитов выражены в привносе калия, отчасти кремния, летучих компонентов и выносе алюминия, железа, магния, кальция и натрия.

Подобная зональность проявляется непосредственно и в околорудном пространстве, как это видно на примере эпитермального месторождения Голдфилд (Невада, США) [309]. Здесь в третичных дацитах, подвергнутых площадной пропилитизации, развиты интенсивные (мощностью 50—60 м) околожильные гидротермальные изменения пород, представленные внешней зоной аргиллизации и внутренней кварц-алунитового состава. Пропилиты характеризуются ассоциацией мусковит + 14 \AA — хлорит-вермикулит + кальцит + антигорит. Развивающиеся по пропилитам аргиллизиты состоят из двух постепенно переходящих подзон: внешней — монтмориллонитовой и внутренней — каолинит-гидрослюдистой. Непосредственно к залобанду жильных тел примыкает зона алунит-кварцевого состава: алунит + кварц + гематит + ярозит + галлуазит ± (гипс + сульфиды).

Рудный район Бая Маре известен как крупная провинция эпитермальных золотосеребряных месторождений. Гидротермальная деятельность проявилась здесь в течение сарматского — паннонского времени, когда и сформировались наиболее известные золотосеребряные месторождения района: Борзаш, София, Аурум, Валя Розы, Ракша [297, 331, 388, 389]. Во многих случаях здесь проявилась четко выраженная зональность гидротермально измененных пород с сочетанием площадных (пропилиты) и околотрепичных изменений пироксеновых и кварцевых андезитов.

Устанавливается следующая стабильная последовательность образования метасоматических зон (с флангов к центру рудной зоны или снизу вверх): пропилитизация (хлорит + кальцит + эпидот + серицит (муско-

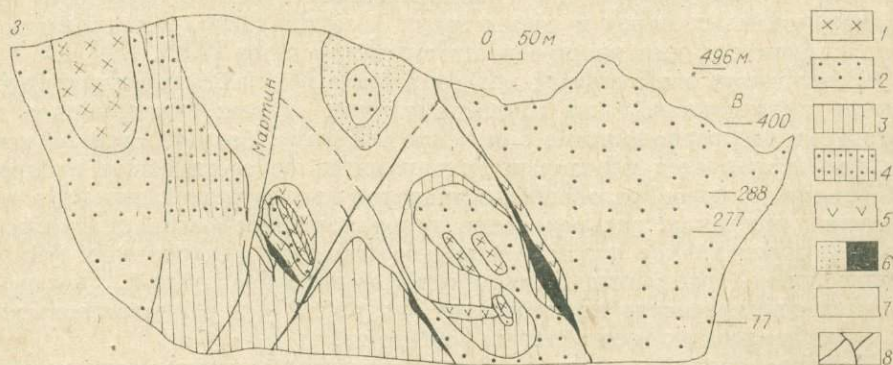


Рис. 48. Зональность гидротермально измененных пироксеновых и кварцевых андезитов месторождения Валя Розы (Румыния) [389].

1 — неизмененные андезиты; 2 — пропилиты со слюдами; 3 — пропилиты с адюляром; 4 — то же без слюд; 5 — хлоритизированные андезиты; 6 — калишпат-серицитовые породы; 7 — калишпатизация; 8 — рудные жилы.

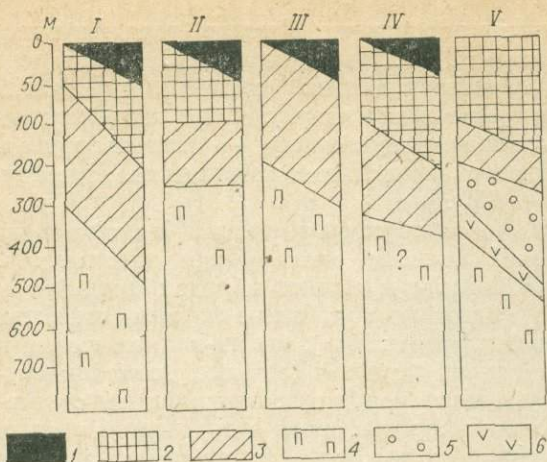


Рис. 49. Сопоставление схем зональности гидротермально измененных пород месторождений малоглубинной золоторудной формации.

I — обобщенная схема для месторождений Северо-Востока СССР [185]; II — месторождение Утесное, гора Алуניתовая [197]; III — месторождение Прихотского района [52]; IV — малоглубинное месторождение, Восточное Забайкалье (данные автора); V — рудный район Бая Марэ, Румыния [389]. 1 — кварц-алунитовые породы; 2 — аргиллизиты кварц-каолинитовые; 3 — кварц-гидрослюдистые породы; 4 — пропилиты; 5 — кварц-калишпатовые породы; 6 — хлоритизированные породы.

витовые слюды) → хлоритизация (хлорит + кальцит + серицит) → калишпатизация (КПШ + кварц + серицит + карбонат + хлорит) → кварц-мусковитовое замещение (мусковит + кварц + хлорит + карбонаты) → аргиллизиты (глинистые минералы + гидромусковит) → карбонатизация (кальцит + сидерит + мусковит + хлорит) [297, 331, 389, 388]. Выявляются площадные изменения пропилитов, когда калишпатом замещается андезин или альбит пропилитов, околожильные зоны калишпат-кварцевых метасоматитов. Подобная зональность показана на примере разреза золотосеребряного месторождения Валя Роза, где околорудная кварц-калишпатовая зона охватывает более 400 м по вертикали (рис. 48) [389]. Верхние горизонты месторождений Зазар-София, Ракша, Ильба, Нистру отличаются проявлением мусковитизации и аргиллизации вдоль зон нарушений и кварцево-рудных жил. Светлые слюды мусковитового типа замещают калиевый полевой шпат и сами подвергаются глинистым замещениям. В процессе формирования метасоматической зональности в околорудном ореоле от зоны пропилитов до кварц-калишпатовой оторочки происходит привнос калия, углекислоты и серы, а натрий, кальций, магний, кремний, марганец выносятся за пределы зон [388].

Анализ имеющихся данных позволяет провести сопоставление схем зональности гидротермально измененных пород рудных полей золотосеребряных месторождений малоглубинной формации (рис. 49). Пользуясь оценками глубин отдельных зон, мы привели их к одной шкале отметок. Видно, что во всех случаях имеется закономерная последовательность смены зон относительно современной поверхности земли и для зональности в объеме рудного поля или большого его блока (см. рис. 49). Аналогичная зональность обнаруживается и в околожильных сечениях: переход от пропилитизированных пород к асимметричной зональности, заканчивающейся аргиллизитами или кварц-алунитовыми породами [196].

Имеется ряд особенностей метасоматической зональности рассматриваемых месторождений или гидротермальных систем: закономерное последовательное расположение зон в пространстве, большинство из которых характеризуется нерезкими границами и «статистическим набором» [196] основных новообразованных минералов с количеством, варьирующим в широких пределах, распределение минералов-новообразований в пространстве, определяемое различной растворимостью минеральных фаз исходных пород, взаимоотношения минералов-новообразований, указывающие на неоднократность их отложения (см. рис. 35), неравновесность многих из наблюдаемых минеральных сообществ.

В метасоматических породах в значительных количествах присутствуют реликтовые минералы исходных пород, далекие от равновесия с гидротермальным раствором. Иными словами, для рассматриваемых условий метасоматоза характерно *частичное* равновесие, физико-химические модели которого рассмотрены нами ниже.

Сравнение зональности гидротермальных систем и малоглубинной формации

Современные гидротермальные системы	Малоглубинная формация золоторудных месторождений
<i>Земная поверхность</i>	
Каолинит-алунитовая Кл + Ал + Кр + Оп + Гп + С	Кварц-алунитовая (монокварциты) Кв + Ал + С + Кл
Монтмориллонитовая Монт + См + Кр + Кл + Пир	Кварц-каолинитовая (каолинит-гидрослюдистая) Кв + Кл + Гс + См
Пирофиллитовая Пф + Кл + Кр + Пир + Анг + См	Кварц-гидрослюдистая (кварц-мусковитовая) Кв + Гс + Мус
Монтмориллонит-цеолитовая Монт + См + Кр + Цеол + Гс	
Цеолит-полевошпатовая Цеол + Кпш + Аб + Кр + Гс	Кварц-полевошпатовая Кв + Кпш + Хл + Гс
Проилиты Хл + Эп + Пр + Гл + См + Кв + + Кл	Проилиты Кв + Хл + Аб + Гс + Эп + Кр

Примечание. Кл — каолинит, Ал — алунит, Кр — кристобалит, Кв — кварц, Оп — опал, Гп — гипс, С — сера, Монт — монтмориллонит, См — смешанослойные, Пир — пирит, Пф — пирофиллит, Анг — ангидрит, Эп — эпидот, Пр — пренит, Гл — гейландит, Кпш — калишпат, Гс — гидрослюда, Аб — альбит, Цеол — цеолит, Хл — хлорит.

Сравнение обобщенных схем зональности месторождений малоглубинной формации и современных гидротермальных систем (табл. 42) показывает их совпадение в главном. Аналогичны минеральные ассоциации верхних зон кварц-алунитового или монокварцевого типа, полевошпатсодержащих зон и проилитизированных пород. Зоны среднего уровня среза имеют различия, состоящие в большей роли цеолитовых ассоциаций в современных процессах, а каолинит-гидрослюдистых — в месторождениях малоглубинной формации, в более древних гидротермальных системах. Одна из причин подобных различий — активное протекание регрессивной стадии процесса гидротермальных изменений, проявившихся в разрастании субповерхностных зон каолинитсодержащих ассоциаций при общем охлаждении гидротермальной системы.

В процессе активного обмена веществом в системе «гидротермы — горные породы» происходит вынос в основном щелочных и щелочно-земельных

Таблица 43

Поведение химических элементов в процессах гидротермальных изменений пород

Объект	Привнос	Вынос	Перераспределение	Литературный источник
Прихотский район	K, Ti, Rb, S	Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Si	Li, Mn, Al	[59]
Нистру, Суиор (Румыния)	K, S, Ba, CO ₂	Na, Ca, Mg, Mn, Si, Li, Cu, V, Co, Cr	Fe, Sr, Si	[388]
Малоглубинное месторождение (Восточное Забайкалье)	Si, S, Cl, F, Li, Rb, Cs, CO ₂	Na, K, Ca, Mn	Mg, Fe, Si, Al	Данные автора
Паужетская гидротермальная система	K, Ti, Si, Al, Fe, Ca, S, CO ₂	Na	Si, Al	»

металлов: натрия (калия), кальция, магния, марганца, железа, элементов группы железа — кобальта, хрома, ванадия. Привнос характерен для калия, серы, углекислоты, редких щелочных металлов. Перераспределение элементов в пределах метасоматических зон наблюдается для кремния, алюминия, железа, магния, марганца (табл. 43).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРЕОЛООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Формирование своеобразных полиэлементных ореолов рассеяния, характерных для рудных месторождений, наблюдается и в толщах гидротермально измененных пород современных гидротермальных систем [79, 162, 293]. При этом в ходе концентрирования рудообразующих металлов возникает устойчивая геохимическая ассоциация As, Sb, Au, \pm Cu, Zn. В субповерхностной рудной зоне мощностью до 5 м Узонского геотермального поля, содержащей сульфиды мышьяка, железа и сурьмы, образуются полиэлементные ореолы As, Sb, Cu, Hg, Au высокой контрастности. Менее контрастные ореолы Ag, Zn, As, Cu обнаружены в разрезе зоны рассеянной сульфидной минерализации на субповерхностных термопроявлениях Паужетской гидротермальной системы (см. табл. 35) [162]. Гидротермальные изменения пород на месторождении Бродлендс сопровождаются ореолами рассеяния Au, As, Sb, Tl, связанными с сульфидной минерализацией [293]. Контрастность ореолов рассеяния возрастает в направлении земной поверхности с увеличением температурного градиента. Во всех рассматриваемых случаях главными формами рудных элементов являются сульфиды (ширит и марказит) и собственные минеральные фазы (реальгар, аурипигмент, скородит, антимонит, борнит, халькопирит, сфалерит, галенит, самородная ртуть, золото и серебро) [79, 150, 293, данные автора]. Существенную роль в концентрировании цинка, меди, марганца и других элементов играют поровые растворы: Mn — до 79, Zn — до 380, Cu — до 33,5 (Паужетка), As — 1—6,5, Sb — до 0,04 мг/л (Узон) [78, 167].

Перечисленные случаи образования ореолов рассеяния рудных металлов связаны с современными гидротермальными процессами, находящимися в прогрессивной стадии развития и не претерпевшими метаморфизующих образующееся вещество преобразований.

Золоторудные месторождения малоглубинной формации характеризуются аналогичной ассоциацией ореолообразующих рудных металлов As, Sb, Ag, Au, Hg, Cu [59]. Контрастность этих элементов в ореолах месторождений в ряде случаев в десятки и сотни раз превышает аналогичные величины для современных гидротермальных систем (табл. 44). Различна также и величина Ag/Au отношения: от 0,2 до 55 в объектах формации и от 0,5 до 770 в измененных породах гидротермальных систем (табл. 45).

Количественные различия в геохимических характеристиках связа-

Таблица 44

Контрастность ореолообразующих элементов в метасоматитах

Элемент	Гидротермальная система			Малоглубинная формация	
	Паужетка	Бродлендс [293]	Узон [79, 147]	Восточное Забайкалье	Прихотский район [59]
Au	0,4—5,6(62)	2—6	1—12	1,0—3000	4—300
Ag	0,7—1,7	1,5—5	—	3—5000	3—600
As	0,3—1,4	1—20	5—700	10—600	1,5—3
Sb	1—4	30—170	10—500	20—1000	—
Co	—	0,3—1	—	До 6	—
Cu	1,03—5,1	—	—	3—20	—
Zn	0,6—20	—	—	5—25	—
Hg	—	—	1—1000	—	—

Величина атомных отношений Ag/Au в гидротермально измененных породах

Объект	Ag/Au	Литературный источник	Объект	Ag/Au	Литературный источник
<i>Гидротермальные системы</i>			<i>Месторождения малоглубинной формации</i>		
Долина гейзеров	140—2600	[147]	Центральная Камчатка	0,6—5,7	Данные автора
Бродлендс	42—265	[293]	Акупан	9—160	[381]
Горьчий пляж	108—1700	[147]	Прихотский район	1,8—180	[59]
Паужетка	14—440	Данные автора	Восточное Забайкалье	1—29	Данные автора
Узон	0,7—83	[147]			

ны с тем, что рассматриваемые нами гидротермальные системы представляют начальный уровень концентрирования рудных металлов, незавершенный процесс образования гидротермального месторождения.

ТЕРМОБАРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Вариации PT -условий (рис. 50) сравниваются нами для многочисленной группы современных гидротермальных систем и месторождений малоглубинной формации [5—7, 51—53, 108, 385]. Анализ имеющихся данных минералотермометрических исследований месторождений малоглубинной формации показывает, что большинство их формировалось в диапазоне 400—500°C. По измерениям температур гомогенизации включений у 36 золоторудных месторождений Северо-Востока СССР, Казахстана, Закарпатья, Кавказа и Восточного Забайкалья интервал отложения продуктивных стадий равен 300—100°C. Многие современные гидротермальные системы имеют аналогичный диапазон температур. Зависимости температур и давлений также подобны (см. рис. 50). Большинство температурных точек месторождений формации соответствуют давлениям, близкие к линии насыщения чистой H_2O . Включения с концентрацией солей около 2 экв. % NaCl имеют здесь отклонения на 50—90 бар от кривой насыщенного пара. Совершенно идентична закономерность для низкоконцентрированных современных гидротерм (см. рис. 50). Таким образом, объединенное PT -поле обеих сравниваемых групп объектов занимает узкую полосу ниже кривой насыщенного пара среди обширного поля точек на PT -диаграмме для всего класса гидротермальных рудных месторождений.

КАЧЕСТВЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНАЛОГИИ СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ГАЗОВ

В настоящее время существует ограниченное количество исследований химического и газового состава индивидуальных газовой-жидких включений в

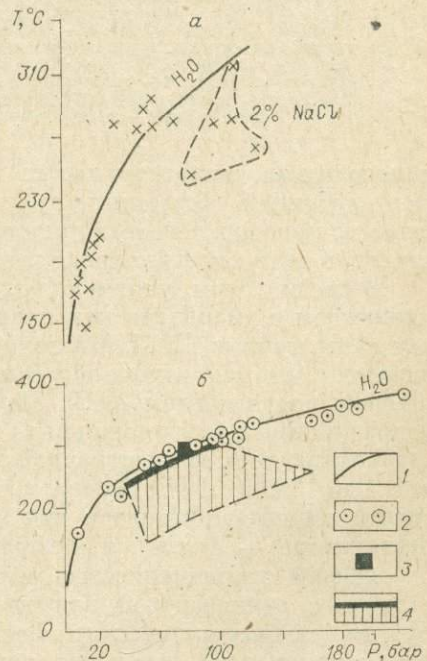


Рис. 50. PT -зависимость для современных гидротермальных систем (а), малоглубинных месторождений и флюорита (б).

1 — линия насыщенного пара; 2 — месторождения Северо-Востока СССР [53]; 3 — Акупан-Антамок, о. Лусон [381]; 4 — малоглубинные флюоритовые месторождения, Восточное Забайкалье [108].

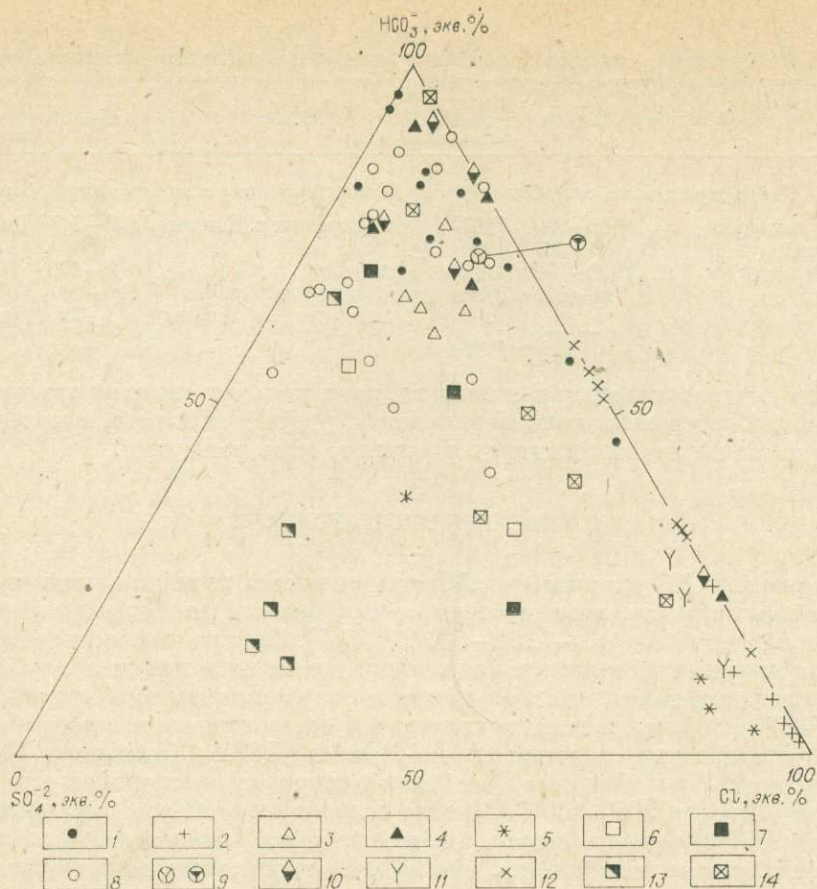


Рис. 51. Диаграмма химического состава газожидких включений в 216 образцах кварца золоторудных месторождений малоглубинной формации, хрусталеносных жил и оловорудных месторождений.

1 — малоглубинное оруденение Северо-Востока СССР, золотополиметаллический (240—375°C) и аргентитовый тип [53]; 2 — хрусталеносные жилы, Урал [8, 126]; 3 — золоторудное месторождение Токур [49]; 4 — оловорудное месторождение Лифудзин [49]; 5 — кварц-полиметаллические жилы, Донбасс [108]; 6 — Агинское малоглубинное месторождение, Камчатка [5]; 7 — золоторудные месторождения Нижнего Приамурья [52]; 8 — Каульды, малоглубинное месторождение; 9 — малосульфидная золоторудная формация (среднее из 31 пробы) и убогосульфидная формация Дальнего Востока (12 проб) [140]; 10 — оловорудное месторождение Дубровское [48]; 11 — хрусталеносные жилы (среднее из 20, 38 и 7 образцов) [9]; 12 — хрусталеносные жилы (33 образца) [9]; 13 — малоглубинные золотосеребряные месторождения [5]; 14 — малоглубинные месторождения Северо-Востока СССР [51].

минералах из гидротермальных месторождений в целом, для объектов малоглубинной формации они не выполнены вообще. Это обстоятельство приводит к необходимости использования результатов химических анализов вытяжек из кварцев различных стадий рудного процесса.

В связи с этим, учитывая большие погрешности данного способа в методическом и аналитическом плане, все дальнейшие аналогии проводятся как качественные [253]. Многочисленные химические анализы включений показали, что малоглубинная формация характеризуется наиболее низким солевым эквивалентом NaCl. По данным Т. Нэша [360], представители малоглубинных (эпитермальных) золоторудных месторождений США (Невада) отличаются концентрацией солей во включениях в пересчете на NaCl от 0,4 до 12,2 вес. % с температурой гомогенизации от 200 до 330°C. Аналогичные данные приводятся для месторождений района Багио (о. Лусон, Филиппины) — Акупан и Антамок — 0,25—7,6 вес. % [381].

Общей закономерностью изменения химизма гидротермальных растворов с температурой для месторождений различных типов (золоторудные, полиметаллические, флюоритовые и т. д.) является переход от хлоридно-щелочно-металльных гидротерм (600—400°C) к гидрокарбонат-

но-щелочно-металльным (400—250°C) и далее к гидрокарбонатно-щелочно-земельным фторидным (250—100°C), обогащенным кремнекислотой [49, 108]. В этой последовательности нет исключения и для месторождений малоглубинной формации, образование которых происходило за счет углекислых гидротерм существенно бикарбонатного или бикарбонатно-хлоридного кальций-магниевого и щелочно-металльного состава [5, 53, 108 и др.] (рис. 51).

Сравнение тройных диаграмм анионного состава современных гидротермальных растворов и газовой-жидких включений в кварцах из месторождений формации приводит к следующим выводам.

Для месторождений малоглубинной формации характерны низкоконцентрированные гидрокарбонатные или гидрокарбонатно-хлоридные Mg — Ca — Na растворы. В то же время основой химического состава современных высокотемпературных гидротерм являются хлориды щелочных металлов.

Существенное различие составов — практическое отсутствие растворов сульфатного класса в месторождениях формации (вообще среди гидротермальных месторождений) и, наоборот, широкое развитие современных гидротерм этого состава в пределах основных дуг.

Не обнаружено составов гидротерм, подобных океанической воде, за исключением высококонцентрированных включений в кварцах хрусталеносных месторождений (см. рис. 51).

Газовый состав сравниваемых объектов идентичен: 60—95 об. % CO₂, остальное — N₂, H₂, NH₃, H₂S. Определения изотопного состава Ar показали, что количество его воздушной составляющей колеблется от 37 до 100% для газовой-жидких включений ряда золотосеребряных месторождений. Это одно из свидетельств активной роли метеорных вод в формировании малоглубинных золотосеребряных месторождений.

Выводы

1. Специфические близповерхностные (малоглубинные) геолого-физические условия возникновения и развития объединяют многие черты вещественного состава современных гидротермальных систем и золотосеребряных месторождений малоглубинной формации. Обобщение данных о их геологическом возрасте (рис. 52) позволяет высказать предположение о том, что современные гидротермальные системы существенно водного типа в пределах долгоживущих вулканических центров (зона Таупо, Камчатка и др.) являются пространственно-временными или историческими аналогами малоглубинных (эпитермальных) гидротермальных месторождений. Миоцен-плиоценовый цикл гидротермально-вулканической активности (на примере западной окраины США) представлен несколькими десятками крупнейших малоглубинных месторождений. В конце плейстоцена здесь возникает ряд гидротермальных систем типа Стимбот-Спрингс, сохранивших гидротермальную активность до настоящего времени. В течение плейстоцена гидротермальная активность усиливается в различных геодинамических обстановках, но типичных малоглубинных месторождений не образуется (пока не установлено современными методами датирования). Гидротермальные си-

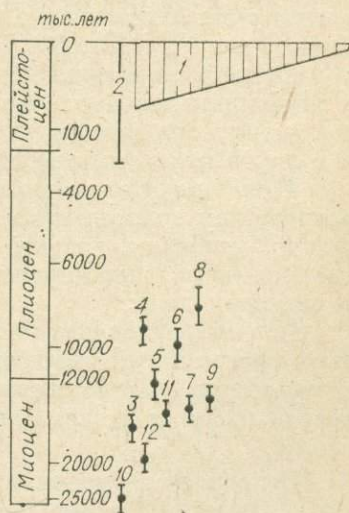


Рис. 52. Соотношение возраста современных гидротермальных систем и месторождений малоглубинной золоторудной формации США (Невада) [160]. 1 — современные гидротермальные системы; 2 — Стимбот-Спрингс; 3 — Тенмайл, Роуайд, Манхеттен; 4 — Булфот; 5 — Комсток; 6 — Таллануза; 7 — Батхорн; 8 — Гилберт; 9 — Аделаида, Сеуен-Трафе, Джарбидж; 10 — Рауд Маунтин; 11 — Трейд-Доллар; 12 — Голдфилд.

стемы, функционирующие с середины плейстоцена, находятся в прогрессивной стадии развития и в прямом смысле наследуют особенности вещественного состава формации малоглубинных месторождений.

2. Ряд различий вещественного состава существует в силу того, что в случае малоглубинных месторождений мы имеем дело с завершенным процессом массопереноса (хотя известно присутствие современных гидротерм — Тавау, Акупан, Ангамок и Сульфур-Банк (Калифорния)), а в случае современных гидротермальных систем — с его активной стадией.

Подобным существенным различием является химизм гидротерм. Если условно исключить методические и химико-аналитические погрешности при изучении составов включений, то возможные причины различных соотношений Cl и HCO_3^- таковы: а — отбор образцов жильных минералов выше уровня вскипания гидротерм (палеоуровня), когда возникает естественное обогащение низкоконцентрированных конденсатов углекислотой и обеднение хлоридами щелочей; б — регрессивный характер гидротермального процесса при остывании всей системы с образованием массы мелких поздних включений, обогащенных углекислотой за счет низкотемпературных как собственных, так и метеорных вод. (Нами описаны подобные случаи для современных систем.)

Глава IV

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ИСХОДНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Физико-химическое моделирование гидротермальных процессов с учетом взаимодействия растворов с вмещающими породами чаще всего представляет собой многоплановое исследование, включающее решение следующих вопросов: постановку геохимической задачи и отбор базовой геохимической информации, выбор и подготовку исходной взаимосогласованной термодинамической информации, выбор методики физико-химического моделирования.

Постановка и реализация столь сложных в компонентном и фазовом содержании моделей стали в настоящее время возможны благодаря методу минимизации свободной энергии системы, впервые разработанному и внедренному в геохимическую практику в виде программного комплекса «Селектор» на ЭВМ [81, 82, 85].

Составы современных гидротерм на поверхности не идентичны таковым в глубинных условиях повышенных температур и давлений в результате дегазации, охлаждения и взаимодействия с углекислотой, кислородом и с другими газами атмосферы и вмещающими породами.

В связи с этим важно получить адекватную информацию об истинном равновесном компонентном составе гидротермальных растворов в глубинных P - T -условиях, а также о механизмах и путях геохимической эволюции системы «вода (гидротермальный раствор) — порода» в неоднородном температурном поле.

Использование такого мощного средства моделирования, каким является программный комплекс «Селектор», оправдывает полный переход от практики анализа систем с ограниченным числом независимых компонентов и фаз к исследованию многокомпонентных полифазных мульти-систем.

Исходная термодинамическая информация, включающая $\Delta G_{f,298}^\circ$, $\Delta H_{f,298}^\circ$, $S_{f,298}^\circ$ и V см³/моль минералов, ионов, комплексов и газов, за-

Минеральные фазы модельных систем

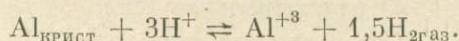
Минерал	Литературный источник	Минерал	Литературный источник
Алуит	[81]	Магнетит	[313]
Альбит	[84]	Микроклин	[314]
Амезит	[91]	*Монтмориллонит — К	
Анальцим	[84]	*Монтмориллонит — Mg	
Ангидрит	[313]	*Монтмориллонит — Са	
Вайрактит	[84]	Мусковит	[84]
Гейландит	»	*Пеннин	
Гематит	»	Пирит	[81]
Дафнит	[91]	Пирофиллит	[84]
Диаспор	[84]	Пренит	»
*Иллит К—Mg		*Селадонит — Mg	
*Иллит К—Fe		*Селадонит — Al	
Кальцит	[81]	*Селадонит — Fe	
Каолинит	[84]	*Селадонит — Fe—Al	
α -квистобалит	[385]	Сидерит	[81]
Ломонтит	[84]	Эпидот	[314]
Магнезит	[81]	Флюорит	[81]

Примечание. Звездочкой отмечен расчет для G_T [91].

имствована в основном из справочной литературы [81, 84, 265, 313, 314, 365, 374]; константы отдельных веществ — из индивидуальных литературных источников (табл. 46).

Расчет функций G_T главных компонентов водных растворов и газов в интервале 25—300°C проводился в соответствии с опубликованными данными [81, 313]. Пояснения к отдельным ионам и комплексам в водных растворах помещены в порядке расположения последних в исходной матрице. (1—8) Fe^{2+} , Fe^{3+} , $FeCl^+$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3^+$, $FeHS^+$, $Fe(OH)_2^+$ функции G_T заимствованы из работ Н. В. Вилора и Л. А. Казьмина [114] и согласованы с данными справочника [81]. (9—11) H_4SiO_4 , $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$ функции G_T взяты из справочника [81] и согласованы с данными Г. Хельгесона [313] и Б. Н. Рыженко [202]. (12—15) Al^{+3} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^+$, $Al(OH)_3^0$.

Оценки G_T для Al^{+3} -иона [365] получены для реакции



$$\Delta S_{\text{реак}} = -33,5795 \text{ кал/}(\text{град} \cdot \text{моль}), \Delta G_{\text{реак}} = -129776 + 75,838 \cdot T - 4,84 \cdot T \cdot \ln T - 0,016675 \cdot T^{-2} - 9000 \cdot T^{-1}, \Delta G_p = 4,84 + 33,35 \cdot 10^{-3} \times T + 0,18 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

В соответствии с данными справочника [81], для $G_T H^+$ и $H_{2\text{газ}}$ найдены значения $\Delta G_T \text{ реак}$: (100°C) — 114 495, (200°C) — 111 734 и (300°C) — 107 858 кал/моль.

Оценка $G_T Al(OH)^{+2}$ -иона [88] выполнена для реакции $Al^{+3} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$ $\Delta G_T \text{ реак}$: (25°C) + 6821; (100°C) + 5366; (200°C) + 2405; (300°C) + 1726 кал/моль, использованы и полученные выше значения $G_T Al^{+3}$ -иона. Величины G_T для $H_2O_{ж}$ и H^+ заимствованы из справочника [81].

Оценка $G_T Al(OH)_2^+$ произведена в соответствии с данными компонентов уравнения реакции $Al(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + H^+$ [81, 88, 374].

Оценка $G_T Al(OH)_3^0$ производилась аналогичным способом через значения $G_T H_2O$ и $Al_2O_3 \text{ крист}$ по согласованным данным для реакции $0,5Al_2O_3 \text{ крист} + 1,5H_2O = Al(OH)_3^0$; $pK = \frac{1857,1}{T} + 0,62126$ [88].

Оценка $G_T Al(OH)_4^-$ вычислена из данных ΔG_T реакции $Al(OH)_3^0 +$

+ H₂O = Al(OH)₄⁻ + H⁺ и ее компонентов в соответствии с данными G_TAl(OH)₄⁻, G_TH₂O и H⁺-иона по справочнику [81].

Таким образом, все оценки G_T водных комплексов алюминия, G_TH⁺-иона и G_TH₂O внутренне согласованы. (16—19) Ca⁺², CaCO₃, CaHCO₃⁺ и CaSO₄. Оценки функций G_TCa⁺² и HCO₃⁻ взяты из справочника [81] и использованы при расчете G_TCaHCO₃⁺ из реакции CaHCO₃⁺ = Ca⁺² + HCO₃⁻.

Величины ΔG_T этой реакции вычислены из pK_{реак} по данным С. Д. Малинина [121]:

$$(25^\circ\text{C}) + 1678; (100^\circ\text{C}) + 2560; (200^\circ\text{C}) + 5196 \text{ и } (300^\circ\text{C}) + 7900 \text{ кал/моль.}$$

G_T ионной пары CaCO₃ оценены через pK_{реак}: CaCO₃ = Ca⁺² + CO₃⁻²,

ΔG₂₉₈⁰_{реак} = + 4304 кал/моль [369] и ΔG_p⁰_{-25°} = + 237 кал из уравнения lg K_T [192] вычислены значения pK_T:

$$\lg K_T = \left\{ \frac{\Delta H_{298}^0}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T^\circ K} \right) + \lg K_{298} + \frac{\Delta G_p \left[\begin{smallmatrix} 25^\circ \\ T^\circ \end{smallmatrix} \right]}{R} \cdot \left[\frac{1}{2,303 \cdot R} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(\frac{298,15}{T^\circ K} - 1 \right) + \lg \frac{T^\circ K}{298,15} \right] \right\} - (0,76 \cdot A - 4,137 \cdot 10^{-3} \cdot T_0 + 0,563 \cdot 10^{-5} \times \\ \times T_0^2 + 1,745 \cdot B - 9,59 \cdot 10^{-3} \cdot T_1 + 1,318 \cdot 10^{-5} \cdot T_1^2);$$

здесь T₀ только для 1—1 электролитов, T₁ — для 2—2 электролитов. Значения G_Tреак: (100°C) + 9049; (200°C) + 9569; (300°C) + 4206 кал/моль.

В соответствии с этими значениями ΔG_Tреак, а также G_TCa⁺² и CO₃⁻² [81] получены оценки G_TCaCO₃.

Оценка G_T ионной пары CaSO₄ осуществлена по данным С. Д. Малинина [121] и Дж. Ларсона [333] для pK_{реак} CaSO₄ = Ca⁺² + SO₄⁻². В расчетах G_TCaSO₄ использованы функции G_T для Ca⁺² и SO₄⁻² по справочнику [81]. (20—23) Mg⁺², MgCO₃, MgHCO₃⁺, MgSO₄. Функция G_T ионной пары MgCO₃ [369] найдена для реакции MgCO₃ ⇌ Mg⁺² + CO₃⁻² и G_T ионов Mg⁺² и CO₃⁻² по справочнику [81].

G_T иона MgHCO₃⁺ найдена из данных pK_{реак}: MgHCO₃⁺ ⇌ Mg⁺² + HCO₃⁻ в диапазоне 25—90°C путем расчета по уравнению lg K_T, как в случае CaCO₃, и учета G_T ионов Mg⁺² и HCO₃⁻ по справочнику [81]. Получены значения ΔG_Tреак: (100°) + 2372; (200°) + 4119 и (300°) + 6117 кал/моль. G_T ионной пары MgSO₄ вычислена из данных С. Д. Малинина [121] для pK_{реак} MgSO₄ ⇌ Mg⁺² + SO₄⁻² и G_T ионов Mg⁺² и SO₄⁻² из справочника [81]. (24—25) K⁺, KCl⁰. Функции G_TK⁺ и KCl⁰ — по данным справочника [81]. (26—28) Na⁺, NaCl⁰, NaOH⁰. Функции G_TNa⁺ и NaCl⁰ — по данным справочника [81]. G_T ионной пары NaOH⁰ заимствованы из работы Л. А. Казьмина [72]. (29—36) H₂S, HS⁻, S⁻², HSO₄⁻, SO₄⁻², H₂SO₃, HSO₃⁻, SO₃⁻². Функции G_T всех ионов взяты из справочника [81]. (37—39) H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃⁻². Функции G_T — из справочника [81]. (42—43) F⁻, HF⁰. Расчет G_THF⁰ выполнен по данным П. Эллиса с использованием G_T F-иона [81] для реакции HF⁰ = H⁺ + F⁻, lg K₁ = -2,75 - (295/T°K) + lg K · 1,94. Для 250 и 300°C использованы данные Б. Н. Рыженко [202]. (44—48) O₂, H₂, OH⁻, H⁺, H₂O. Функции G_T заимствованы из справочника [81]. (49—55) газы CO₂, O₂, H₂, H₂S, CH₄, SO₂, H₂O. Функции G_T газов рассчитаны по исходным данным справочника [81].

Функции G_T минералов и газов рассчитаны с использованием $\Delta G_{f,298}^\circ$, $S_{f,газ}^\circ$, V° см³/моль и коэффициентов уравнения теплоемкости по различным литературным данным [265, 313, 314, 365, 374].

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕОБРАТИМОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РАСТВОР — ГОРНЫЕ ПОРОДЫ»

Постановка задачи

Минеральная зональность гидротермально измененных пород в недрах современных гидротермальных систем формируется в условиях активно протекающего конвективного теплопереноса при взаимодействии в большинстве случаев хлоридно-углекислых гидротерм с вулканитами.

Условия, в которых осуществляется процесс гидротермального минералообразования, отвечают неравновесному стационарному состоянию, причина которого — наличие в недрах гидротермальных систем градиентов интенсивных параметров: температуры и химических потенциалов компонентов. Возникающие при этом потоки теплоносителя или гидротермального флюида обуславливают пространственно-временные соотношения «вода — порода» в широких пределах. Объемные или весовые соотношения «вода — порода» определяются, прежде всего, динамикой и типом механизма теплопереноса, а также физико-механическими и массофизическими свойствами пород. В данном контексте понимаются соотношения реакционных или реагируемых масс в системе «вода — порода», их можно назвать «эффективными».

При достаточном сечении порового пространства и величине потока теплопереноса соотношение валового количества фильтрующегося водного раствора и породы может быть большим, особенно в начальный момент, когда все реакции осуществляются в тонком поверхностном слое зерен минералов. Затем оно уменьшается в пользу массы породы по мере углубления реакционного фронта.

Оценка минимальных «эффективных» величин соотношений масс «вода — порода» получена при исследовании вариаций изотопного состава кислорода и водорода современных и палеогидротермальных систем [159, 219]. Х. П. Тейлором показано, что эти соотношения колеблются от 0,1 до 7, однако средние значения не превышают 1 [219]. Аналогичные оценки содержатся в работе Дж. Р. О'Нила и М. Л. Зильбермана [160], рассматривающих соотношения стабильных изотопов в газовой-жидких включениях минералов золотосеребряных месторождений США. На основании изотопных данных [277] для гидротермальной системы Бродленде нами рассчитаны соотношения масс «вода — порода», равные 0,85—0,9.

Опубликованные автором в последнее время результаты моделирования теплопереноса в системе «капиллярно-пористые породы — гидротермальный раствор» [162] дают возможность на основании количественных оценок величин потоков теплопереноса поровых растворов вычислить один из пределов колебаний соотношений масс «вода — порода» (табл. 47). Вариации этих соотношений, а также динамика теплопереноса открывают возможности для реализации условий частичного равновесия при взаимодействии минералообразующих гидротермальных растворов с породами.

Таблица 47
Результаты расчетов соотношения масс
в системе «вода — порода»

Величины конвективных потоков, кг H ₂ O/(м ² ·ч)	Соотношения масс «вода — порода» для 1 м ³ при пористости 15%	
	Время, лет	
	416	10 000*
2 · 10 ⁻⁴	0,6	10,2
1 · 10 ⁻⁵	0,2	0,69
1 · 10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁵

Примечание. Звездочкой отмечены данные для гидротермальной системы Бродленде [277].

Физико-химическое моделирование природных систем, находящихся в состоянии частичного равновесия, было предпринято с помощью программного комплекса «Селектор» на примере зональности кор выветривания [90]: Сам принцип частичного равновесия был впервые сформулирован и получил физико-химическое описание в работах де Донде [273]. Химические системы в состоянии частичного равновесия рассмотрены в работах И. Пригожина и Р. Дефэя [368]. Приложение принципа частичного равновесия к геохимическим системам впервые было показано П. Бартоном и Х. К. Хельгесоном [255, 312].

Важнейшим условием реализации частичного равновесия в гетерогенных геохимических системах является существенное различие в скорости протекания химических реакций или процессов распределения вещества в растворе и в твердой фазе. При этом, полагая, что равновесное состояние в водном растворе устанавливается быстрее, чем в твердой фазе (осадке, породе), введем понятие степени протекания процесса — v (по аналогии с понятием степень полноты реакции [273] в химической термодинамике).

Физико-химическое содержание степени протекания процесса или реакции не отличается от ранее принятых [273, 368] и характеризует, изменение масс компонентов в соответствующей реакции во времени. Так, если в системе «вода — порода» есть необратимые реакции, то возрастание масс или числа молей компонентов j, c, i будет пропорционально их молекулярным весам и стехиометрическим коэффициентам в данных реакциях

$$m_j - m_j^{\circ} = k_j v,$$

$$m_i - m_i^{\circ} = k_i v,$$

$$m_c - m_c^{\circ} = k_c v,$$

где $m_{j...c}$ — число молей на 1000 г H_2O компонентов j, i, c , а значок $^{\circ}$ обозначает начальное состояние системы, k — стехиометрические коэффициенты и v — степень полноты протекания процесса или степень полноты реакции [273]. Дифференцируя эти уравнения с учетом постоянства начальных масс или мольных количеств компонентов, можно получить

$$dv = \frac{dm_j}{k_j} = \frac{dm_i}{k_i} = \frac{dm_c}{k_c}.$$

Эти соотношения позволяют количественно оценить распределение компонентов j, i, c в рассматриваемой системе на уровне любой стадии реакции или степени полноты протекания реакции, если известны численные значения стехиометрических коэффициентов. Таким образом, степень протекания реакции характеризует изменение массы компонента j, i, c в соответствующей реакции во времени.

И. К. Карповым [85] был предложен алгоритм для численного физико-химического моделирования геохимических систем. Не повторяя здесь общего принципа алгоритма, укажем, что для рассматриваемой нами конкретной геохимической модели взаимодействия в системе «гидротермальный раствор — порода» важны способы получения последовательно-временного изменения векторов « b ».

Первый способ состоит в том, что на каждом этапе степени протекания реакции v (или процесса в целом) с постоянным объемом V_i и массой m_i гидротермального раствора взаимодействуют прогрессивно меняющаяся масса m_s и объем V_s твердой фазы — породы или минерала. Второй способ подразумевает моделирование взаимодействия одновременно нескольких фаз с различной растворимостью, имеющих массы m_s', m_s'', m_s''' с тем же постоянным объемом раствора (или газовая фаза + раствор). При этом степень протекания изменяется от 0 до 1. На каждом шаге (r) степени протекания v вводится новое значение вектора « b » (отражающего величину

изменения m_s), изменяющегося на шаге $r + 1$ в зависимости от вариаций величины v [85].

Таким образом, в соответствии с теорией алгоритма на каждом шаге Δv решается задача выпуклого программирования, что характеризует условие локального равновесия для необратимого процесса в целом, но в то же время совокупность таких решений представляет пространственно-временную последовательность изменений, происходящих во всем объеме системы при изменении степени протекания v от 0 до 1. Принятые способы моделирования учитывают при этом отмеченную выше особенность природных гидротермальных систем, состоящую в существенных пространственно-временных вариациях соотношений масс «вода — порода».

В качестве первого приближения рассматривается простейший случай одноактного процесса взаимодействия, когда сквозь толщу пород от одной температурной ступени к другой просачивается с постоянной скоростью быстро обновляющийся гидротермальный раствор при изменении соотношения «вода—порода».

Устойчивые минеральные ассоциации, равновесный компонентный состав растворов и газовой фазы моделировались на ЭВМ методом минимизации изобарно-изотермического потенциала по программе «Селектор». В качестве исходных пород для моделирования были выбраны дацит и базальт (табл. 48) как типичная вмещающая среда современных гидротермальных систем Курило-Камчатской зоны, Новой Зеландии, Исландии, Японии. Водные растворы (табл. 49) в модельных системах представлены высоко- и низохлоридными гидротермами с переменным количеством CO_2 и H_2S , отвечающими реальному химическому составу природных метеорных и термальных вод геотермальных месторождений Паужетка и Бродлендс.

Таким образом, стало возможным составление системы независимых компонентов: Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Cl, F, S, C, H и O. Были введены и исследованы равновесные соотношения в ансамбле из 37 минералов и минеральных групп, представляющих основные типы минеральных ассоциаций в гидротермально измененных породах современных гидротермальных систем (см. табл. 46). В составе жидкой фазы системы присутствуют 54 иона и комплекса, перечисленные выше. Подробное изложение вычислительных процедур, составление и расчеты векторов для подобных систем приведены в более ранних работах [81, 85, 170]. Целью наших исследований являются построение и реализация физико-химической модели необратимого процесса минералообразования в ходе гидротермальных изменений пород в закрытых условиях и неоднородном температурном поле при взаимодействии раствора постоянного состава с породами и поступательном изменении степени протекания реакции v от 0 до 1 ($v = 10^{-5}$).

Процесс гидротермальных изменений рассматривался для двух случаев взаимодействий: с растворами существенно гидрокарбонатного состава и с растворами существенно хлоридного состава, обогащенными CO_2 и H_2S в пластовых условиях.

Т а б л и ц а 48

Химический состав используемых в моделях эффузивов, вес %

Окисел	Дацит 7116	Базальт 113/18	Окисел	Дацит 7116	Базальт 113/18
SiO_2	68,41	49,37	K_2O	1,29	0,90
Al_2O_3	14,56	20,23	H_2O	1,94	0,63
Fe_2O_3	2,02	9,88	CO_2	0,77	0,55
FeO	1,62	—	F	0,022	0,032
MgO	0,94	4,75	Cl	0,02	0,02
CaO	4,03	9,06	Объемный вес, г/см ³	2,43	2,44
Na_2O	3,28	3,07			

Химический состав используемых в моделях термальных вод, мг/л

Компонент	Хлоридно-натриевые гидротермы, Бродлендс, скв. BR-11 [345]	Гидрокарбонатно-кальциевые метеорные воды с добавлением CO ₂ и H ₂ S, Паужетка			
		КА-725			
		«Метео-1»	«Метео-2»	«Метео-3»	«Метео-4»
NH ₄ ⁺	1,35	0,1	0,1	0,1	0,1
Na ⁺	1020	6,4	6,4	6,4	6,4
K ⁺	218,5	0,14	0,14	0,14	0,14
Ca ⁺²	7,3	13,75	13,75	13,75	13,75
Mg ⁺²	0,92	1,1	1,1	1,1	1,1
Cl ⁻	1794	9,8	9,8	9,8	9,8
F ⁻	6,4	0	0	0	0
SO ₄ ⁻²	10,0	4,1	4,1	4,1	4,1
HCO ₃ ⁻	78,0	42,7	42,7	42,7	42,7
CO ₂	6116*	—	150	500	5000
H ₂ S	97	—	10	50	100
H ₄ SiO ₄	1273,3	44,5	44,5	44,5	44,5
pH	8,25	7,0	—	—	—
t°C	271	15	—	—	—

Примечание. Звездочкой отмечены данные пересчета из газосодержания с учетом энтальпии воды.

Гидротермальные изменения базальтов

Результаты численного моделирования на каждом шаге изменения степени протекания реакции показывают, что в условиях повышенных температур от 150 до 250°C и при общем давлении 100 бар процесс гидролитического разложения базальтов под воздействием гидрокарбонатных растворов с различным парциальным давлением CO₂ и H₂S приводит к формированию строгой последовательности минералообразования. В начальную стадию взаимодействия при $-\lg \xi = 4-5$ от 150 до 250°C* и изменения парциального давления CO₂ от 0,07 до 21 бары первыми новообразованными фазами являются Mg-хлорит, кальцит и пирит (рис. 53—55).

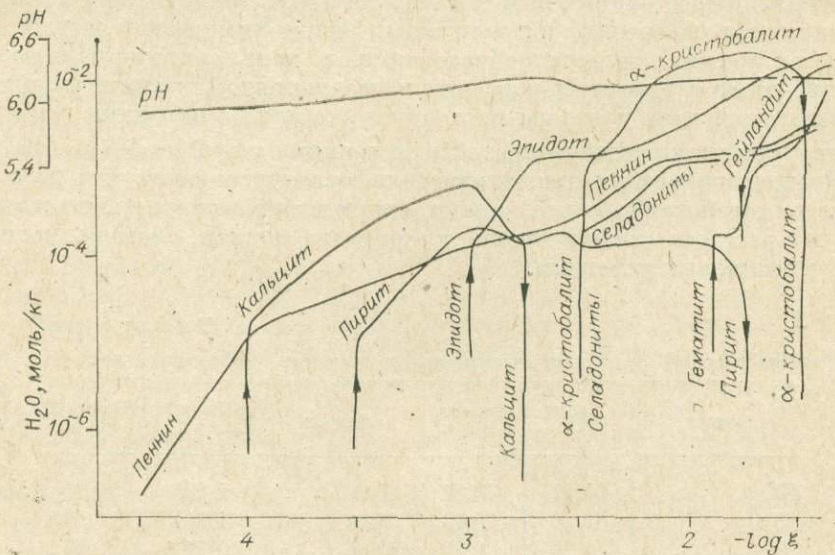


Рис. 53. Диаграмма изменения количества и последовательности образования минералов в процессе гидротермальных изменений базальтов и под воздействием углекислых минерализованных вод типа «Метео-3» при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P = 100$ бар.

* Вместо $v = 10^{-\xi}$ здесь и далее вводится ξ или $-\lg \xi$.

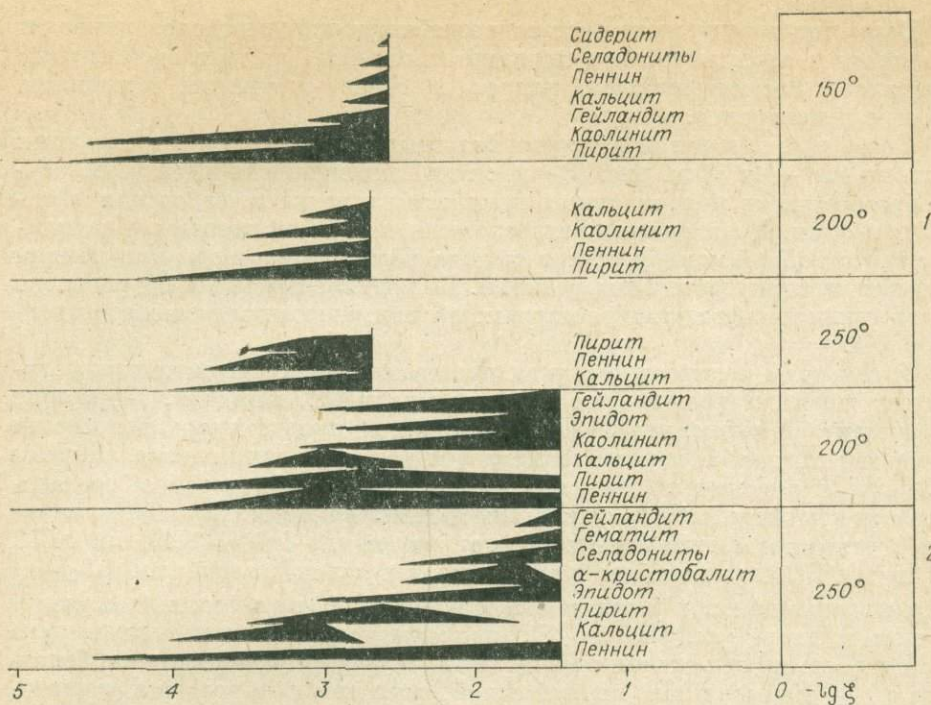


Рис. 54. Сопоставление последовательности отложения минералов при гидротермальном изменении базальтов в зависимости от температуры.

1 — «Метео-4»; 2 — «Метео-3».

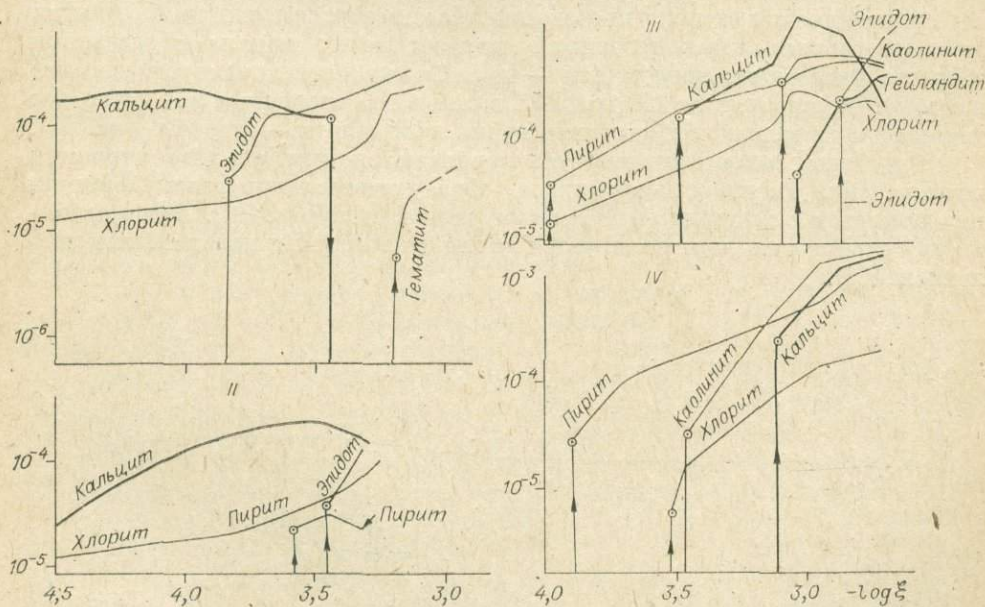


Рис. 55. Диаграмма изменения минерального состава при гидротермальном изменении базальтов гидрокарбонатными растворами с переменным количеством CO_2 и H_2S при 200°C .

I — «Метео-1»; II — «Метео-2»; III — «Метео-3»; IV — «Метео-4».

В растворах с высоким давлением CO_2 (21 бара, «Метео-4») к ним добавляется каолинит, ассоциирующий с пиритом при 150°C . При дальнейшем углублении процесса гидролиза последовательно образуются эпидот, селадониты, α -кристобалит (при 250°C), гематит и гейландит. В группе селадонитов образуются Fe и Fe—Al селадониты, сменяющиеся затем Mg—Fe и Mg—Al миналами.

Вариации химического состава воздействующих растворов приводят к некоторым перестановкам в порядке отложения фаз стартовой группы минералов. Рассмотрим этот вопрос в связи с общими причинами отложения минералов.

Кривые изменения количества фаз имеют обычно три характерных точки на оси $-\lg \xi$ (см. рис. 53—55): точка появления твердой фазы, точка образования ее максимального количества и точка исчезновения (растворения) фазы. Появление или исчезновение каждой из твердых фаз связано с перестройкой компонентного состава порового раствора при данном значении степени протекания реакции. В первую очередь это обусловлено достижением произведения растворимости или константы равновесия данной фазы.

Рассмотрим конкретные случаи реализации физико-химических условий отложения стартовых фаз, таких как кальцит, ангидрит, Mg-хлорит и каолинит. Отметим, что расчетные величины произведения активности кальцита и ангидрита хорошо согласуются с экспериментальными данными [121, 414], что свидетельствует об удовлетворительной внутренней согласованности используемой термодинамической информации. Осаждение кальцита в условиях модели начинается при значении $-\lg \xi = 3,14$ для 200°C и $2,85$ для 150°C по мере достижения произведения активности pL_{CaCO_3} . В ходе взаимодействия возрастающего объема породы с постоянным количеством раствора (см. рис. 53—55) происходит изменение компонентного состава раствора и рост его ионной силы. При этом активность карбоната $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ определяется ионной силой, снижаясь с ее ростом и увеличением парциального давления CO_2 от 0,07 до 21 бары в различных вариантах модели. С другой стороны, активность иона Ca^{+2} зависит главным образом от количества вещества (породы), поступившего в раствор, и возрастает в ходе увеличения степени протекания. Таким образом, влияние одной из этих противоположных тенденций сдвигает точку начала образования твердой фазы вдоль координаты $-\lg \xi$. Снижение температуры системы в закрытых условиях от 250 до 150°C вызывает аналогичный ход смещения точки начала отложения кальцита вдоль координаты $-\lg \xi$ (см. рис. 55).

Подобные закономерности обнаруживаются при анализе вариаций произведения активности ангидрита, образующегося при взаимодействии плагиоклазов с хлоридно-натриевыми растворами (рис. 56). Здесь активность сульфат-иона контролируется ионной силой, pH и парциальным давлением H_2S .

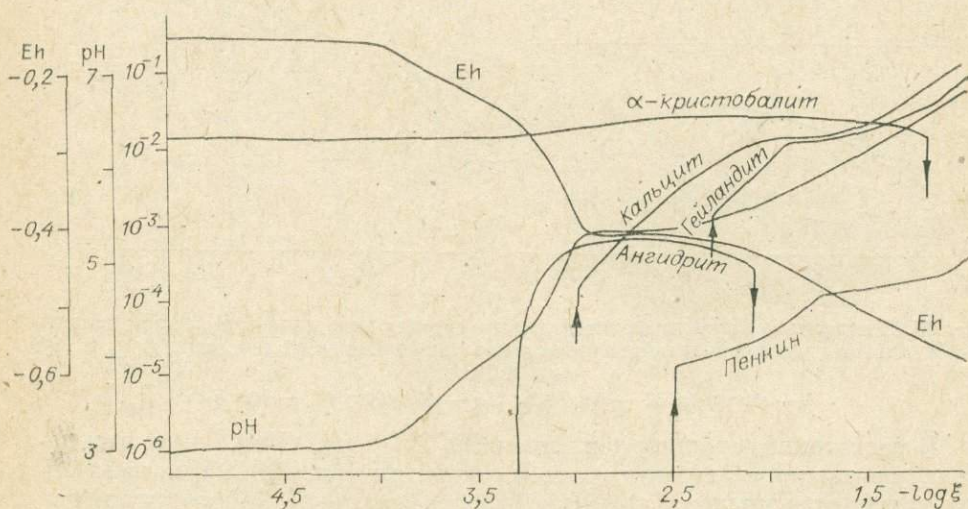
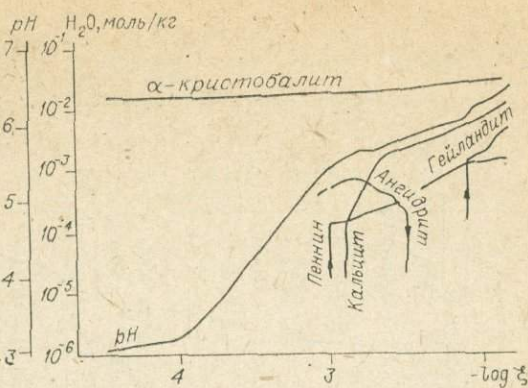


Рис. 56. Диаграмма изменения количества и последовательности образования минералов в процессе гидролиза лабрадора под воздействием хлоридно-углекислых растворов при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P = 100$ бар.

Рис. 57. Диаграмма изменения количества и последовательности образования минералов в процессе гидротермальных изменений базальтов под воздействием хлоридно-углекислых растворов при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P = 100$ бар.



Взаимодействие базальтов с хлоридно-углекислыми растворами приводит к образованию сходной последовательности и ассоциаций минералов: α -кristобалит-ангидрит, Mg-хлорит—кальцит—гейландит (рис.57)

Характерным отличием служит начало отложения α -кristобалита задолго до выпадения первой группы минералов: ангидрита, Mg-хлорита и кальцита. Присутствие в растворах хлора способствует росту их ионной силы и, как следствие этого, смещению точек начала осаждения кальцита, ангидрита и Mg-хлорита в сторону меньших значений $-\lg \xi$ (см. рис. 55).

Влияние состава исходных минеральных сред иллюстрируется на примере взаимодействия плаггиоклазов различной основности с хлоридно-углекислым раствором при 250°C . Сравнение продуктов гидролиза показывает, что различия в исходном химическом составе плаггиоклазов отражаются в качественном и количественном составе новообразованных минеральных фаз. Прежде всего, существенно различно количество α -кristобалита. Преобладание кристобалита при замещении андезина препятствует образованию высококремнистого цеолита — пренита с отношением Si/Al равным 1,5. Здесь его место занимает гейландит (Si/Al = 3,5), ассоциирующий с α -кristобалитом. Образование группы монтмориллонитов связано с присутствием в «модельном» андезине повышенных количеств железа и калия по отношению к составу лабрадора.

Гидротермальные изменения дацитов

Ассоциация минералов и последовательность их образования при изменении дацитов слабоминерализованными углекислыми гидротермами сходна с изменениями базальтов (рис. 58).

Пирит + Mg-хлорит + каолинит + гейландит составляют стартовую группу минералов, образующихся в интервале $-\lg \xi = 4,5-3$ от 150 до 200°C , далее следуют α -кristобалит + селадониты. Состав селадонитов отвечает K—Fe и Fe—Al миналам в противоположность основным породам, где доминируют магnezиальные миналы Mg—Fe и Mg—Al. Формирование ассоциации завершается образованием альбита при значениях $-\lg \xi = 1,3$.

Основными отличиями образующихся групп минералов по отношению к гидротермально измененным базальтам являются отсутствие кальцита и эпидота при температурах ниже 250°C , а также образование альбита в интервале $\text{pH} = 8,02-8,05$ при 200°C .

Формированию последовательности минералообразования в кислых породах свойственно увеличение количества α -кristобалита к конечным стадиям процесса, что связано с высокой кремнекислотностью исходных пород. В то же время в основных породах при том же составе растворов весь кристобалит образуется до завершения процесса, а оставшийся кремнезем используется в реакциях синтеза гейландита и пренита.

Закономерности формирования химического состава поровых растворов

Пространственно-временные вариации химического состава поровых растворов рассматриваются нами как функция степени протекания реакции v в рамках конкретных T и P .

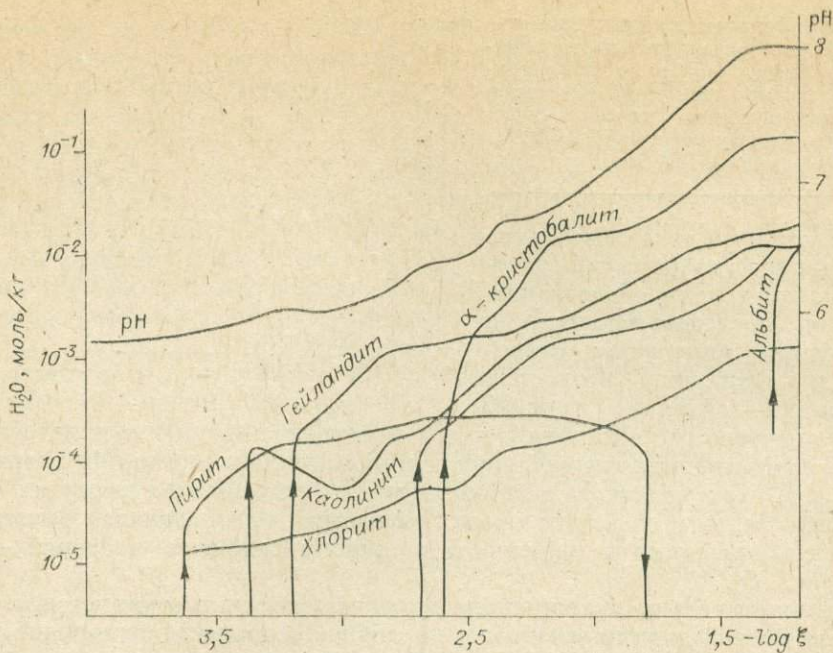


Рис. 58. Диаграмма изменения количества и последовательности образования минералов в процессе гидротермальных изменений дацитов под воздействием углекислых, низкоминерализованных вод типа «Метео-3» при $T = 250^{\circ}\text{C}$ и $P = 100$ бар.

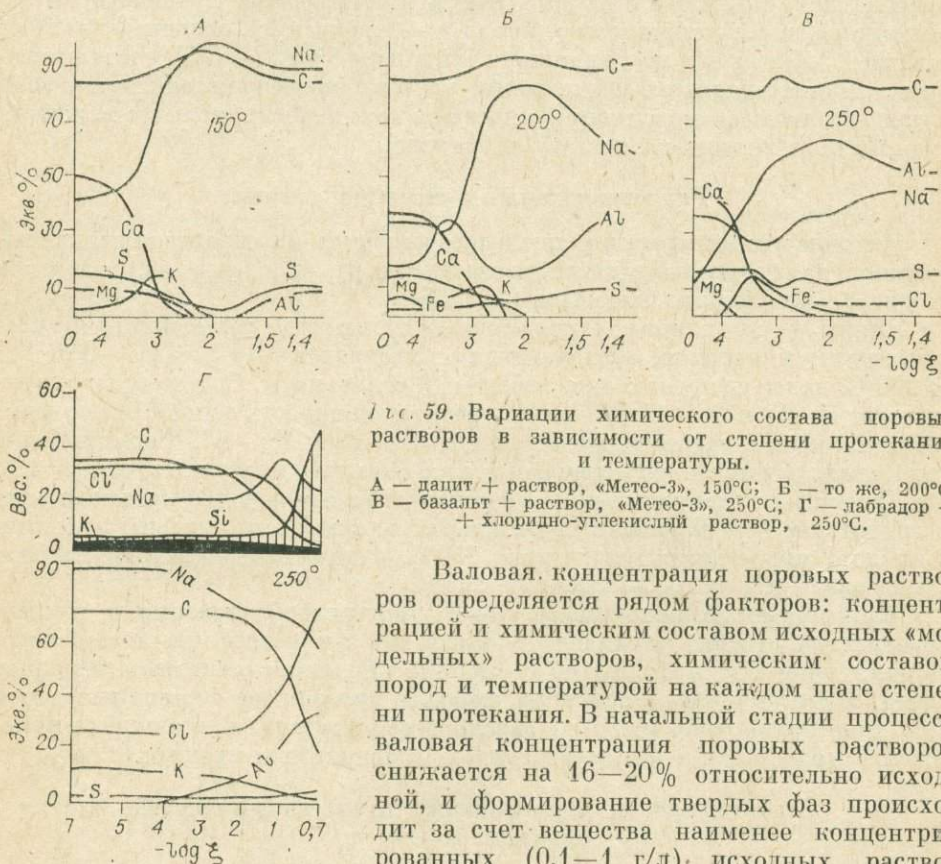


Рис. 59. Вариации химического состава поровых растворов в зависимости от степени протекания и температуры.

А — дацит + раствор, «Метео-3», 150°C ; Б — то же, 200°C ; В — базальт + раствор, «Метео-3», 250°C ; Г — лабрадор + хлоридно-углекислый раствор, 250°C .

Валовая концентрация поровых растворов определяется рядом факторов: концентрацией и химическим составом исходных «модельных» растворов, химическим составом пород и температурой на каждом шаге степени протекания. В начальной стадии процесса валовая концентрация поровых растворов снижается на 16–20% относительно исходной, и формирование твердых фаз происходит за счет вещества наименее концентрированных (0,1–1 г/л) исходных растворов. В конечной стадии процесса при

$-\lg \xi = 0,5-0,1$ наблюдается существенный рост валовой концентрации до 20 и даже 350 г/л (табл. 50). Ионная сила изменяется в зависимости от

Вариации химического состава поровых растворов в модели базальт-хлоридно-натриевый углекислый раствор

Химический состав	-lg ξ													
	4,5	4,0	3,5	3,0	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5	2,1	2,0	1,9	1,84	
Na/K	7,96	7,92	7,91	7,87	7,85	7,83	7,80	7,78	7,73	7,48	7,38	7,27	7,2	
Na+K/Ca+Mg	179	192	56	69	68,4	80,5	61,0	111,6	132,4	442,9	669,0	967,0	1206	
$\Sigma Si/\Sigma Al$	120	37,9	12	4,3	3,4	2,7	2,2	1,7	1,4	0,7	0,65	0,63	0,6	
Валовая концентрация, г/л	10,930	—	10,960	—	11,188	—	11,351	—	11,694	—	13,645	14,138	14,548	
% от исходного раствора	82,5	—	82,7	—	84,4	—	85,7	—	88,3	—	103,0	106,7	109,8	
Минеральная ассоциация														
α-кristобалит				Mg-хлорит, α-кristобалит, ангидрит, кальцит				Mg-хлорит, гейландит, α-кristобалит, кальцит						

Примечание. Температура 250°C, давление 100 бар.

состава исходных растворов и степени концентрирования от 0,0007 до 1,2 моль/кг H_2O .

В ходе взаимодействия происходит перестройка химического состава поровых растворов, зависящая от валового состава исходных (взятых для моделирования), воздействующих на породу растворов и температуры.

Низкоминерализованные растворы с переменным содержанием CO_2 и H_2S . Формирование состава поровых растворов в этих случаях идет в направлении образования карбонатных щелочно-металльных или алюминий-щелочно-металльных вод, обогащенных кремнекислотой, при возрастании степени протекания в различных по составу породах (рис. 59). В начале процесса при $-lg \xi = 4-3,5$ поровые растворы кальций-натриевые, затем кальций и магний уступают место натрию и алюминию, доля которых достигает 99 и 63 экв. % соответственно (см. рис. 59). Среди анионов, в соответствии с унаследованием исходного состава, преобладает углекислота с подчиненным количеством серы и хлора. В процессе гидролиза основных и кислых пород изменяется соотношение $Na + K/Ca + Mg$ от 0,8 до 200 и более (табл. 51).

В кислых породах это отношение при одинаковом значении $-lg \xi$ и температуры выше, чем в основных породах, в то же время отношения Na/K близки. С увеличением температуры отношение $Na + K/Ca + Mg$ в целом возрастает. Натрий и калий представлены в основном простыми ионами в широком диапазоне температур. Кальций и магний имеют колеблющиеся доли вкладов простых и комплексных ионов в зависимости от температуры и $-lg \xi$. С ростом температуры и степени протекания доля комплексных ионов $CaHCO_3^+$ и $MgHCO_3^+$ возрастает до 30%.

Таблица 51

Вариации отношений щелочных и щелочно-земельных металлов в поровых растворах

Исходная порода	Атомные отношения					
	Na/K		$\frac{Na+K}{Ca+Mg}$		$\Sigma Si/\Sigma Al$	
	Исходное	После реакции	Исходное	После реакции	Исходное	После реакции
Лабрадор	37,5	30	0,34	27,9	3,05	7,1
Андезит	19,4	16,3	0,71	223,0	3,77	5,92
Базальт 113/18	5,16	7,9	0,42	2952	2,07	0,37

Одной из закономерностей химизма рассматриваемых процессов является унаследование поровыми растворами соотношений элементов в составе исходных пород (см. табл. 51). Наилучшая корреляция сохраняется для атомных отношений Na/K, мало зависящих от вариаций кислотности — щелочности при изменении степени протекания.

Важную роль приобретает алюминий, особенно с ростом температуры до 300°C, когда его валовые концентрации возрастают до 0,03 моль/кг H₂O за счет растворенных комплексов Al(OH)₄⁻ и Al(OH)₃.

Хлоридно-углекислые растворы дают начало щелочно-металльным (натриевым) бикарбонатно-хлоридным и существенно хлоридным поровым растворам (см. рис. 59). При изменении степени протекания существенно карбонатные растворы сменяются хлоридными за счет удаления из растворов углекислоты и осаждения карбонатов. Увеличение степени протекания приводит к обогащению катионной группы алюминием.

Характерная черта взаимодействия гидротерм с алюмосиликатными породами — прогрессивное возрастание относительной щелочности поровых растворов в процессе гидролиза и формирования минеральной зональности. При этом pH изменяется от 3 в начале процесса ($-\lg \xi = 5-7$) до 8,5 ($-\lg \xi = 1-0,5$) в конце. Подобное изменение pH происходит вследствие реакций гидролиза алюмосиликатов как солей сильных или слабых оснований и слабых кислот. Кроме этого, градиент pH в моделях определяется исходным составом воздействующих растворов, протеканием буферных реакций и режимом углекислоты. Рассмотрим все эти факторы на примере модели гидролиза основного плагиоклаза — лабрадора в хлоридно-натриевом растворе, богатом углекислотой при 250°C и общем давлении 100 бар. В начальную стадию ($-\lg \xi = 5-4$) процесса гидролиза лабрадор в слабокислой среде способствует росту щелочности порового раствора, равновесного с α -кристобалитом (см. рис. 56): $\text{CaNa}_{1,6}\text{Al}_{1,2} \cdot \text{Si}_2\text{O}_8 + 3,6\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + 2,2\text{SiO}_2 + 1,6\text{Na}^+ + 1,2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3,6\text{OH}^-$.

При дальнейшем возрастании степени протекания после начала прогрессивного образования кальцита происходит удаление CO₂ из раствора в твердую фазу и соответственное изменение парциального давления углекислоты, что также приводит к дальнейшему возрастанию щелочности раствора на фоне реакций гидролиза. Количество щелочных и щелочно-земельных металлов в составе порового раствора возрастает, при этом одновременно протекает ряд химических реакций, буферизирующих возрастание щелочности на отдельных интервалах степени протекания процесса. Примерами таких реакций служат: синтез ангидрита $\text{Ca}^{+2} + \text{HSO}_4^- = \text{CaSO}_4 + \text{H}^+$; синтез Mg-хлорита $5\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{Mg}_5\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}^+$. В результате протекания этих реакций создается повышенная кислотность среды, что выражается в виде горизонтального участка на кривой pH при $-\lg \xi = 3-2$ (см. рис. 56).

Увеличение щелочности поровых растворов и концентраций щелочных металлов способствует переходу Al из шестерной в четверную координацию и образованию при малых значениях $-\lg \xi$ каркасных силикатов. Причина подобного поведения Al — его амфотерность, когда в кислых растворах он проявляет свойства основания с типичной для него шестерной координацией. В то же время в щелочных средах Al проявляет свои кислотные свойства как активный комплексообразователь, имея четверную координацию в алюминат-ионах, обладающих ненасыщенными связями. Процесс и степень перехода Al из шестерной в четверную координацию протекают ступенчато и во многом определяются соотношением кислотности — щелочности поровых растворов и, кроме того, содержанием щелочных и щелочно-земельных металлов. Возрастание содержания Na и K способствует переходу Al в четверную координацию, однако низкие уровни активностей натрия и калия (10^{-3} моль/кг H₂O), как это показано на моделях типа «Метео-1—4», способствуют устойчивости каолинита в ассоциации с селадонитами и гейландитом при 220°C. Напротив, богатые щелочными катионами хлоридно-углекислые растворы способствуют синтезу трехслойных ми-

нералов (типа селадонитов), цеолитов и щелочных полевых шпатов.

Экспериментальные данные [136, 220] указывают, что щелочность среды контролирует координационное положение Al, определяя через него вхождение щелочных металлов в структуру новообразованных фаз.

Обсуждение результатов

Анализ имеющихся данных о минеральной зональности гидротермально измененных пород [143, 163, 262, 305, 328, 390, 398] крупнейших гидротермальных месторождений современных вулканических областей указывает на ее однотипность в различных геологических обстановках. В рамках зональности нами выделяются шесть зон, характеризующихся устойчивыми минеральными составами: I — каолинит-алунитовая, II — монтмориллонитовая — зона бентонитовых глин с сульфидами, III — пиррофиллитовая, IV — монтмориллонит-цеолитовая, V — цеолит полевошпатовая, VI — эпидот-хлорит-пренитовая (см. табл. 39). Положение зон в разрезах гидротермальных систем контролируется по данным многочисленных скважин глубокого бурения [143, 163, 305, 344, 390] рядом геолого-физических факторов. Важное значение имеет положение водоносных структур или гидрогеологических резервуаров относительно земной поверхности, а также направление движения аномального теплового потока. Эти факторы способствуют организации процесса теплопереноса таким образом, что в пределах контура аномального теплового потока изменяется соотношение «вода — порода» и, как следствие этого, возникают условия частичного равновесия. Протекающие при этом гидротермальные изменения пород приводят к формированию крайне различных по степени метасоматоза пород. Как правило, уменьшение степени гидротермальных изменений направлено в сторону роста температурного градиента (но не связано с его величиной), от глубинных зон к земной поверхности. Это выражается в уменьшении количества новообразованных минералов, появлении пор, полостей растворения во вкрапленниках. Степень замещения вкрапленников плагиоклазов возрастает с глубиной, ростом температуры и по мере приближения к осевой части водоносного горизонта или резервуара (см. табл. 29). На примерах месторождений Бродленде и Паужетка отчетливо прослеживается закономерность уменьшения количеств реликтовых минералов эффузивов с глубиной и ростом температуры в пределах водоносного горизонта или толщи. В то же время на Паужетке степень гидротермальных изменений в пачке спекшихся туфов ниже водоносного горизонта составляет лишь несколько процентов.

Результаты моделирования изображены нами в виде изобарических диаграмм в координатах $-\lg \xi - T$. Диаграмма (рис. 60) демонстрирует

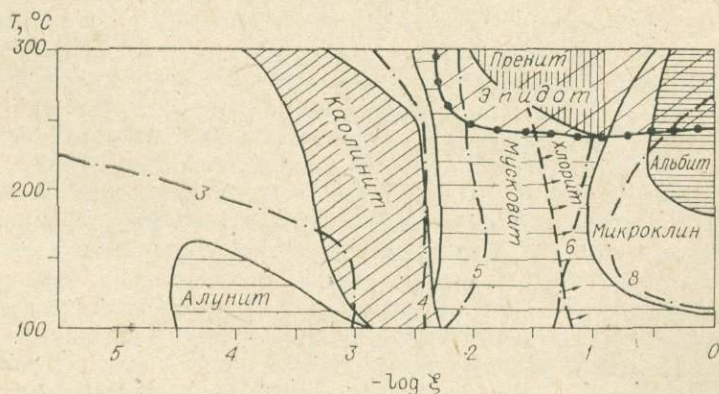


Рис. 60. Обобщенная изобарическая диаграмма областей возникновения и устойчивости минеральных фаз при взаимодействии хлоридно-углекислых растворов с кислыми эффузивами, $P_{\text{общ}} = 100$ бар.

Цифры на рисунке — значения рН.

зональное расположение образующихся минеральных фаз как функцию координат степени протекания и температуры. Здесь сохраняются все те закономерности, которые установлены для отдельных изотермических диаграмм. Этот вид диаграмм используем для сравнения с природной зональностью, рассматривая степень протекания в качестве пространственно-временной координаты.

Сопоставление полученных физико-химических моделей с природной зональностью гидротермально измененных пород современных гидротермальных систем (см. табл. 39) свидетельствует о их заметном качественном сходстве. В направлении от высоких температур к низким при возрастании отношений «вода — порода» имеет место однотипный последовательный переход от ассоциаций каркасных алюмосиликатов щелочей к слоистым силикатам — слюдам и далее к минералам глин. Ассоциация эпидот + пренит + хлорит занимает наиболее высокотемпературную область. Смена химического состава пород в рамках моделей и в конкретных геологических разрезах не оказывает решающего влияния на последовательность минералообразования. Как в условиях моделей, так и в природных ситуациях наблюдается перекрытие температурных интервалов существования и устойчивости рассматриваемых минеральных ассоциаций.

Таким образом, результаты физико-химического моделирования гидротермальных взаимодействий в системе «вода—порода» позволяют считать степень протекания реакции v (наряду с P и T) одним из факторов образования полного ряда единой метасоматической зональности при отсутствии какой-либо стадии процесса.

Установлено, что при изменении степени протекания от 0 до 1 в неоднородном температурном поле формируется единый ряд метасоматической зональности, соответствующий в высокотемпературной области (230—300°C) пропилитам эпидот-пренитового состава, в среднетемпературной (150—250°C) — цеолит-полевошпатовым и монтмориллонит-цеолитовым породам, а в низкотемпературной (100—150°C) — кварц-алунитовым породам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение современных гидротермальных проявлений вулканогенного типа, генетически связанных с долгоживущими вулканическими центрами в качестве единых теплоэнергетических и геохимических систем, позволяет сделать следующие выводы.

1. Гидротермальные системы вулканогенного типа характеризуются общепланетарным распространением в областях современного и четвертичного вулканизма.

На примерах геологического строения островных дуг и активных окраин континентов видна закономерная приуроченность гидротермальных систем к фронтальной и центральной частям поперечной петрогеохимической зональности, представленной вулканитами известково-щелочной серии. Более тесная пространственно-временная ассоциация с гидротермальными системами характерна для посткальдерных плейстоцен-голоценовых эффузивно-экструзивных комплексов кислого ряда той же серии со щелочно-магнезиальной специализацией с низкими изотопными отношениями Sr^{87}/Sr^{86} , обогащенных фтором, рубидием, цезием, легкими РЗЭ.

2. Современные гидротермальные системы эволюционируют в направлении закономерного изменения химического состава гидротермальных растворов во времени, заключающегося в замещении хлоридно-щелочно-металльных гидротерм сульфатно-гидрокарбонатными щелочно-земельными термами в направлении от молодых к древним системам. Вариации химизма вод зависят от продолжительности гидротермальной активности и теплоэнергетического режима — температуры вод, удельного теплового потока или теплосодержания нагретых пород в объеме гидротермальных систем. Однозначные зависимости между изменяющейся величиной теплового питания гидротермальных проявлений во времени и химическим составом вод позволяют рассматривать их в качестве единых геохимических и теплоэнергетических систем.

3. В различных геодинамических обстановках выделяется единая серия геохимических типов гидротерм двух фаций глубинности, чему способствуют физико-геологические условия: температура, степень открытости системы, наличие гидрогеологических резервуаров и т. д. В основу выделения геохимических типов положены данные о геохимической однородности групп гидротерм, их редкоэлементном составе и фациях глубинности. Вся совокупность химических составов современных вулканогенных гидротерм представлена девятью геохимическими типами. Глубинной высокотемпературной фации (163—400°C) принадлежат хлоридно-щелочно-металльные гидротермы с углекислой газовой фазой. Гидротермы субповерхностной фации представляют собой производные глубинных вод в условиях дегазации и охлаждения. Число геохимических типов вод возрастает в субповерхностных условиях при возникновении окислительных барьеров и переходе закрытой системы в открытую.

4. Сравнение различных гидротермальных систем показывает, что независимо от состава вмещающих пород в различных геоструктурных условиях возникает однотипная геохимическая зональность состава термальных вод по отношению к температурному полю. Эта зональность связана

с пространственным распределением геохимических типов вод, в особенности в субповерхностной фации, где наблюдаются все постепенные переходы от хлоридно-щелочно-металльных к кислым сульфатно-гидрокарбонатным. В глубинной фации вод проявлена зональность наклонно восходящих потоков в виде вариаций соотношений элементов в катионной группе, растворимости SiO_2 , уголекислоты под влиянием термобарического градиента и реакций с породами в закрытых условиях.

5. Анализ минералого-геохимической зональности гидротермально измененных пород современных гидротермальных систем вулканогенного типа приводит к выводу о существовании общей схемы зональности (последовательности), в которой имеется единая направленность смены минеральных ассоциаций от каркасных силикатов щелочей и щелочно-земельных металлов через сообщества листовых силикатов к слоистым минералам глин (и окислам). Зона I — каолинит-алунитовая (100°C), II — бентонитовые глины с сульфидами ($70-120^\circ\text{C}$), III — пиррофиллитовая ($120-200^\circ\text{C}$), IV — монтмориллонит-цеолитовая ($120-250^\circ\text{C}$), V — цеолит-полевошпатовая ($100-300^\circ\text{C}$), VI — эпидот-хлорит-пренитовая ($200-300^\circ\text{C}$) — такова общая схема зональности. Несмотря на ее вариации для индивидуальных систем, имеются характерные признаки общности: асимметричность зональности, связанная с закономерным положением границ зон относительно земной поверхности или направления возрастания температурного градиента; унаследование химического состава исходных пород в ассоциациях минералов-новообразований; распространение одних и тех же групп минералов — минералы глин, цеолиты, метастабильные фазы кремнезема, сульфаты (гипс, ангидрит); единая направленность смены минеральных ассоциаций от каркасных силикатов (высокие температуры) к низшим окислам и минералам глин (низкие температуры).

Методами физико-химического моделирования на ЭВМ показано, что образование подобного единого ряда зональности гидротермально измененных пород возможно при одностадийном процессе в условиях частичного равновесия системы «раствор—порода». Факторами образования зональности выступают степень протекания реакции, температура и давление.

Многоплановые геохимические аналогии приводят к выводу, что современные гидротермальные системы вулканогенного типа плиоцен-четвертичного возраста соответствуют пространственно-временным аналогам малоглубинных гидротермальных месторождений (на примере золоторудной формации) миоцен-плиоценового и более древнего возраста по следующим признакам: общности геодинамических обстановок формирования, минеральному составу и зональности гидротермально измененных пород, термобарическим условиям образования, закономерному распределению и соотношению ореолообразующих элементов — золота, серебра, мышьяка, сурьмы, меди и т. д. Полученная информация свидетельствует о генетической общности локальных концентраций рудных металлов (золота, серебра, ртути и др.) — малоглубинных месторождений и полей рассеяния этих элементов в современных гидротермальных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдейко Г. П., Хренов А. П., Флеров Г. Б. и др. Извержение вулкана Алаид в 1972 г.— Бюл. вулканологич. станций, 1974, № 50, с. 64—80.
2. Аверьев В. В. Условия разгрузки Паужетских гидротерм на юге Камчатки.— В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 80—98.
3. Аверьев В. В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью.— В кн.: Современный вулканизм. М.: Наука, 1969, с. 118—128.
4. Аверьев В. В., Святловский А. Н. Вулканотектонические структуры Южной Камчатки.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 6, с. 98—100.
5. Андрусенко Н. П. Газово-жидкие включения как показатели физико-химических условий формирования малоглубинных золоторудных месторождений.— В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980, с. 58—71.
6. Андрусенко Н. П., Шенотьев Ю. М. Температурный режим формирования и стадийность субвулканических золотосеребряных месторождений Центральной Камчатки.— Геохимия, 1974, № 2, с. 179—185.
7. Андрусенко Н. П., Андрианова С. И. Особенности формирования месторождений золота различных глубин и рудных формаций.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 143—150.
8. Ануфриев Ю. П. Использование данных по термометрии и вещественному составу газово-жидких включений в кварце при поисково-разведочных работах на горный хрусталь на Южном Урале.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. 1968, с. 224—229.
9. Ануфриев Ю. П., Москалюк А. А., Белик Д. М. Эволюция состава минералообразующих растворов на примере двух месторождений горного хрустала на Урале.— В кн.: Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах. Александров, 1971, с. 30—39.
10. Арнорссон С., Кононов В. И., Поляк Б. Г. Общие черты и геохимические особенности гидротерм Исландии.— Геохимия, 1974, № 12, с. 1747—1763.
11. Арсанова Г. И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. М.: Наука, 1974, с. 110.
12. Афонина Г. Г., Макагон В. М., Шмакин Б. М. Барий- и рубидийсодержащие каплевые полевые шпаты. Новосибирск: Наука, 1978. 109 с.
13. Балацкова С. П. Золоторудные месторождения Японии. М.: Изд. ВИЗМС, 1972, 52 с.
14. Балеста С. Т. Дифракция сейсмических волн на очаге, строение и состояние вещества очага Авачинского вулкана.— Бюл. вулканологич. станций, 1970, № 46, с. 3—8.
15. Балеста С. Т. Земная кора и магматические очаги областей современного вулканизма. М.: Наука, 1981. 131 с.
16. Балеста С. Т., Зубин М. И., Смирнов В. С. Глубинное строение Паужетского гидротермального района по геофизическим данным.— В кн.: Изучение и использование глубинного тепла Земли в вулканических областях. Петропавловск-Камчатский, 1976, с. 31—32.
17. Баранова П. П., Рьженко Б. Н., Лисицын В. К. Расчет на ЭВМ растворимости золота в системе Au—Cl—S—Na—H₂O при параметрах гидротермального рудообразования.— Тезисы и рефераты докладов I Всесоюзного совещания «Физико-химическое моделирование в геохимии и петрологии». Иркутск, 1980, с. 32—33.
18. Басков Е. А., Суриков С. П. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. М.: Недра, 1975. 171 с.
19. Башарина Л. А. Влияние вулканической деятельности на химический состав амфотерных осадков и воздух Камчатки.— Бюл. вулканологич. станций, 1974, № 50, с. 104—112.
20. Белоусов В. И. Вторичное минералообразование на Паужетском месторождении термальных вод.— В кн.: Геологические и геофизические исследования в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 93—101.
21. Белоусов В. И., Кожмяка Н. Н., Огородов Н. В., Сугробов В. М. Кислый вулка-

- плзм и геотермальная активность в Паужетском геотермальном районе. М.: Наука, 1971. 42 с.
22. Белоусов В. И., Сугробов В. М. Геологические аспекты связи Паужетских гидротерм и термальных полей Камбального хребта на юге Камчатки.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971, с. 225—229.
 23. Белоусов В. И., Сугробов В. М., Сугрובה П. Г. Геологическое строение и гидрогеологические особенности Паужетской гидротермальной системы.— В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976, с. 23—58.
 24. Брайцева О. А., Мелекесцев К. В., Евтеева И. С., Лупкина Е. Г. Стратиграфия четвертичных отложений и оледенение Камчатки. М.: Наука, 1968. 200 с.
 25. Брайцева О. А., Богоявленская Г. Е., Эрлих Э. Н. и др. Узонско-Семячинский вулканический район.— В кн.: Вулканы и геотермы Камчатки. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 139—193.
 26. Бескровный И. С., Лобков В. А. Закономерности распространения углеводородных газов в современных гидротермальных системах Камчатки.— В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1977, с. 110—119.
 27. Вакеевская А. А., Огородов Н. В. Петрохимические особенности четвертичных эффузивов.— В кн.: Долгоживущий центр эндогенной активности на Южной Камчатке. М.: Наука, 1980, с. 44—66.
 28. Вакеевская А. А., Пампура В. Д., Литасов Н. Е. Петрохимические особенности четвертичных эффузивов.— В кн.: Долгоживущий центр эндогенной активности на Южной Камчатке. М.: Наука, 1980, с. 128—139.
 29. Вакин Е. А. Гидрогеология современных вулканических структур и гидротермальные системы юго-востока Камчатки. Автореф. канд. дис. М., 1968. 23 с.
 30. Вакин Е. А., Кирсанова Т. П., Кононов В. И., Поляк Б. Г. Термальные воды Юго-Восточной Камчатки и перспективы их использования.— В кн.: Вопросы специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока. Иркутск, 1962, с. 150—160.
 31. Вакин Е. А., Кононов В. И. Условия обводненности вулканических сооружений Юго-Восточной Камчатки.— В кн.: Проблемы вулканизма. Петропавловск-Камчатский, 1964, с. 283—285.
 32. Вакин Е. А., Кирсанов И. Т., Пронин А. А. Активная воронка Мутновского вулкана.— Бюл. вулканологич. станций, 1966, № 40, с. 25—39.
 33. Вакин Е. А., Кирсанов И. Т., Кирсанова Т. П. Термальные воды и горячие источники Мутновского вулканического района.— В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976, с. 85—115.
 34. Вакин Е. А., Поляк Б. Г., Сугробов В. М. Основные проблемы геотермии вулканических областей.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971, с. 197—201.
 35. Вакин Е. А., Кутыев Ф. Ш. Глубина генерации флюидной составляющей современных гидротерм.— В кн.: Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. М.: Наука, 1979, с. 15—25.
 36. Василевский М. М. Принципы геодинамического соответствия возраста и глубины в вулканических, plutonic, метаморфических и рудообразующих процессах.— В кн.: Прогнозная оценка рудоносности вулканогенных формаций. М.: Недра, 1977, с. 239—247.
 37. Василевский М. М., Тарасенко Т. В., Харченко Ю. Н., Кутыев Ф. Ш. Вулканы как индикаторы долгоживущих магматических и металлогенических центров.— В кн.: Геодинамика, магнообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 167—174.
 38. Василевский М. М., Стефанов Ю. М., Широкий Б. И. и др. Металлогения верхнего структурного этапа и проблема рудной специализации этапов тектономагматического развития складчатых областей.— В кн.: Прогнозная оценка рудоносности вулканогенных формаций. М.: Недра, 1977, с. 14—60.
 39. Ватанабе Т. Вулканизм и рудообразование.— В кн.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973, с. 9—14.
 40. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 44 с.
 41. Власов Г. М., Василевский М. М. Гидротермально измененные породы Центральной Камчатки, их рудоносность и закономерности пространственного размещения. М.: Недра, 1964. 220 с.
 42. Воробьев О. Г., Голева Г. А., Кононов В. И., Стырикович Б. В. Условия формирования и закономерности распространения основных типов подземных вод.— В кн.: Гидрогеология СССР. Т. XXIX. Камчатка, Курильские и Командорские острова. М.: Недра, 1972, с. 196—231.
 43. Вуд Б., Гриндл Дж., Харрингтон Х. Геологический очерк Новой Зеландии. М.: ИЛ, 1963. 128 с.
 44. Геология и минеральные ресурсы Японии. М.: ИЛ, 1961. 228 с.
 45. Герасимовский Г. И., Несмеянова Л. И. Геохимия щелочей в эффузивных породах Исландии.— Геохимия, 1977, № 7, с. 1052—1061.
 46. Гидрогеология СССР. Т. 24. М.: Недра, 1972. 344 с.
 47. Глюк Д. С., Хлебникова А. А. Растворимость золота в воде, растворах HCl, HF, хлоридов, фторидов, карбонатов и бикарбонатов натрия и калия при давлении 1000 кг/см².— Докл. АН СССР, 1980, т. 234, № 2, с. 575—579.

48. Говоров И. Н. Геохимия рудных районов Приморья. М.: Наука, 1977. 250 с.
49. Говоров И. Н., Степанов Г. И., Фатъянов И. И., Филиппова Т. Г. Геохимические типы рудоносных гидротерм Дальнего Востока. — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, 1972, с. 24—39.
50. Голева Г. И., Торикова М. В., Алексинская Л. П., Солодов Н. А. Закономерности распространения и формирования металлоносных рассолов. М.: Недра, 1982. 261 с.
51. Гончаров В. И., Еремин Р. А. Физико-химические особенности формирования золотосеребряного оруденения Армянской вулканоструктуры. — Колыма, 1971, № 12, с. 38—41.
52. Гончаров В. И., Сидоров А. А., Крылова В. В., Гамалетдинова Д. С. Состав гидротерм месторождений аномального типа развития (Нижнее Приамурье). — В кн.: Материалы II Всесоюзного совещания по термобарогеохимии. Уфа, 1976. 182 с.
53. Гончаров В. И., Сидоров А. А. Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М.: Наука, 1979. 206 с.
54. Горельчик В. И., Башарина Л. А., Дмитриев Л. Б. Режимные наблюдения на Ава-чивском вулкане в 1970 г. — Бюл. вулканологич. станций, 1972, № 48, с. 21—28.
55. Горшков Г. С. О глубине магматического очага Ключевского вулкана. — Докл. АН СССР, 1956, т. 106, № 4, с. 703—705.
56. Горшков Г. С. Вулканизм Курильской островной дуги. М.: Наука, 1967. 220 с.
57. Гриб Б. Н. Структура и механизм становления экстрезии Плоской. — Бюл. вулканологич. станций, 1974, № 50, с. 136—145.
58. Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
59. Гундобин Г. М. Первичные ореолы рудных районов. Новосибирск: Наука, 1980. 427 с.
60. Гусев В. А. Кластер-анализ. Алгоритмы и программы. — Информ. бюл., 1977, № 1. 48 с.
61. Гущенко И. И. Извержения вулканов мира. Каталог. М.: Наука, 1979. 474 с.
62. Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки. М.: Наука, 1980. 170 с.
63. Дроздин В. А., Лялин Г. Н., Сугробов В. М. Применение теории напорной фильтрации при анализе температурного распределения в гидротермальных системах. — В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1977, с. 48—56.
64. Дунцев В. М., Ризнич И. П. Парогидротермы Горячего пляжа. — Бюл. вулканологич. станций, 1968, № 44, с. 60—64.
65. Еремин Р. А., Найборodin В. И., Сидоров А. А. Гидротермальный метаморфизм в золоторудных полях Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. — В кн.: Проблемы науки на Северо-Востоке СССР. Магадан, 1967, с. 134—146.
66. Ермаков В. А., Вольнец О. Н., Колосков А. В. и др. Петрология четвертичных вулканических пород Камчатки. — В кн.: Вулканизм островных дуг. М.: Наука, 1977, с. 190—203.
67. Ероцев-Шак В. А., Набоко С. И., Карпов Г. А. и др. Формирование глинистых минералов при низкотемпературном гидротермальном процессе (на примере Кальдера Узон). — В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1977, с. 172—183.
68. Зопеншайн Л. П., Кузьмин М. И., Моралев В. М. Глобальная тектоника, магматизм и метадоления. М.: Недра, 1976. 226 с.
69. Иванов В. В. Основные закономерности распространения и формирования термальных вод Дальнего Востока СССР. — В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 171—260.
70. Иванов В. В. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. — В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 53—67.
71. Иванов В. В. Извержение Карымского вулкана в 1962—1963 гг. и вулканы Карымской группы. М.: Наука, 1970. 133 с.
72. Казьмин Л. А. Определение значений функций G_T и IgK водного комплекса $NaOH^0$ методом минимизации свободной энергии в системе $NaOH - H_2O$. — В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, 1977, с. 203—207.
73. Казьмин Л. А. Расчет химических равновесий и уточнение термодинамических констант методом минимизации свободной энергии в системе $H_2S - H_2O$. — В кн.: Физико-химия эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1979, с. 190—208.
74. Калинин А. С., Шаранов В. Н., Васильева Э. Н. Динамика плавления пород коры в зонах глубинных разломов. — Геол. и геофиз., 1976, № 2, с. 126—130.
75. Каржавин Р. К., Лутц Б. Г., Петерилье Н. А. О составе газов глубинных пород. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 54—60.
76. Карпов Г. А. Экспериментальное минералообразование в геотермальных скважинах. — В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970, с. 121—143.
77. Карпов Г. А., Долгова Т. В. Фация гидротермальных глин на современном термальном поле Камбального хребта. — В кн.: Молодые гидротермально измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1969, с. 89—94.

78. Карпов Г. А., Павлов А. Л. Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. Новосибирск: Наука, 1976. 87 с.
79. Карпов Г. А., Павлов А. Л. Физико-химические параметры растворов и закономерности распределения рудных элементов в вертикальном профиле Узонской гидротермальной системы.— В кн.: Рудная зональность и физико-химия гидротермальных систем. Новосибирск: Наука, 1980, с. 15—29.
80. Карпов И. К. Расчет химических равновесий в открытых системах путей численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржипского.— Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 5, с. 1221—1224.
81. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников В. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Справочник. Иркутск, 1971. 385 с.
82. Карпов И. К., Казьмин Л. А. Физико-химическое моделирование гидротермальных систем на ЭВМ методами минимизации свободной энергии.— Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 449—452.
83. Карпов И. К., Казьмин Л. А., Халиуллина О. А. Алгоритмы расчета сложных химических равновесий в гетерогенных мультисистемах в геохимии.— В кн.: Ежегодник-1972 СИБГЕОХИ. Иркутск, 1973, с. 150—154.
84. Карпов И. К., Дорогокупец П. И., Лешкевич В. В. Оптимальные по критерию минимума ошибки термодинамические характеристики породобразующих минералов.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, 1977, с. 196—202.
85. Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 250 с.
86. Каталог действующих вулканов СССР. Каталог действующих вулканов Камчатки.— Бюл. вулканологич. станций, 1957, № 25, с. 5—95.
87. Каталог действующих вулканов СССР. Каталог действующих вулканов Курильских островов.— Бюл. вулканологич. станций, 1957, № 25, с. 96—178.
88. Каторча Л. В. Изучение физико-химических условий процесса алунитизации калиевых полевых шпатов. Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1973. 158 с.
89. Кацуи Е., Оба Ё., Соя Т. Типы исторических извержений и природа магмы в Северной Японии.— В кн.: Геодинамика и вулканизм островных дуг Северо-Западного сектора Тихоокеанского кольца. М.: Сов. радио, 1978, с. 77—88.
90. Кашик С. А., Карпов И. К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 151 с.
91. Кашик С. А., Карпов И. К., Козлова Г. В. Эмпирический метод расчета изобарно-изотермического потенциала слоистых силикатов.— Геохимия, 1978, № 3, с. 428—433.
92. Кирсанова Т. П. Гидротермы Киреунской долины в Среднем хребте Камчатки.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971, с. 239—246.
93. Киселев А. И. Геодинамика кайнозойского вулканизма Центральной Азии и дегазация мантии.— В кн.: Флюидный режим формирования мантийных пород. Новосибирск: Наука, 1980, с. 43—55.
94. Кожемяка Н. П., Огородов П. В., Литасов Е. Н. Геологический эффект и некоторые особенности четвертичного вулканизма Южной Камчатки.— Бюл. вулканологич. станций, 1973, № 49, с. 65—69.
95. Комкова Л. А. Геохимические условия образования железомышьяковых отложений (Налачево, Камчатка). Автореф. канд. дис. Владивосток, 1974. 25 с.
96. Кононов В. И., Поляк Б. Г. Гидрохимическая зональность Исландии как отражение ее геологического строения.— Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 1, с. 163—165.
97. Кононов В. И., Поляк Б. Г. Новые данные о современной гидротермальной активности в Исландии.— В кн.: Геотермия. Отчеты по геотермическим исследованиям в СССР. Вып. 1—2. М.: Наука, 1974, с. 102—110.
98. Кононов В. И., Поляк Б. Г. Геотермальная активность.— В кн.: Исландия и среднне-океанический хребет. М.: Наука, 1977, с. 8—77.
99. Кононов В. И., Мамырин Б. А., Поляк Б. Г., Хабарин Л. В. Изотопы гелия в газах гидротерм Исландии.— Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 1, с. 172—175.
100. Коржипский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 2, с. 5—8.
101. Коржипский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 287 с.
102. Кравцов А. И. Геология и геохимия природных газов современных вулканов и зон глубинных разломов.— В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1977, с. 120—126.
103. Краевой Ю. А., Коваленко В. А., Евтухов А. Д. Больше-Банная гидротермальная система на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971, с. 246—253.
104. Краевой Ю. А., Оханкин В. Г., Сережников А. И. Результаты гидрогеологических и геотермических исследований Больше-Банной и Карымчинской гидротермальных систем.— В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976, с. 179—211.
105. Краевой Ю. А., Оханкин В. Г., Сережников А. И. О некоторых вопросах формирования Больше-Банной и Карымчинской гидротермальных систем.— В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектономагматической активизации. М.: Наука, 1977, с. 65—73.

106. Крюков П. А. Горные, почвенные и пловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971. 220 с.
107. Лазаренко Е. И., Панов Б. С., Павлович В. И. Минералогия Донецкого бассейна. Т. II. Киев: Наукова думка, 1975, с. 389—393.
108. Лазыко Е. М., Дорошенко Ю. П., Колтун Л. И. и др. О температурах и других физико-химических условиях формирования постмагматических месторождений Восточного Забайкалья.— В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, 1972, с. 15—23.
109. Лебедев Л. М. Минералы современных гидротерм. М.: Наука, 1979. 198 с.
110. Лебедев Л. М., Зотов А. В., Никитина И. Б. и др. Современные процессы минералообразования на вулкане Менделеева (о. Кунашир). М.: Наука, 1980. 176 с.
111. Леонова Л. Л. Геохимическая характеристика основных и кислых вулканитов Узонско-Гейзерной депрессии.— В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974, с. 54—60.
112. Ленин В. С., Егоров Т. В., Масловская М. Н., Брандт С. Б. Изотопный состав строения как индикатор смещения в геохимических процессах.— В кн.: Физические и химические методы исследования горных пород и минералов. Иркутск, 1977, с. 77—88.
113. Летников Ф. А. Особенности флюидного режима формирования магматических пород.— В кн.: Флюидный режим формирования магматических пород. Новосибирск: Наука, 1980, с. 5—21.
114. Летников Ф. А., Вилор Н. В. Геохимия золота в гидротермальном процессе. М.: Недра, 1981. 120 с.
115. Литасов Н. Е., Огородов Н. В., Кожемяка Н. П. и др. Паужетская вулканотектоническая структура.— В кн.: Вулканы — геотермальные системы Камчатки. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 47—72.
116. Ломоносов П. С. Геохимия и формирования современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 166 с.
117. Лутц Б. Г., Петерилье И. А., Каржавин Р. К. Состав газообразных веществ в породах верхней мантии Земли.— Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 2, с. 440—443.
118. Лучицкий И. В. Основы палеовулканологии. Т. 1. М.: Наука, 1971. 478 с.
119. Лялько В. И., Митник М. М. Исследование процессов переноса тепла и вещества в земной коре. Киев: Наукова думка, 1978. 147 с.
120. Лищенко А. К. Связь температурной зависимости растворимости электролитов с молекулярными взаимодействиями в системе электролит — водный раствор.— В кн.: Термодинамика и строение растворов. Вып. 3. Иваново, 1976, с. 22—40.
121. Малинин С. Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 110 с.
122. Манухин Ю. Ф. Принципиальная схема строения и формирования Паратунской гидротермальной системы. Геодинамика вулканизма и гидротермального процесса. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 106—107.
123. Манухин Ю. Ф., Воробьев Е. И., Ворожейкина Л. А. Паратунская гидротермальная система на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубина Земли. М.: Наука, 1974, с. 253—261.
124. Манухин Ю. Ф., Ворожейкина Л. А. Гидрогеология Паратунской гидротермальной системы и условия ее формирования.— В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976, с. 143—177.
125. Мархинин Е. К., Стратула Д. С. Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 210 с.
126. Маслова И. Н., Морозов С. А. Ультрамикрочимическое исследование индивидуальных жидких включений в кристаллах кварца с Намира.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. 1968, с. 302—507.
127. Махон А. Дж. Химические исследования пара и воды, выделяющихся из скважин и горячих источников Каверау.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965, с. 128—140.
128. Мелекесцев И. В., Брайцева О. А. Соотношение четвертичных тектонических движений и вулканизма Камчатки.— Геол. и геофиз., 1971, № 7, с. 137—141.
129. Мельников И. В., Жугова Т. Б., Тимофеев А. В., Штейншнейдер Т. Л. Некоторые особенности изменения химического состава растворов при формировании гидротермальных урановых месторождений.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 107—114.
130. Меньяйлов И. А. Вулканические газы на различных стадиях вулканической активности.— В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1977, с. 126—139.
131. Меньяйлов И. А., Никитина Л. П. Эксгаляция вулканов Северной Камчатки в 1964 г.— Бюл. вулканол. станций, 1966, № 40, с. 14—24.
132. Меньяйлов И. А., Никитина Л. П. Два типа изменения пород fumarольными газами.— В кн.: Молодые гидротермально измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1969, с. 29—39.
133. Меньяйлов И. А., Никитина Л. П. Цинк и свинец в газах и водах вулкана Эбеко и Паужетского месторождения.— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 103—110.

134. Менйлов П. А., Тимербаева К. М., Андриевский Е. П. и др. Микрокомпонентный состав термальных вод Паратунского месторождения по данным инструментального нейтронно-активационного анализа.— Изв. вузов. Геол. и разв., 1976—№ 2, с. 81—87.
135. Менйлов П. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксгалаций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 234 с.
136. Милло Ж. Геология глин. Л.: Недра, 1968. 358 с.
137. Мinato М., Гораи М., Фунахаси М. Геологическое развитие Японских островов. М.: Мир, 1968. 500 с.
138. Мпpочников И. И. Об изменчивости состава растворов жидких включений в горном хрустале и жильном кварце в зависимости от состава вмещающих пород.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. М.: Наука, 1968, с. 318—325.
139. Миртов Б. А. Газовый состав атмосферы Земли и методы его анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 262 с.
140. Моисеев В. Г., Михайлов М. А., Сахно В. Г. Поведение золота и серебра при осадкоаккумуляции, вулканизме и метаморфизме. Новосибирск: Наука, 1974. 101 с.
141. Набоко С. И. Гидросольфатары Дикого Гребня.— Бюл. Камчатской вулканологич. станции АН СССР, 1954, № 22, с. 59—64.
142. Набоко С. И. Вулканические эксгалации и продукты их реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 300 с.
143. Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.
144. Набоко С. И. Минералогия действующих гидротермальных систем и минералогический критерий температурного режима в их недрах.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970, с. 3—13.
145. Набоко С. И. Металлоносность кальдеры Узон.— В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974, с. 162—195.
146. Набоко С. И. Аспекты гидротермальной проблемы.— Бюл. вулканологич. станций, 1974, № 2, с. 112—118.
147. Набоко С. И. Металлоносность современных гидротерм в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1980. 198 с.
148. Набоко С. И., Филькова Н. М. Вертикальная зональность в гидротермальных глинах Паужетки.— Бюл. вулканологич. станций СО АН СССР, 1966, № 41, с. 31—34.
149. Набоко С. И., Берхин С. И. Состав и структура современных гидротермальных зеленых минералов месторождения Горячий пляж (о. Кунашир).— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970, с. 71—78.
150. Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная рудная минерализация в кальдере Узон.— Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 3, с. 684—688.
151. Набоко С. И., Карлов Г. А., Розникова А. П. Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование.— В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965, с. 76—119.
152. Наумов Г. Б., Рыженко В. Н., Ходаковский М. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
153. Наумов Г. Б., Наумов В. Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования.— Геол. рудных месторождений, 1977, № 1, с. 13—22.
154. Наумов Г. Б., Наумов В. Б. Включения в минералах как источник информации в изучении геологических процессов.— В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980, с. 178—193.
155. Огородов Н. В., Вольнец О. Н., Колосков А. В., Пополитов Э. И. Дикий Гребень.— Бюл. вулканологич. станций, 1978, № 54, с. 75—88.
156. Огородова А. С. Современная рудная минерализация в районе Южно-Камбалных паровых струй (Камчатка).— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971, с. 305—308.
157. Огородова А. С. Особенности гидротермального процесса в зоне кислотного выщелачивания.— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 173—184.
158. Оки Н., Хирао Т., Хирага С. Геотермальная активность вулкана.— В кн.: Вулканизм островных дуг. М.: Наука, 1977, с. 137—146.
159. Омото Х., Рай Р. О. Изотопный состав водорода и кислорода флюидных включений в минералах из месторождений Куроко, Япония.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 449—463.
160. О'Нил Дж. Р., Зильберман М. Л. Соотношения стабильных изотопов в эпитермальных месторождениях золотосеребряных руд.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 338—357.
161. Пампура В. Д. Процессы тепло-массообмена в гидротермальных системах.— Геохимия, 1975, № 12, с. 1853—1863.
162. Пампура В. Д. Минералообразование в гидротермальных системах. М.: Наука, 1977. 202 с.

163. Пампура В. Д. Геохимия минералообразующих растворов Паужетской гидротермальной системы (Южная Камчатка).— В кн.: Проблемы геохимии эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1977, с. 177—186.
164. Пампура В. Д. Гидротермы долгоживущих вулканических центров. М.: Наука, 1981. 178 с.
165. Пампура В. Д., Кочергин В. Н. Геотермические модели гидротермальных систем вблизи поверхностных условиях.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1974, с. 211—218.
166. Пампура В. Д., Кочергин В. Н. Физико-химические условия минералообразования в гидротермальных системах.— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 152—155.
167. Пампура В. Д., Новиков В. М. Геохимия поровых растворов из зон рудообразования современных вулканических областей (на примере Паужетской гидротермальной системы).— Геохимия, 1975, № 4, с. 614—623.
168. Пампура В. Д., Бальшев О. А. Модель тепло-массообмена при взаимодействии минералообразующих поровых растворов с горными породами в гидротермальных условиях.— В кн.: Кинетика и динамика геохимических процессов. Вып. 2. М.: Изд. ВИМС, 1976, с. 64—81.
169. Пампура В. Д., Кочергин В. Н., Бальшев О. А. Физико-математические модели природных гидротермальных систем. М.: Наука, 1973. 124 с.
170. Пампура В. Д., Карпов И. К., Казьмин Л. А. Физико-химическая модель современной гидротермальной системы (на примере Паужетского месторождения термальных вод).— Геохимия, 1976, № 3, с. 347—359.
171. Пампура В. Д., Хлебникова А. А., Цыханский В. Д. Микроколичества золота в современных гидротермах Камчатки.— В кн.: Ежегодник-1975 СибГЕОХИ. Иркутск, 1976, с. 315—317.
172. Пампура В. Д., Плюснин Г. С., Сандимирова Г. П. Изотопный состав стронция современных гидротерм Камчатки.— Геохимия, 1977, № 7, с. 1087—1091.
173. Пампура В. Д., Пополитов Э. И., Вольнец О. Н. и др. Геохимические особенности четвертичных вулканитов Южно-Камчатского вулканического пояса.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, 1979, с. 70—74.
174. Пампура В. Д., Вольнец О. Н., Пополитов Э. И. Геохимические особенности четвертичных вулканитов.— В кн.: Долгоживущий центр эндогенной активности на Южной Камчатке. М.: Наука, 1980, с. 66—76.
175. Пампура В. Д., Карпов И. К., Казьмин Л. А. Физико-химическая модель равновесного компонентного состава системы $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в области 49—1000 бар и 25—300°C.— Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 989—992.
176. Петровская Н. В. Самородное золото. М.: Наука, 1977. 380 с.
177. Петровская Н. В., Бернштейн П. С., Мирчинск С. Г., Андреева М. Г. Геологическое строение, минералогия и особенности генезиса золоторудных месторождений Балейского рудного поля (Восточное Забайкалье). М.: Наука, 1961. 143 с.
178. Петровская Н. В., Сафонов Ю. Г., Шер О. Д. Формации золоторудных месторождений.— В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений. Т. 2. М.: Наука, 1976, с. 3—110.
179. Пийп Б. И. Термальные ключи, типы вод Камчатки. — СОПС АН СССР. Сер. Камчатская, 1937, вып. 2. 268 с.
180. Пийп Б. И., Иванов В. В., Аверьев В. В. Паужетские высокотермальные воды Камчатки как источник геотермической энергии.— В кн.: Труды Конференции ООН по новым источникам энергии, Рим, 1961, с. 331—346.
181. Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971, с. 229—239.
182. Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая характеристика Узонской термоаномалии.— В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974, с. 83—110.
183. Пилипенко Г. Ф. Парогидротермы кальдеры Узон.— В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976, с. 237—265.
184. Платонова Э. Л., Ковалишин З. И., Сасин Г. Г., Братусь М. Д. Условия образования баритового оруденения в Закарпатье.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 152—156.
185. Пляшкевич Л. Н. Золотое и золотосеребряное оруденение эпитермального типа на Северо-Востоке СССР.— В кн.: Золоторудные формации Дальнего Востока. М.: Наука, 1969, с. 109—112.
186. Поляков А. И., Герасимовский В. И. Геохимия и петрология магматических пород Исландии.— В кн.: Исландия и срединно-океанический хребет. М.: Наука, 1978, с. 7—147.
187. Попов Н. И., Федоров К. Н., Орлов В. М. Морская вода. М.: Наука, 1979. 327 с.
188. Пополитов Э. И., Вольнец О. Н. Геохимические особенности четвертичного вулканизма Курило-Камчатский островной дуги и некоторые вопросы петрогенезиса. Новосибирск: Наука, 1981. 230 с.
189. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 490 с.
190. Проскурjakов А. А., Сотников В. И., Коробейникова А. Ф. Физико-химические условия формирования золоторудного месторождения Каульды.— В кн.: Термо-

- барогеохимия и генетическая минералогия. Новосибирск: изд. ИГиГ, 1975, с. 103—110.
191. Радкевич Е. А. Очерк металлогении тихоокеанского рудного пояса. М.: Наука, 1976. 94 с.
 192. Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
 193. Ревердатто В. В. Величины геотермических градиентов при региональном метаморфизме.— Геол. и геофиз., 1973, № 8, с. 36—43.
 194. Рудич Н. Н. О типах и условиях становления субвулканических тел.— В кн.: Магма малоглубинных камер. М.: Наука, 1970.
 195. Русинов В. Л. О находках пренита и кластическом характере эпидота в породах некоторых областей современного гидротермального метаморфизма.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 2.
 196. Русинов В. Л. Геохимические и физико-химические закономерности прошиплитизации. М.: Наука 1972. 202 с.
 197. Русинов В. Л., Русинова О. В. Вариации вертикальной зональности при околорудной аргиллизации, их причина и петрогенетическое значение.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 10, с. 147—158.
 198. Русинова О. В. Некоторые результаты изучения глинистых минералов Балейского золоторудного месторождения.— Тр. ЦНИГРИ. М., 1968, вып. 79, с. 111—121.
 199. Русинова О. В., Михайлова М. С. Некоторые особенности слоистых силикатов из разновозрастных образований золоторудного месторождения Многовершинное. М.: изд. ЦНИГРИ, 1971, вып. 96, ч. 1, с. 50—55.
 200. Русинова О. В., Русинов В. Л. Состав, структура и закономерности геологического распределения диоктаэдрических калиевых слюд модификации 2М.— В кн.: Очерки по генетической минералогии. М.: Наука, 1976, с.
 201. Русинова О. В., Дриц В. А., Горшков А. И. Структурно-минералогическая характеристика смешанослойного кукеит-монтмориллонита.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 10, с. 95—104.
 202. Рыженко Б. Н. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса.— В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965, с. 96—120.
 203. Рыженко Б. Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 189 с.
 204. Святловский А. Е. Очерк истории четвертичного вулканизма и тектоники Камчатки. М.: Наука, 1967. 218 с.
 205. Селягин О. Б. Карымская группа вулканов. Вулканы Карымский и Малый Семьячик.— В кн.: Вулканы, гидротермальные системы Камчатки. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 105—138.
 206. Серафимова Е. К. Особенности химического состава fumarольных газов Мутковского вулкана.— Бюл. вулканол. станций, 1966, № 42, с. 56—65.
 207. Сергеев К. Ф. Тектоника Курильской островной системы. М.: Наука, 1976. 238 с.
 208. Серезинков А. И., Клименко И. А. Типизация термальных вод Камчатки по химическому составу.— В кн.: Закономерности формирования подземных вод. М.: Недра, 1975, с. 100—113.
 209. Сидоров С. С. Термальные воды Курильских островов.— В кн.: Труды II Всесоюзного вулканологического совещания. Т. 1. М.: Наука, 1966, с. 211—218.
 210. Сидоров А. А., Берман Ю. С., Тренина Т. И. Закономерности размещения и генетические особенности субвулканических рудопроявлений золота и серебра на Чукотке.— В кн.: Золоторудные формации Дальнего Востока. М.: Наука, 1969, с. 113—120.
 211. Смит Дж. Исследование и использование геотермальных ресурсов в Новой Зеландии.— В кн.: Изучение и использование геотермических ресурсов. М.: Мир, 1975, с. 192—225.
 212. Солодов Г. А., Балашов Л. С., Кременицкий А. А. Геохимия лития, рубидия и цезия. М.: Недра, 1980. 231 с.
 213. Сугробов В. М. Паужетские гидротермы Камчатки как пример высокотемпературной водонапорной системы.— В кн.: Гидрогеотермические условия верхних частей земной коры. М.: Наука, 1964, с. 72—85.
 214. Сугробов В. М. Химический состав термальных вод, вскрываемых скважинами.— В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965, с. 64—75.
 215. Сугробов В. М. Паужетская гидротермальная система на Камчатке. Автореф. канд. дис. М., 1966. 20 с.
 216. Сугробов В. М. Геотермальные энергоресурсы Камчатки и перспективы их использования.— В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976, с. 267—281.
 217. Сугробов В. М., Сугрובה Н. Г. Температура в недрах Паужетского месторождения по данным разведочных скважин.— В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965, с. 43—48.
 218. Сугрובה Н. Г., Сугробов В. М. Режим высокотемпературных подземных вод и влияние на него опытной эксплуатации.— В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1975, с. 186—206.
 219. Тейлор Х. П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротер-

- мального изменения вмещающих пород и рудообразования.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 213—298.
220. Толстухин О. Н. Термальные воды Камчатки и проблемы их освоения.— Сов. геология, 1958, № 2, с. 119—133.
 221. Томашенко А. Н., Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В. Эпигенетическая зональность и координационное положение Al в диоктаэдрических минералах глин.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 161—164.
 222. Трухия Ю. П. Вариации химизма гидротерм и распределение ассоциаций вторичных минералов в гидротермально измененных породах (на примере Паратунского месторождения термальных вод).— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970, с. 13—46.
 223. Трухия Ю. П. О механизме перераспределения вещества при гидротермальном метасоматозе пород Больше-Банного геотермального месторождения.— В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 155—161.
 224. Трухия Ю. П., Петрова В. В. Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976. 177 с.
 225. Трухия Ю. П., Шувалов Р. А. Современный гидротермальный процесс в эволюции вулканизма. М.: Наука, 1979. 134 с.
 226. Удазума Я., Насу Х. Химические исследования горячих источников Японии. Геохимическое изучение галлия в горячих источниках.— J. Chem Soc. Japan pure chem., 81, 1960, № 5, с. 732—736.
 227. Федотов С. А., Фарберов А. И. Об экранировании поперечных сейсмических волн в магматическом очаге в верхней мантии в районе Авачинской группы вулканов.— В кн.: Вулканизм и глубинное строение Земли. М.: Наука, 1966, т. III, с. 43—48.
 228. Федотов С. А., Потапова С. В. Предварительная карта тел на глубинах 30—100 км в верхней мантии под Камчаткой, экранирующих P и S-волны.— В кн.: Сейсмичность и сейсмический прогноз, свойства верхней мантии и их связь с вулканизмом на Камчатке. М.: Наука, 1974, с. 176—179.
 229. Фрейд Г. М. Вулканотектонические структуры, вулканотектонические системы.— В кн.: Геодинамика, магмообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 124—133.
 230. Фрейд Г. М., Рыбалко Р. И. Вулканотектонические структуры Восточного Сихотэ-Алиньского вулканического пояса. Томск, 1972. 150 с.
 231. Хитаров Н. И., Хундадзе А. Г., Сендеров Э. Э., Шибасва Н. П. Влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов.— Геохимия, 1970, № 6, с. 678—692.
 232. Чирков А. М., Барабанов Л. Н., Башарина Л. А., Зеленев К. К. Состояние некоторых вулканов Курильских островов летом 1970 г.— Бюл. вулканологич. станций, 1972, № 48, с. 33—39.
 233. Шаранов В. Н., Симбирев И. Б., Третьяков Г. А. и др. Магматизм и гидротермальные системы Мутновского блока Южной Камчатки. Новосибирск: изд. ИГиГ, 1979. 149 с.
 234. Щенотьев Г. М. Основные черты геологического строения и закономерности золотосеребряного оруденения в Центральной Камчатке. М.: изд. ЦНИГРИ, 1974. 170 с.
 235. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
 236. Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. 248 с.
 237. Эллис А. Количественная интерпретация химических данных гидротермальных систем.— В кн.: Изучение и использование геотермических ресурсов. М.: Мир, 1975, с. 272—297.
 238. Эллис А., Уилсон С. Геохимия ионов щелочных металлов в гидротермальной системе Вайракей.— В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965, с. 108—127.
 239. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1976. 280 с.
 240. Эрлих Э. П. Новые данные о вулканотектонических структурах Камчатки и вопросы развития четвертичного вулканизма.— Геотектоника, 1966, № 6, с. 48—63.
 241. Эрлих Э. П. Современная структура и четвертичный вулканизм западной части Тихоокеанского кольца. Новосибирск: Наука, 1973. 220 с.
 242. Эрлих Э. П., Мелекесцев И. В. Проблема ритмичности и синхронности вулканизма в кайнозое.— В кн.: Геодинамика, магмообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 104—123.
 243. Югай Т. А. Гидротермальный метаморфизм и золотое оруденение на месторождении Белая Гора.— Геол. и геофиз., № 5, 1967, с. 55—63.
 244. Юхара К. Роль гидротермальной тепловой разгрузки в Японии.— В кн.: Вулканизм островных дуг. М.: Наука, 1977, с. 126—135.
 245. Allen G. T., Day A. L. Steam wells and other thermal activity at «The Geysers» California, Carnegie Inst. Washington, Publ. 1927, 378.
 246. Arnorsson S. Geochemical studies of thermal waters in the southern lowlands of Iceland.— Geothermics, Spes. Issue 2, 1970, v. 2, pt. 1, p. 547—552.

247. **Arnorsson A., Björnsson S., Gislason G., Gudmundsson G.** Systematic exploration of the Krisuvic High-Temperature Area, Reykjanes peninsula, Iceland.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 2, p. 853—870.
248. **Bacon C. R., Macdonald R., Smith R., Baedecker P. A.** Pleistocene high-silica rhyolites of the Coso volcanic field, Inyo Country, California.— *J. Geoph. Res.*, 1981, v. 86, N B11, p. 10223—10241.
240. **Baldi P., Ferrara G. C., Panichi C.** Geothermal research in Western Campania (Southern Italy): chemical and isotopic studies of thermal fluids in the Campi Flegrei.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 1, p. 687—697.
250. **Banwell C. I.** Thermal energy from the earth crust.— *J. Geol. and Geoph. New Zealand*, 1963, v. 6, p. 52—69.
251. **Banwell C. J., Cooper E. R., Thompson G. E. K., McCree K. J.** Physics of the New Zealand thermal area.— *N. Z. Dept. Scient. and Industr. Res. Bull.*, 1957, v. 123, p. 109.
252. **Banwell C. J., Gomes Valle R.** Geothermal exploration in Mexico 1968—1969.— *Geothermics, Spec. Issue 2*, v. 2, pt. 1. *Proc. Unit. Nat. Sympos.*, Pisa, Italy, 1970, p. 27—41.
253. **Barnes I., Downes C. J., Halston J. R.** Warm springs, South Iceland, New Zealand and their potential to yield laumontite.— *Amer. J. Sci.*, 1978, v. 278, N 10, p. 1412—1427.
254. **Barnes I., Hinkle M. E., Rapp J. B. e. a.** Chemical composition of naturally occurring fluids in relation to mercury deposits in Part of North-Central California.— *Geol. Surv. Bull.*, 1973, 1382-A, p. 19.
255. **Barton P. B., Bethke P. M., Toulmin P.** Equilibrium in ore deposits.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Paper.*, 1963, v. 1, p. 171—185.
256. **Bischoff J. L., Seyfried W. E.** Hydrothermal chemistry of seawater from 25 to 350°C.— *Amer. J. Sci.*, 1978, v. 278, p. 838—860.
257. **Böðvarsson G.** Physical characteristics of natural heat resources in Iceland.— *United Nations Conf. New Sources Energy, Rome*, 1961, v. 2, p. 82.
258. **Boger P. D., Faure G.** Strontium isotope stratigraphy of a Red sea core.— *Geol.*, 1974, v. 2, N 4, p. 181—183.
259. **Boyd F. R.** Welded tuffs and frows in the Rhyolite plateau of Yellowstone Park.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1961, v. 72, N 3, p. 387—425.
260. **Borcos M., Gheorghita I., Lang B.** Neogene hydrothermal ore deposits in the volcanic Gutii Mountains. I. Ilba-Baita metallogenic district: *Rev. Romanie de Geologic.*— *Geophys. et Geograph. Ser. Geol.*, 1974, v. 18, p. 19—37.
261. **Browne P. R. L.** Minimum age of the Kawerau Geothermal field North Iceland, N. Z.— *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 1979, v. 6, p. 213—215.
262. **Browne P. R. L., Ellis A. J.** The Ohaki — Broadlands hydrothermal area, New Zealand. Mineralogy and related Geochemistry.— *Amer. J. Sci.*, 1970, v. 269, N 2, p. 97—131.
263. **Calamai A., Cataldi R., Dall'aglio M., Ferrara G. C.** Preliminary report on the Cesano Hot Brine Deposit.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 1, p. 305—313.
264. **Christiansen R. L., Blank H. R.** Volcanic evolution of the Yellowstone rhyolite plateau and eastern Snake River Plain, USA.— In: *Symposium on Volcanoes and their Roots*, Volume of Abstracts. Oxford, England, Int. Assoc. Volcanology and Ghem. of the Earth's Interior. 1969, p. 220—221.
265. **CODATA recommended Key values for thermodynamics, 1977.** Report of the CODATA Task Group on Key values for Thermodynamics, 1977.— *J. Chem. Thermodyn.*, 1978, N 10, p. 903—906.
266. **Cole J. W.** Structure, petrology and genesis of Cenozoic volcanism, Taupo Volcanic Zone, N. Z.— *N. Z. Journ. of Geol. and Geoph.*, 1980, v. 22, N 6, p. 631—657.
267. **Corlis J. B., Lyle M., Dymond J. R., Crane K.** The chemistry of hydrothermal sediment mound deposits near the Galapagos Rift.— *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1978, v. 40, p. 12—24.
268. **Craig H., Boato G., White D. E.** Isotopic geochemistry of thermal waters.— *Proc. 2-nd Conf. Nuclear Processes in geologic settings*, Nat'l. Research Council, Nuclear Sci. Ser. Rept. 1956, 49, p. 29—38.
269. **Craig H.** The isotopic geochemistry of waters and carbon in geothermal areas.— In: *Tongiorgi E. ed., Nuclear Geology on geothermal areas*, Spoleto, Pisa, Consiglio Nazionale della Ricerche Laboratorio de Geologia nucleare. 1963, p. 17—35.
270. **Cuellar G.** Behavior of silica in geothermal waste water.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Dev. op. and Use of Geothermal Res.*, 1976, v. 2, p. 1343—1348.
271. **Cusicanqui H., Mahon W. A. J., Ellis A. J.** The geochemistry of the EL Tatio geothermal field, Northern Chile.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 1, p. 703—711.
272. **Doe B. R., Hedge C. E., White D. E.** Preliminary investigations of the source of lead and strontium in deep geothermal brines underlying the Salton sea geothermal area.— *Econ. Geol.*, 1966, v. 61, N 3, p. 462—483.
273. **De Donder Th.** *Lecons de Thermodynamique et de chimie physique.* Paris, 1920.

274. Duffield W. A., Bacon C. R., Dalrymple G. B. Late Cenozoic volcanism, Geochronology and structure of the Coso Range, Inyo County, California.— *J. Geoph. Res.*, 1980, v. 85, N B5, p. 2381—2404.
275. Eaton G. P., Christiansen R. L., Lyer H. M. e. a. Magma beneath Yellowstone National Park.— *Science*, 1975, v. 188, N 4190, p. 787—796.
276. Elhara S., Yuhara K., Noda T. Hydrothermal system and the origin of the volcanic gas of Kuji — Iwoyama Volcano, Japan, deduced from heat discharge, water discharge and volcanic gas emission data.— *Bull. Vol. Soc. of Japan*, 1981, v. 26, N 2, p. 10—21.
277. Eislinger E. V., Savin S. M. Mineralogy and oxygen isotope geochemistry of the hydrothermally altered rocks of the Ohaki — Broadlands, New Zealand Geothermal area.— *Amer. J. Sci.*, 1973, v. 273, N 3, p. 240—267.
278. Ellis A. J. The effect of temperature of the ionization of hydrofluoric acid.— *J. Chem. Soc.*, 1963, N 9, p. 4300—4304.
279. Ellis A. J. Volcanic hydrothermal areas and the interpretation of thermal waters compositions.— *Bull. Vol.*, 1966, v. 29, p. 575—584.
280. Elder J. W. Heat and mass transfer in the Earth: Hydrothermal systems.— *New Zeal. Dept. Sci. industr. Res. Bul.*, 1966, v. 169, p. 115.
281. Elderfield H., Greaves M. Strontium isotope geochemistry of Icelandic geothermal systems and applications for sea water chemistry.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1981, v. 45, p. 2201—2212.
282. Ellis A. J. Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems.— *Geothermics*, special issue 2, 1970, v. 2, pt. 1, p. 516—528.
283. Ellis A. J., Wilson S. H. The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system.— *New Zeal. Journ. Geol. and Geoph.*, 190, v. 3, N 4.
284. Ellis A. J., Anderson D. W. The geochemistry of bromine and iodine in New Zealand thermal waters.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1961, v. 4, N 3, p. 415—430.
285. Ellis A. J., Sewell R. Boron in waters and rocks of New Zealand hydrothermal areas.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1963, v. 6, N 4, p. 589—606.
286. Ellis A. J., Machon W. A. J. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. P. 1.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1964, v. 28, p. 1323—1357.
287. Ellis A. J., Machon W. A. J. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. P. 1.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1967, v. 31, N 4, p. 519—538.
288. Ellis A. J., Machon W. A. J. Chemistry and geothermal systems. N. Y., 1977, p. 400.
289. Ewart A. The Taupo quarternary promise sequence and its bearing on the predication of future ash aruptions.— *New Zeal. Tourn. Geol. and Geoph.*, 1964, v. 7, N 1, p. 101—105.
290. Ewart A. Rewiew of mineralogy and chemistry of the acidic volcanic rocks of Taupo volcanic zone, New Zealand.— *Bull. Vol.*, 1966, v. 29, p. 147—172.
291. Ewart A., Taylor S. R., Capp A. C. Trace and minor element geochemistry of the rhyolitic volcanic rocks, Central North Iceland, New Zealand.— *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1968, v. 18, p. 76—104.
292. Ewart A., Hildreth W., Carmichael I. S. E. Quaternary acid magma in New Zealand.— *Contr. Miner. Petrol.*, 1975, v. 51, p. 1—27.
293. Ewers G. R., Keays R. R. Volatile and precious metal zoning in the Broadlands geothermal field. N. Z.— *Econ. Geol.*, 1977, v. 72, N 7, p. 1337—1354.
294. Fournier R. O., Thompson J. M., Austin C. F. Interpretation of chemical analysis of waters collected from two geothermal wells at Coso, California.— *J. Geoph. Res.*, 1980, v. 85, N B5, p. 2405—2410.
295. Giggenschbach W. Isotopic composition of waters of the Broadlands geothermal field.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1971, v. 14, p. 959—970.
296. Giggenschbach W. The Chemistry fo Crater Lake, Mt. Raupehu (New Zealand) during and after the 1971 active period.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1974, v. 17, p. 33—45.
297. Guisca D. Die Adularisierung der Vilkanite in der Gegend von Baia Mare.— *Acta geol. Acad. Sci. Hungaruae*, m. 7, fasc. 1/2, 1961, p. 25—32.
298. Glover R. B. A chemical survey of the Wairakei springs.— *N. Z. DSIR Chemistry Division DL 118/16-RBG/2*, 1962.
299. Glover R. B. Recent chemistry of the Wairakei Geyser Valley Springs.— *N. Z. DSIR Chemistry Division, DL 118/16-RBG/18*, 1967.
300. Glover R. B. Chemical and physical changes at Geyser Valley, Wairakei, and their relationship to changes in borefield performance.— *Geochemistry, DSIR Bull.* 218, 1977, p. 19—17.
301. Golding R. M., Speer H. G. Alkali ion analysis of thermal waters in New Zealand.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1961, v. 4, N 2, p. 203—213.
302. Gottfried D., Rowe J. J., Tilling R. I. Distribution of Gold in Igneous Rocks.— *Geol. Surv. Prot. Paper*, 1972, v. 727, p. 42.
303. Grange I. I. The geology of the Rotorua-Taupo subdivision.— *New Zeal. Geol. Surv. Bull.*, 1937, p. 37.
304. Grindlay G. W. Geology of New Zealand Geothermal Steam Field.— *United Nations Conf. on New Sources of energy, Rome, Paper 35/G/34*, 1961, v. 2, p. 1, p. 237—245.
305. Grindley G. W., Browne P. R. L. Subsurface Geology of the Broadlands Geothermal Field.— *New. Zeal. Geol. Surv. Rep.*, 1968, v. 34, p. 41.

306. Gringarten A. C., Stieltjes L. Study of a geothermal field in the Asal active volcanic rift zone.— Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford Univ., Palo Alto, California, USA, Dec. 15–17, 1975, p. 5–7.
307. Gupta M. L., Narain H., Gaur V. K. Geothermal provinces of India as indicated by studies of thermal springs. Terrestrial heat flow and other parameters.— Proc. Soc. United. Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 387–396.
308. Hayashida T., Ezima Y. Development of Otake geothermal field.— Geothermics, Special Issue 2, v. 2, pt. 1, Proc. United Nations Sympos., Pisa, Italy, 1970, p. 208–221.
309. Harvey R. D., Vitaliano C. J. Wall-rock alteration in the Goldfield district, Nevada.— J. Geol., 1964, v. 72, N 5, p. 564–580.
310. Healy J. Preliminary account of hydrothermal conditions at Wairakei New Zealand.— Eighth Pacific Science Congress, Proceedings, 1957, v. 2, p. 214–227.
311. Healy J. Structure and volcanism in the Taupo volcanic zone, New Zealand.— Amer. Geoph. Union Monographs, 1962, s. 6, p. 151–157.
312. Helgeson H. C. Evolution of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1968, v. 32, p. 853–877.
313. Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1969, v. 267, N 7, p. 729–804.
314. Helgeson H. C., Delany J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rockforming minerals.— Amer. J. Sci., 1978, v. 278-A, p. 229.
315. Hildreth W. Gradients in silicic magma chambers: in implications for lithospheric magmatism.— J. Geoph. Res., 1981, v. 86, N B11, p. 10153–10192.
316. Hirano T., Oki Y. Geochemistry of ground waters of Hakone Caldera.— Bull. Hot Springs Res. Inst. Kanagawa Prefect., 1971, v. 2, p. 89–108.
317. Honda S., Muffler L. J. R. Hydrothermal alteration in core from research drill hole Y-1, Upper Geyser Basin, Yellowstone National Park, Wyoming.— The Amer. Miner., 1970, v. 55, N 9–10, p. 1714–1737.
318. Isacks B., Oliver J., Sykes L. R. Seismology and new global tectonics.— J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 18, p. 5855–5899.
319. Isozaki A., Utsumi S., Yoshida M. e. a. Boron contents in condensed waters from fumaroles at Satsuma — Iwo — Jima volcano.— Bull. Vol. Soc. of Japan, 1975, v. 20, N 3, p. 133–141.
320. Iwasaki I., Ozawa T., Yoshida M. e. a. Volcanic gases in Japan.— Bull. of the Tokio Inst. Technology, 1962, N 47, p. 1–53.
321. Iwasaki I., Ozawa T., Yoshida M. Differentiation of volcanic emanation around the boiling point of water in geothermal regions in Japan.— Bull. Vol., 1966, v. 29, p. 517–528.
322. Iwasaki I., Yamaga K. Amount of substances and heat energy discharged from hot springs in Japan.— Bull. Vol. Soc. of Japan, 1973, v. 18, N 3, p. 143–152.
323. Jakes P., White A. J. Major and trace element abundances in volcanic rocks of orogenic areas.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, v. 83, N 1, p. 29–40.
324. Kartokusumo W., Mahon W. A. J., Seal K. E. Geochemistry of the Kawah Kamojang geothermal system, Indonesia.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 757–759.
325. Katsui Y., Oba Y., Ando S. e. a. Petrochemistry of the duaternary volcanic rocks of Hokkaido, North Japan.— Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, 1978, v. 18, N 3, p. 449–484.
326. Keith T. E. C., Muffler L. J. P. Minerals during cooling and hydrothermal alteration of ash flow tuff from Yellowstone drill hole Y-5.— J. Vol. Geotherm. Res., 1979, v. 3, p. 373–402.
327. Krishnaswamy V. S. A review of Indian geothermal provinces and their potential for energy utilization.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 143–156.
328. Kristmannsdóttir H. Hydrothermal alteration of basaltic rocks in Icelandic geothermal areas.— Proc. Soc. Unit. Nat. Symp. Dev. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 441–445.
329. Kubota S., Berg E. Evidence for magma in the Katmai volcanic range.— Bull. Vol., 1967, v. 31, N 5, p. 175–214.
330. Lahsen A., Trujillo K. The geothermal field of the El Tatio, Chile.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 170–177.
331. Lang B. The base metals-gold hydrothermal ore deposits of Baia Mare, Romania.— Econ. Geol., 1979, v. 74, p. 1336–1351.
332. Lanphere M. A., Dalrymple G. B., Smith R. L. K — Ar ages of Pleistocene rhyolitic volcanism in Coso Range, California.— Geology, 1975, v. 3, p. 339–341.
333. Larson J. W. Thermodynamics of divalent metal sulfate dissociation and the structure of the solvated metal sulfate ion pair.— J. Phys. Chem., 1970, v. 74, N 18, p. 3392–2296.
334. Lister C. R. B. Qualitative theory on the deep end of geothermal systems.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 459–463.

335. **Lloyd E. F.** *The hot springs and hydrothermal eruptions of Waiotapu.*— *New Zeal. Journ. Geol. and Geophys.*, 1959, v. 2, N 1—2, p. 141—176.
336. **Lloyd E. F.** *Geology and hot springs of Orakeikorako.*— *New Zeal. Geol. Surv. Bull.*, 1972, v. 85, p. 164.
337. **Lovering T. S.** Halogen-acid alteration of ash fumarole N 4. Valley of ten thousand smokes, Alaska.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1957, v. 68, N 12, p. 1585—1604.
338. **Macdonald W. J. P., Muffler L. J. P.** Recent geophysics exploration of the Kawerau geothermal field, North Iceland, New Zealand.— *J. Geol. and Geoph.*, 1972, v. 15, p. 303—317.
339. **Machon W. A. J.** A chemical survey of the steam and water discharged from drillholes and hot springs at Kawerau.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1963, v. 5, p. 417—433.
340. **Machon W. A. J.** Fluorine in the natural thermal waters of the New Zealand.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1964, v. 7, N 1, p. 3—38.
341. **Machon W. A. J.** Waimangu geochemistry in New Zealand volcanology. Central Volcanic Region.— *Geol. Surv., Information Series*, 1965, v. 50, p. 46—48.
342. **Machon W. A. J.** Silica in hot water discharged from drillholes at Wairakei, New Zealand.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1966, v. 9, p. 135—144.
343. **Machon W. A. J., Klyen L. E.** Chemistry of the Tokaanu-waihi hydrothermal area.— *New Zeal. Journ. Sci.*, 1968, v. 11, N 1, p. 140—158.
344. **Machon W. A. J., Finlayson J. B.** The chemistry of the Broadlands Geothermal area, New Zealand.— *Amer. J. Sci.*, 1972, v. 272, N 1, p. 48—66.
345. **Machon W. A. J., McDowell G. P.** Magmatic-volcanic steam: its role in geothermal areas.— *Geochemistry*, 1977, *DSIR Bull.*, 1977, v. 218, p. 11—17.
346. **Mathews V., Anderson C. E.** Yellowstone convection plume and break-up of the western United States.— *Nature*, 1973, v. 243, p. 158—159.
347. **Matsubaya O., Sakai H., Kasachi J., Satake H.** Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems.— *Geochem. J.*, 1973, v. 7, N 3, p. 123—151.
348. **Mazor E., Manon M.** Geochemical tracing in producing geothermal fields: A case study at Cerro Prieto.— *Geothermics*, 1979, v. 8, p. 231—240.
349. **Mercado S.** Chemical changes in geothermal well M-20, Cerro Prieto.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1969, v. 80, N 12, p. 2623—2630.
350. **Mercado S.** Movement of geothermal fluids and temperature distribution in the Cerro Prieto Geothermal fields, Baia, California, Mexico.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 1, p. 492—494.
351. **Misutani Y., Asai H., Hamasuna T.** Origin of natural chloride thermal waters from the South-eastern part of Isu Peninsula, Japan.— *Bull. Vol. Soc. of Japan*, 1975, v. 19, N 3, p. 139—150.
352. **Molina R., Banwell C. J.** Chemical studies in Mexican Geothermal fields.— *Geothermics, Spec. Issue 2, v. 2, pt. 1. Proc. Unit. Nat. Sympos., Pisa, Italy*, 1970, p. 1377—1391.
353. **Nagao K., Takaoka N., Matsubayashi O.** Rare gas isotopic composition in natural gases of Japan.— *Earth. Planet. Sci. Let.*, 1981, v. 33, p. 175—188.
354. **Nakamura H., Sumi K.** Geological study of Matsukawa Geothermal area, northeast Japan.— *Japan Geol. Surv. Bull.*, 1967, v. 18, N 2, p. 58—72.
355. **Nakamura H.** Mineral and thermal waters of Japan.— *Geological environment of Matsukawa Geothermal area, Japan.*— *Geothermics, Spec. Issue 2, v. 2, pt. 1, Proc. Unit. Nat. Sympos., Pisa, Italy*, 1970, p. 221—231.
356. **Nakamura H.** Some considerations on an exploration program in geothermal areas.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 1, p. 509—513.
357. **Nakamura H., Sumi K., Katagiri K., Ivata T.** The geological environment of Matsukawa Geothermal area, Japan.— *Geothermics, Spec. Issue 2, v. 2, pt. 1. Proc. Unit. Nat. Sympos., Pisa, Italy*, 1970, p. 221—231.
358. **Nakamura H., Aoki K.** The 1977 eruption of Niragongo volcano. Eastern Africa and Chemical composition of the ejecta.— *Bull. Vol. Soc. of Japan*, 1980, v. 25, N 1, p. 17—32.
359. **Narn I. A., Self S.** Explosive eruptions and pyroclastic avalanches from Ngauruchoe in February 1975.— *J. Vol. Geotherm. Res.*, 1978, v. 3, N 1, p. 39—60.
360. **Nash T. J.** Fluid-inclusion studies of some Gold deposit in Nevada.— *U. S. Geol. Surv. Prot. Paper 800-C*, 1972, p. C15—C19.
361. **Noguchi K., Goto T., Ueno S., Imahashi M.** Geothermal investigation of the strong acid water from the Bored Wells in Hakone, Japan.— *Geothermics, Spec. Issue 2, 1970, v. 2, pt. 1, p. 561—563.*
362. **Okii Y., Hirano T.** The geothermal system of the Hakone volcano.— *Geothermics, Spec. Issue 2, 1970, v. 2, pt. 2, p. 1157—1166.*
363. **Olafsson J., Riley J. P.** Geochemical studies on the thermal brine from Reykjanes (Iceland).— *Chem. Geol.*, 1978, v. 21, p. 219—237.
364. **Ossaka J., Ozawa T.** Volcanic gases and Sublimates of Akita-Komagatake.— *Bull. Vol. Soc. of Japan.*, 1971, v. 16, N 2, 3, p. 184—202.
365. **Parker V. B., Wagman D. D., Garvin D.** Selected Thermochemical Data comparable with the CODATA recommendations. NBSIR-75 — 968.— *Nat. Bur. Stand.*, 1976. 16 p.

366. Pichler H., Zeil W. The Cenozoic rhyolite-andesite association of the Chilean Andes.— Bull. Vol., 1972, v. 35, p. 424—452.
367. Purks J. M. Cluster-analysis applied to multivariant geologic problems.— J. Geol., 1966, v. 74, N 5, p. 703—715.
368. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. London — New York — Toronto, 1954. 400 p.
369. Reardon E. J., Langmuir D. Thermodynamic properties of the ion pairs $MgCO_3$ and $CaCO_3$ from 10 to 50°C.— Amer. J. Sci. 1974, v. 274, N 6, p. 599—612.
370. Reed M. J. Geology and hydrothermal metamorphism in the Cerro Prieto geothermal field, Mexico.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 539—547.
371. Renner J. L., White D. E., Williams D. L. Hydrothermal convection systems. Assessment of Geothermal Resources of the United States.— Geol. Surv. Circ., 1975, v. 726, p. 5—57.
372. Ritchie J. A. Arsenic and antimony in some New Zealand thermal waters.— New Zeal. Journ. Sci., 1961, v. 4, N 2, p. 218—229.
373. Ritche J. A. A determination of some base metals in Broadlands geothermal waters.— New Zeal. Dept. Sci. Industr. Res. Chemistry Div. Rept. CD. 2164, 1973, p. 24.
374. Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamics properties of minerals and related substances at 298. 15K and 1 bar pressure and at higher temperature.— Geol. Surv. Bull., 1978, p. 1452.
375. Romagnoli P., Cuellar G., Jimenes M., Ghezzi G. Hydrogeological characteristics of the geothermal field of Ahuachapan, EL Salvador.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Rev. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 571—574.
376. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H. e. a. Selected values of chemical Thermodynamic properties Circular of the Nat. Bur. Standarts 500. Pt. 1. Washington, U. S. Government Printing Office, 1952.
377. Rowe J. J., Fournier R. O., Morey G. W. Chemical analysis of thermal waters in Yellowstone National Park, Wyoming, 1960—1965.— Geol. Surv. Bull., 1303. 31 p.
378. Sakai H., Matsubaya O. Stable isotope studies of Japanese geothermal systems.— Geothermics, 1977, v. 5, p. 97—124.
379. Sato K. On the types of Japanese volcanic thermal waters.— Japanese Journ. of Geol. Geogr., 1961, v. XXXII, N 2, p. 293—315.
380. Sato K., Ide T. On structural characters and simulations of rock fracturing of geothermal areas in north-eastern Japan.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 575—581.
381. Sawkius F. J., O'Nel J. R., Thompson J. M. Fluid inclusion and Geochemical studies of Vein Gold deposits, Bagio district, Phillipines.— Econ. Geol., 1979, v. 74, p. 1420—1434.
382. Shanker R., Radhi R. N., Arora C. L. e. a. Geothermal exploration of the Puga and Chumathang geothermal fields, Ladakh, India.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 245—258.
383. Sigvaldson G. E. Epidote and related minerals in two deep geothermal drill-holes, Reykjavi and Hveragerdi, Iceland.— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 450-E, 1963, p. 77—79.
384. Sigvaldson G. E. Chemistry of thermal waters and gases in Iceland.— Bull. Vol., 1966, v. 29, p. 590—603.
385. Sigvaldson G. E., Cuellar G. Geochemistry of the Anuachapan thermal area, El Salvador.— Geothermics, Spec. Issue 2, v. 2, pt. 1. Proc. Unit. Nat. Sympos., Pisa, Italy, 1970, p. 1392—1399.
386. Shoell M. Heating and convection within the Atlantic II Deep Geothermal System of the Red Sea.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 583—590.
387. Siegers A., Pichler H., Zeil W. Trace element abundance in the «Andesite» formation in N. Chile.— Geochem. Cosm. Acta, 1966, v. 33, p. 882—887.
388. Stanciu C., Udrescu C., Medesan A. Studii procesului de adularizare a andezitelor neogene din zacamintele suior si Nistru (Muntii Getii).— Ins. geol. St. tehn. econ., ser. A. 8, Bucuresti, 1970, p. 1—25.
389. Stanciu C. Procese de transformare hidrotermala asociate mineralizatiilor dintre Racsas si Dealul Crusii.— Studii tehnice si economice, ser. 1, mineralogie — petrografie, N 6, 1972, p. 37—63.
390. Steiner A. Hydrothermal rock alteration at Wairakei.— Econ. geol., 1953, v. 48, N 1, p. 1—13.
391. Sumi K. Hydrothermal rock alteration of the Matsukawa geothermal area, North-east Japan.— Geol. Surv. of Japan, 1968. 42 p.
392. Sumi K., Takashima I. Absolute ages of the hydrothermal alteration haloes and associated volcanic rocks in some Japanese geothermal fields.— Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res., 1976, v. 1, p. 625—634.
393. Tomassen J., Kristmannsdottir H. High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjavic, Iceland.— Contr. Mineral. and Petrol., 1972, v. 36, p. 123—134.

394. **Tompson B. N.** Quaternary volcanism of the central volcanic region.— *New Zeal. Journ. Geol. and Geophys.*, 1964, v. 7, N 1-2, p. 45-66.
395. **Tonani F.** Geochemical methods of exploration to geothermal energy.— *Geothermics, Spec. Issue 2*, 1970, v. 2, pt. 1, p. 492-515.
396. **Truesdell A. H.** Geochemical techniques in exploration.— *Proc. Soc. United. Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, v. 1, 1976.
397. **Truesdell A. H., Fournier R. O.** Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of Boiling Spring waters of mixed origin.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 1, p. 837-844.
398. **Waiotapu Geothermal field.**— *N. Z. Dep. of Sci. Ind. Res. Bull.*, 1963, v. 155, 140 p.
399. **Weissberg B. G.** Gold-Silver ore-grade precipitates from New Zealand thermal waters.— *Econ. Geol.*, 1969, v. 64, p. 95-108.
400. **White D. E.** Thermal waters of volcanic origin.— *Geol. Soc. of Amer. Bull.*, 1957, v. 68, p. 1637-1658.
401. **White D. E.** Hydrology, activity and heat flow of the Steamboat Springs thermal system, Nashoe county, Nevada.— *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 458-C, 1968, p. 109.
402. **White D. E., Brannock W. W.** The source of heat and water supply of thermal springs with particular references to Steamboat Springs Nevada.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1950, v. 31, N 4, p. 566-574.
403. **White D. E., Graig H., Begeemann F.** Summary of the geology and isotope geochemistry of Steamboat Springs, Nevada.— In: *Nuclear geology on geothermal areas*, Spoleto, 1963, Pisa, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, 1963, p. 9-16.
404. **White D. E., Warning G. A.** Volcanic Emanations.— *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 440-K, 1963, p. 75.
405. **White D. E., Hem J. D., Waring G. A.** Data of Geochemistry. Sixth. Edition. Chapter F. Chemical composition of subsurface waters.— *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 440-F, 1963, p. 40-51.
406. **White D. E., Thompson G. A., Sandberg C. H.** Rocks, structure and geologic history of Steamboat Springs Thermal Area, Washoe County, Nevada. *Geol. Surv. Prof. Paper*, 458-B, 1964, 47 p.
407. **White D. E., Muffler L. J. P., Truesdell A. H.** Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems.— *Econ. Geol.*, 1971, v. 66, N 1, p. 75-97.
408. **White D. E., Barnes I., O'Neil J.** Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin, California, Coast Ranges.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1973, v. 84, N 2, p. 547-560.
409. **Williams D. L., Green K., van Andel T. H. e. a.** The hydrothermal mounds of the Galapagos Rift: observation with DSRV Alvin and Detailed Heat flow studies.— *J. Geoph. Res.*, 1979, v. 84, N B-13, p. 7467-7484.
410. **Wilson S. H.** Chemical investigation at Waiotapu: chapt. 9.— In: *Waiotapu Geothermal Field*, N. Z. DSIR Bull., 1963, v. 155, p. 87-118.
411. **Yamada E.** Study on the stratigraphy of Onikobe area, Miyagi Pref. Japan.— *Japan Geol. Surv. Bull.*, 1972, №. 23, 217 p.
412. **Yamada E.** Geological development of the Onikobe Caldera and its hydrothermal system.— *Proc. Soc. United Nat. Sympos. Develop. and Use of Geotherm. Res.*, 1976, v. 1, p. 655-672.
413. **Yamasaki T., Matsumoto Y., Hayashi M.** The geology and hydrothermal alterations of Otake geothermal area.— *U. N. Symposium on the Development and Utilisation of Geothermal Res.*, Pisa, Proceedings (Geothermics, Spec. Issue 2), 1970, v. 2, pt. 1, p. 197-207.
414. **Yetts L. B., Marshall W.** Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength and temperature in the system $\text{CaSO}_4\text{-NaSO}_4\text{-NaNO}_3\text{-N}_2\text{O}$ to the critical temperature of water.— *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 73, N 1, p. 81-90.
415. **Yokoyama I.** Production rate of magma through volcanoes.— In: *Volcanism and Tectonosphere*. Tokai Univ. Press, 1976, p. 93-101.
416. **Yoshida M., Takahashi K., Yonehara N. e. a.** The fluorine, chlorine, bromine and iodine contents of volcanic rocks in Japan.— *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 1971, v. 44, p. 1844-1859.
417. **Yochida M., Ozawa T.** Amounts of some chemical components discharge from Satsuma - Iwo - Jima volcano in relation to their feeding sources.— *Bull. Vol. Soc. of Japan*, 1981, v. 26, N 1, p. 25-34.
418. **Zies E. G.** The valley of Ten Thousand Smokes.— *Natl. Geogr. Soc. Washington, Contr. Tech. Paper*, 1929, v. 1, N 4, p. 75.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	3
Предисловие	4
Глава I. <i>Геологические особенности развития и существования гидротермальных систем областей современного вулканизма</i>	6
Гидротермальные системы в различных геодинамических обстановках	—
Геохронология гидротермальных систем	10
Связь гидротермальных систем с петрогеохимическими типами и ассоциациями вулканитов	12
Глава II. <i>Геохимия минералообразующих процессов современных гидротермальных систем</i>	15
Геохимические типы минералообразующих растворов	—
Гидротермы глубоких скважин крупнейших гидротермальных систем и их газовый состав	29
Региональные и возрастные особенности составов современных гидротерм	33
Корреляция химического состава вод и теплоэнергетических параметров гидротермальных систем	38
Геохимические типы гидротерм современных вулканических областей	41
Геохимия типоморфных химических элементов современных гидротерм в системе «вода—порода»	45
Гидротермальные изменения вмещающих пород Паужетского месторождения	61
Минералого-геохимическая зональность месторождений современных гидротерм	92
Роль магматического процесса в тепловом питании и формировании химического состава гидротерм	100
Глава III. <i>Аналогии современных гидротермальных систем и малоуглубленных гидротермальных месторождений на примере золоторудной формации</i>	106
Вариации минерального состава гидротермально измененных пород	—
Схемы зональности гидротермально измененных пород. Баланс вещества	109
Распределение ореолообразующих элементов	116
Термобарические условия	117
Качественные геохимические аналогии состава гидротермальных растворов и газов	—
Глава IV. <i>Физико-химическая модель гидротермального процесса</i>	120
Постановка задачи и исходная термодинамическая информация	—
Динамическая модель необратимой геохимической эволюции минералообразования в системе «гидротермальный раствор — горные породы»	123
Заключение	135
Литература	137

2 р. 50 к.

4360