

### III. ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГИДРОТЕРМАХ УЗОНА

Редкие щелочи (литий, рубидий и цезий), а также натрий и калий определялись в пробах воды методом фотометрии пламени. Перед фотометрированием проводилось обогащение упариванием с последующим растворением осадка в 0,05-нормальной соляной кислоте. При определении редких щелочей количества натрия и калия в анализируемых образцах доводились до одинакового эталонного уровня (3300 мг/л натрия и 300 мг/л калия). Ошибка метода составляет 2-3%; чувствительность зависит от обогащения, поэтому в таблице указан в необходимых случаях нижний определяемый предел (табл. 44).

Максимальные содержания редких щелочных элементов приходится на наиболее горячие воды хлоридно-натриевого состава, разгружающиеся в центральных участках гидротермальной аномалии. К периферии со сменой состава вод содержания редких щелочных элементов в них падают. Физико-химическая дифференциация коренного гидротермального потока в зоне разгрузки определяет геохимическое поведение редких щелочных элементов в горячих водах близ земной поверхности. Предварительные исследования показали, что в пар высокотемпературных гидротерм при атмосферном давлении переходит лишь незначительное количество редких щелочных элементов (приблизительно 1/100 часть). Поэтому все количество лития, рубидия и цезия, выносимое с коренным потоком, остается в растворе и мигрирует с жидким дифференциатом парогидротерм. Такой элемент, как хлор, в приповерхностных условиях также связан с жидкой частью дифференциата, поэтому пути хлора и щелочей в момент разделения первичного гидротермального потока совпадают. Чем выше доля хлора в составе вод, тем больше в ней лития, рубидия и цезия (рис. 67).

Таблица 44

**Содержание щелочных элементов в источниках кальдеры Узон**

№ пробы	Место взятия проб	Na	K	Li	Rb		Cs		Li : Rb : Cs Li=100	Ca/Rb	Cl/Na	Cl/K	Cl/Li	Cl/Rb	Cl/Cs	Na/K	Na/Li	Na/Rb	Na/Cs	K/Li	K/Rb	K/Cs	
		мг/л	мг/л	мг/л	% минер.	мг/л	% минер.	мг/л															% минер.
2	Источник: Центральный, II участок Восточного поля	1015	62	6.11	0.17	0.51	0.015	0.43	0.012	100 : 8.3 : 7.0	0.84	1.06	17.4	177	2118	2511	6.4	166	1990	2360	10.1	122	144
12	Источник: Главный грифон, участок оз. Фумарольного	890	130	5.83	0.22	0.59	0.023	0.47	0.017	100 : 10.1 : 8.0	0.80	1.68	11.5	256	2529	3174	6.8	153	1508	1894	22.3	220	277
6	Озеро Малое, участок Южный озерного поля	635	59	2.27	0.06	0.18	0.006	0.068	0.002	100 : 7.9 : 2.8	0.35	1.63	17.5	456	5750	16429	10.8	280	3528	10079	26.0	328	937
15	Источник: Гейзеритовый, участок Южный озерного поля	555	58	1.88	0.09	0.13	0.006	0.06	0.0029	100 : 6.9 : 3.2	0.46	1.59	15.3	472	6823	14783	9.6	295	4209	9250	30.9	446	967
10	Озеро Забытое, участок Теплых болот	455	38	2.04	0.10	0.20	0.010	0.21	0.010	100 : 9.8 : 10.3	1.05	1.70	20.3	379	3865	3681	12.0	223	2275	2167	18.6	190	181
9	Озеро Фумарольное, юго-восточная часть	323	43	1.94	0.11	0.20	0.012	0.16	0.009	100 : 10.3 : 8.2	0.86	1.99	15.2	337	3265	4081	7.6	169	1640	2050	22.2	215	269
11	Озеро Серное, I участок Восточного поля	323	30	1.47	0.07	0.082	0.004	0.12	0.006	100 : 5.5 : 8.2	1.46	1.63	17.5	357	6402	4375	10.8	220	3938	2692	20.4	366	250
1	Источник: Бурлящий III участок Восточного поля	225	24	0.62	0.06	0.048	0.004	0.024	0.002	100 : 7.7 : 3.9	0.56	1.03	9.6	374	4833	9666	9.4	363	4687	9375	38.7	500	1000
16	Источник: Третий, участок горы Белой	280	43	0.45	0.03	0.067	0.004	0.034	0.002	100 : 14.8 : 7.6	0.51	1.11	7.2	693	4657	9176	6.5	622	4178	8235	95.5	642	1265
12	Источник: Пиритовый, участок Теплых болот	110	20	0.32	0.04	0.075	0.011	0.064	0.009	100 : 23.4 : 20.0	0.85	1.55	8.5	531	2267	2657	5.5	344	1466	1719	62.5	287	313
17	Озеро Спичный котел, пл. Щелочна	85	14	0.038	0.005	0.023	0.003	0.004	0.0006	100 : 60.5 : 10.5	0.17	1.14	6.9	2553	4217	24250	6.1	2237	3696	21250	368.4	609	3500
10	Источник: Узонский Нарвал	118	11	0.09	0.007	0.006	0.0005	<0.0038	—	100 : 6.6	—	0.28	3.0	367	5500	—	10.7	1311	1966	—	122.2	1833	—
18	Источник: Последний	64	14	0.44	0.06	0.026	0.004	<0.0038	—	100 : 5.9	—	0.47	2.14	68	1154	—	4.8	145	2462	—	31.8	538	—
15	Источник: Малыш	85	16	0.042	0.006	0.023	0.003	<0.004	—	100 : 55	—	1.19	6.2	2357	4304	—	3.3	2023	3696	—	381.0	696	—
16	Ручей Митин (устье)	40	8	0.027	0.009	0.014	0.005	<0.0038	—	100 : 82	—	0.70	3.5	1037	2000	—	5.0	1481	2857	—	296.2	571	—
13	Озерко, участок озера Фумарольного	20	6	0.037	0.005	0.027	0.003	<0.004	—	100 : 72	—	—	—	—	—	—	3.3	541	741	—	162.2	222	—
19	Источник: Веселый	3.5	1.5	<0.008	—	<0.004	—	<0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	2.3	—	—	—	—	—	—
16	Озеро Кислое, Западное поле	8	6.7	0.024	0.0008	<0.004	—	<0.004	—	—	—	0.173	—	—	—	—	1.2	333	—	—	279	—	—
17	Источник: Черный, котел Западного поля	4	3	<0.008	—	<0.004	—	<0.004	—	—	—	0.35	—	58.3	—	—	1.3	—	—	—	—	—	—

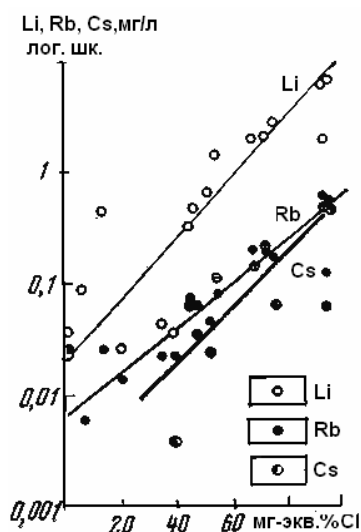


Рис. 67. Зависимость содержаний редких щелочных элементов от хлора

Хлор практически не участвует во вторичном гидротермальном минералообразовании (Набоко, 1963). Он не переходит в поглощенный комплекс пород, т. е. в гидротермальном процессе является сквозным элементом. Хлор в микроколичествах выщелачивается водами из силикатных пород. Если происходит разбавление горячих хлоридно-натриевых вод низкоминерализованными метеорными водами, несущими ничтожные количества хлора, то постоянство отношения хлор/элемент показывает, что исследуемый элемент является сквозным в данном процессе и дополнительно в раствор не поступает. Если отношение падает, существует дополнительный источник исследуемого элемента в раствор, если растет, исследуемый элемент покидает раствор. Коэффициенты  $Cl/Li$ ;  $Cl/Rb$ ,  $Cl/Cs$  с падением хлоридности вод изменяются закономерно колеблются нешироко (для 75-85% проб в 3-4 раза). Подобным образом вынос и привнос редких щелочей не устанавливается - литий, рубидий и цезий в гидротермальной аномалии Узон следует считать элементами сквозными. Правда, в глинистых осадках фиксируется иногда незначительно повышенное содержание лития. Учитывая большое количество гидротермально раствора, контактирующего с осадками за время жизни гидротермальной системы, понятна ничтожность извлечения лития из раствора глинами и незначительность влияния этого процесса на содержание лития в водах.

Отношение  $Cl/Na$  и  $Cl/K$  (рис. 68) падает с уменьшением хлоридности вод, что свидетельствует о дополнительном выносе натрия и калия из пород в воды периферийным участкам месторождения.

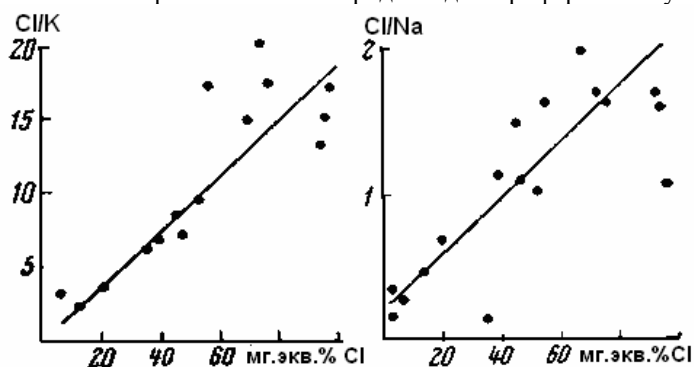


Рис. 68. График изменения отношений  $Cl/K$  и  $Cl/Na$  от содержания хлора

Значение pH не является определяющим фактором содержания редких щелочей. Если максимальные количества редких щелочей связаны с горячими хлоридно-натриевыми водами, имеющими значение pH 7-8, то максимальные количества натрия и калия регистрируются как в слабощелочных, так и в агрессивных сильноокислых водах, активно разрушающих породы. Превалирующие количества редких щелочей выносятся из глубины, для натрия же и калия существует такой дополнительный источник их, как выщелачивание в зоне разгрузки. Выщелачивание редких щелочных элементов из пород на поверхности также, несомненно, происходит, однако количества выщелоченных редких щелочей несоизмеримо меньше количеств, выносимых глубинными водами. Исследования растворов грязевых котлов, где почти все редкие щелочи выщелочены из пород и при этом создаются оптимальные условия накопления редких щелочей в кислом растворе, показывают, что раствор содержит не более первых сотых и нескольких тысячных долей миллиграммов на литр лития и рубидия и еще меньше цезия. Отсюда возможная за счет выщелачивания максимальная добавка редких щелочных элементов в раствор в зоне растекания месторождения составит по литию не более 1/100 части его содержания в коренном потоке, по цезию значительно меньше 1/100 части и по рубидию около 1/10.

Среди парогидротерм Узона источники с высокой температурой не всегда несут высокие количества редких щелочных элементов (рис. 69), а только в случае, если вода источника является производным жидкого дифференциата, и что указывает высокое содержание хлора. Например, источник Главного грифона (70°) оз. Фумарольного содержит 0,47 мг/л цезия, а источник Черный 70° в котле Западного поля, почти не содержащий хлора, - менее 0,004 мг/л цезия.

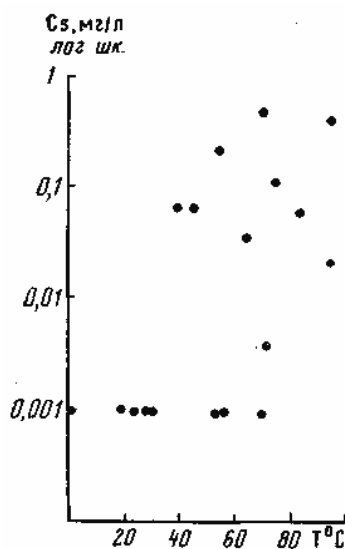


Рис. 69. Зависимость содержания цезия от температуры

Не устанавливается зависимость содержаний редких щелочей от минерализации (рис. 70) для вод с низким содержанием Li, Rb, Cs, что указывает на не всегда одинаковое происхождение минеральной нагрузки и редких щелочных элементов. Часть хлоридов натрия и калия и почти все редкие щелочи выносятся из глубины водами коренного потока. Кроме того, в зоне разгрузки в гидротермальный раствор дополнительно поступают в результате газовых реакций анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и др.) и следом за ними катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.) за счет выщелачивания пород. Редкие щелочи выщелачиваются в очень ограниченных количествах. Высокая минеральная нагрузка при низком уровне редких щелочей обычна для озер и котлов с низким значением pH и преимущественно сульфатами в анионах. Например, в озере Кислом или источнике Черном на Западном термальном поле (см. табл. 44)

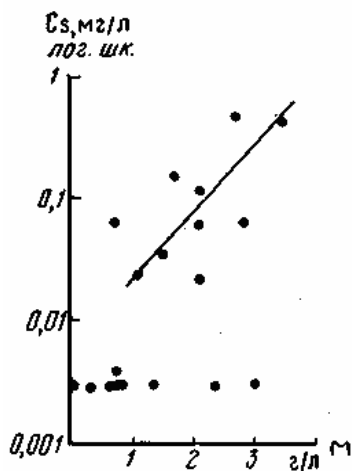


Рис. 70. Зависимость содержания цезия от минерализации

В условиях Узонского термального поля все редкие щелочные элементы очень подвижны. Они мигрируют в растворе, сбрасываются с горячей водов в гидросеть, и только в очень небольших количествах адсорбируются на месте глинистыми осадками. Была сделана попытка определить подвижность редких щелочных элементов относительно друг друга. Растекание термальных вод сопровождается одновременным падением концентраций в них редких щелочей. Если при этом отношение пары элементов не меняется - их подвижности одинаковы; если меняется - подвижности различны и можно определить, какой элемент подвижней. Была составлена серия графиков в координатах  $A/B - C_A$ , где  $A/B$  отношение концентраций двух элементов, а  $C_A$  - концентрация одного из них. Графики позволили составить серию парных неравенств подвижностей и вывести ряд сравнительной подвижности, где удовлетворяются все парные неравенства (табл. 45).

## Сравнительная подвижность щелочных металлов

Характер изменения отношения пары элементов с их рассеянием	Сравнительная подвижность пары элементов	Характер изменения отношения пары элементов с их рассеянием	Сравнительная подвижность пары элементов
Коэффициент Rb/Li растет с рассеянием Rb	$Rb > Li$	Коэффициент Na/Rb слабо растет (почти не меняется) с рассеянием Rb	$Na \approx Rb$
Коэффициент Cs/Rb падает с рассеянием Cs	$Rb > Cs$	Коэффициент K/Rb растет с рассеянием Rb	$K > Rb$
Коэффициент Cs/Li падает с рассеянием Cs	$Li > Cs$	Коэффициент Na/Cs растет с рассеянием Cs	$Na > Cs$
Коэффициент Na/Li растет с рассеянием Li	$Na > Li$	Коэффициент K/Cs растет с рассеянием Cs	$K > Cs$
Коэффициент K/Li растет с рассеянием Li	$K > Li$	Коэффициент Na/K падает с рассеянием K	$K > Na$

Ряд сравнительной подвижности щелочных элементов в гидротермах Узона следующий:  $K > Na > Rb > Li > Cs$ . Этот ряд следует рассматривать как усредненный для вод Узона в зоне растекания, так как физико-химические условия на термальном поле достаточно изменчивые.

Основной особенностью геохимии редких щелочей в горячих водах Узона является четкая приуроченность их высоких количеств к коренному глубинному потоку и сквозной характер в зоне растекания.

Исследования на других гидротермальных месторождениях показали, что эти особенности являются общими отличительными чертами геохимии юдких щелочей термальных вод в зонах разгрузки (Арсанова, 1971).

Для редких щелочных элементов глубинного коренного потока Узонского месторождения и других гидротерм мира такого же физико-химического облика локализации характерно своеобразное соотношение лития, рубидия и цезия  $Li > Rb = Cs$ . Для Узонских хлоридно-натровых вод в среднем  $Li : Rb : Cs = 100 : 9 : 8$ . Подобное соотношение не встречается в природных водах выщелачивания и не возникает в растворе при гидротермальном выщелачивании юрод с фоновым содержанием редких щелочей (Арсанова, 1971). Высокое удержание редких щелочей и особенно цезия при расчете на минеральную часть (см. табл. 44) также указывает на невыщелоченный генезис редких щелочей коренного глубинного гидротермального потока. Можно говорить об эндогенном происхождении редких щелочей в горячих хлоридно-натриевых водах /зона, однако фактический материал по конкретному месторождению не дает возможности различить ювенильный (флюиды мантии) и коровый (флюиды очагов, возникающих при расплавлении участков коры) их генезис.