

К. П. ФЛОРЕНСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ВУЛКАНИЧЕСКИХ
ГАЗОВ

Газовая составляющая вулканических извержений изучена наиболее слабо по сравнению с другими продуктами вулканизма. Причиной этого является, с одной стороны, общая слабая изученность газов в геохимии и петрографии вообще, а с другой — отсутствие длительно сохраняющихся газовых скоплений и необходимость взятия проб газов непосредственно во время их выделения, что представляет ряд методических трудностей.

Между тем, именно изучение летучей фазы позволяет подойти к решению таких кардинальных вопросов вулканологии, как выяснение генетических особенностей воды, определение подъемной силы лавы и возникающих в ней давлений и т. д.

В свете этого сейчас уже необходимо не разрозненное изучение летучих и затвердевших продуктов извержения порознь, а совместное изучение всей сложной системы газ — возгоны — вода — лава, представляющей истинное соотношение вулканогенных продуктов.

Только исходя из такого комплексного изучения, можно составить представление о характере равновесия в магме и возможных сдвигах его при дифференциации и подмешивании экзогенных продуктов.

Первоочередной задачей для выяснения этого вопроса является учет количественных соотношений (дебитов) продуктов разного типа, на что все еще не обращают достаточного внимания. Ведь в анализах вулканического газа даже воду, пары которой обычно являются основной составляющей, часто выражают в несравнимой, весовой, форме или не учитывают вовсе, а при детальном минералогическом изучении возгонов практически отсутствует учет количества образующихся продуктов по отношению к несущей струе газа или вероятному количеству генерирующей их лавы.

Строгая количественная оценка явлений вулканизма сейчас совершенно необходима, и ее отсутствие отрицательно сказывается на возможности появления крупных, обобщающих выводов.

Для критического рассмотрения ряда умозрительных построений сейчас нужны даже приблизительные данные глазомерного порядка.

Для вулканологии прошлого характерно тщательное изучение образующихся продуктов, которое производилось без достаточного изучения самих процессов образования их, т. е. описательное направление.

Это было необходимо для накопления достаточного фактического материала, но теперь, когда вулканология заняла прочное место среди других геологических наук, имеются все предпосылки для развития генетического направления.

По отношению к вулканическим газам своевременность пересмотра наших знаний с генетической точки зрения особенно заметна. Так, например, характерной особенностью газов фумарол является очень значительная примесь воздуха, иногда превышающая 95% по отношению к сухому газу. Между тем остается неясным, где именно происходит смешение глубинных газов с поверхностными и выражает ли такое соотношение особенности вулканических явлений или является результатом несовершенства методов отбора пробы. На возможные пути засоса воздуха и те изменения, которые он вносит в вулканогенные образования, обращалось недостаточно внимания. Явления вторичного разогрева лав, которые Б. И. Пийп связывает с процессами их окисления, с количественной стороны не изучались. Один этот факт показывает, с какими трудностями сталкивается исследователь, изучающий вулканические газы.

Сложность их изучения заставляет искать пути, позволяющие более уверенно говорить об истинном составе газов. Мне представляется, что основными направлениями здесь могут быть следующие.

1) **Повышение техники отбора проб.** Помимо ряда методических усовершенствований, которые здесь должны быть применены, следует отметить необходимость определения дебитов газа и воды, желательность применения в ряде случаев каптажных и мелких буровых работ и необходимость резкого улучшения методики отбора горячих фумарольных и кратерных газов, особенно во время извержения.

2) **Проведение экспериментальных работ у выхода газов.** Сюда могут быть отнесены устройства для фракционного разделения летучих компонентов, применение индикаторов для выяснения путей подсоса воздуха, определение плотности вулканического облака и т. д.

3) **Поиски природных выходов, пригодных для решения отдельных вопросов.**

Отказываясь от обычного описательного метода и имея четкую задачу, в ряде случаев целесообразно искать ответа на поставленный вопрос, не ограничивая себя проявлениями какого-либо одного вулкана, а использовать выбор точки в пределах всего разнообразия природных процессов Камчатско-Курильской вулканической зоны. Так, по естественному каптажу наиболее обещающими являются мокрые выходы газов в кратерных озерах, известные в целом ряде пунктов, и газы некоторых горячих источников, что важно для изучения инертных газов, но может совершенно исказить соотношения кислых, легко растворимых газов.

Крайне важно поставить изучение летучих продуктов центрального кратера, несмотря на значительные методические трудности, возникающие при этом.

4) **Изучение газов, заключенных в поровых пространствах свежих лав и окклюзированных стекловатыми лавами.** При решении этого вопроса необходимо, с одной стороны, изучить газы в их современном состоянии в твердой лаве, получая их методом вакуум-дробления, а с другой стороны — представить их возможное состояние в условиях расплава, извлекая газы методом нагрева.

При этом следует обратить особое внимание на соответствие выбранных образцов поставленной задаче. Вызывает интерес соотношение инертных газов в лавах, что до сих пор слабо изучено.

5) **Ведение систематических наблюдений режимоного характера над деятельностью фумарол с возможно более тонкой характеристикой их во времени.** Наибольший интерес в этом процессе представляет соотношение таких веществ как SO_2/H_2S ,

NH_4/H_2 и O_2 , CO_2/CO , SO_2/Cl , Cl/F и т. д. Это даст возможность представить, как с течением времени изменяется режим фумарол, что особенно интересно по отношению к первичным фумаролам, связанным с глубинным очагом.

Можно выразить полную уверенность, что небольшое количество проб, взятых целеустремленно и на достаточном методическом уровне, позволит гораздо более четко ответить на ряд вопросов, чем многочисленные случайные анализы, преследующие описательные цели.

Нам представляется, что к настоящему моменту многолетними работами вулканологов накоплено достаточно фактических данных для того, чтобы ставить и разрешать такие вопросы.

Если о наличии химически активных газов и выяснений их роли мы часто можем судить по косвенным признакам минералообразования или метаморфизма окружающих пород, анализам сконденсированных паров воды или возгонов, то группа так называемых свободных газов, особенно малоактивных, требует специального внимания. Сюда в первую очередь относятся азот и инертные газы.

Эти газы ведут себя аналогично изотопам, не разделяясь при химических превращениях окружающих веществ, и служат хорошими показателями изменения физических состояний. Исключение представляет азот, но его реакционная способность также ограничена, что облегчает расшифровку параметров химического превращения.

При изучении этой группы газов следует обратить внимание на некоторые закономерности их геохимии, установленные при изучении газов геологических платформ, отражающих экзогенные процессы. Их четкое представление даст возможность выделить специфические черты процессов, отличающие вулканогенный цикл.

Газы геологических платформ отличаются тесной связью с гидросферой, с которой они находятся в непрерывном контакте через капиллярную «волосную» воду горных пород.

Аргон равномерно распределен в водах и находится в состоянии подвижного равновесия с атмосферой. Общее его количество, приходящееся на 1 л холодной воды источников, для Сибири колеблется от 0,2 до 0,6 мл/л, составляя в среднем около 0,4 мл/л.

Обогащения природных вод и газов радиогенным аргоном в этих условиях не было обнаружено. Его не обнаружили и в некоторых обследованных термальных источниках. (табл. 1).

Таблица 1

Изотопный состав аргона свободных газов азотных термальных источников в процентах (анализ А. В. Трофимова)

| № п/п | Источник | t° | Ar ³⁸ /Ar ⁴⁰ | Ar ³⁹ /Ar ³⁸ | Ar ³⁹ /Ar ⁴⁰ |
|-------|--------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | Воздух (эталон) | — | 0,377 | 5,3 | 0,063 |
| 2 | Б. Банный ключ | 102 | 0,335 | 5,26 | 0,063 |
| 3 | Малкинский горячий | 83,5 | 0,336 | 5,28 | 0,063 |
| 4 | Таватунский | 60 | 0,336 | 5,1 | 0,060 |

Экспериментальные данные и подсчеты говорят о том, что для вод вадозного типа это явление закономерно.

Совершенно иной изотопный состав имеет аргон, заключенный в горных породах и образовавшийся вследствие распада калия. Его количество там служит основанием определения абсолютного возраста породы по калий-аргоновому методу.

Различие поведения аргона в водах и горных породах, где он очень прочно связан с кристаллической решеткой минералов, позволяет сейчас ставить вопрос об определении характерных особенностей аргона вулканических лав, выделяющегося вместе с другими газами при извержениях.

Однако определять его можно только среди газов, собранных без примеси воздуха; к сожалению, такие пробы почти что отсутствуют.

Обычно об относительном обогащении газов аргоном судят по величине аргон-азотного соотношения, которое сравнивают с воздушным. При этом далеко не всегда учитываются условия фазового равновесия газов с водой, которые заметно меняют это отношение, что было указано В. П. Савченко.

Мы предлагаем называть величиной a^1 частное от деления аргон-азотного соотношения в газе на то же соотношение в воздухе, находящемся в аналогичных условиях фазового равновесия.

Исходя из формулы, определяющей коэффициент растворимости, общую формулу для нахождения a можно выразить таким образом:

$$a = - \frac{\text{Ar} \cdot 100}{N_2 + i} : 1,18 \frac{\alpha \text{ аргона}}{\alpha \text{ азота}} \cdot \frac{\alpha \text{ азота} + n}{\alpha \text{ аргона} + n}, \quad (1)$$

где 1,18 — процентное отношение аргона к инертному остатку, принимаемому за «азот» в общем газовом анализе и обозначенному нами $N_2 + i$; α — соответствующие коэффициенты растворимости (Бунзена); n — фактический объем газа, приходящийся на единицу объема жидкости, или соотношение дебитов газа и жидкости.

Для равновесия с пресной водой при температуре 10° эта формула принимает вид

$$a = \frac{\text{Ar} \cdot 100}{N_2 + i} : 2,65 \frac{0,0186 + n}{0,0418 + n}. \quad (2)$$

При изучении термальных вод можно исходить из предположения, что воздух насыщает воду при температуре, близкой к 10° , а из нее при температуре источника t , т. е.

$$a = \frac{\text{Ar} \cdot 100}{N_2 + i} : 2,65 \frac{\alpha^t \text{ азота} + n}{\alpha^t \text{ аргона} + n}. \quad (3)$$

Рассчитывая по этой формуле разные случаи равновесия газа и воды, можно убедиться, что учет дебитов обязателен в пределах соотношения газа и воды от 0,005 до 0,1, а для получения большей точности от 0,001 до 0,5, т. е. от 1 до 500 мл газа на 1 л воды.

Только при этих условиях можно представить себе, имеет ли место на самом деле отклонение в воздушном соотношении аргона и азота.

Значительное число анализов газов термальных и углекислых поствулканических источников после учета фазовых равновесий показывает или воздушное соотношение или наличие некоторого количества избыточного азота вопреки кажущемуся избытку аргона.

Пересчет этих данных дает среднее значение $a = 0,9—0,96$, вопреки среднему «завышенному» соотношению: $\text{Ar}/N_2 + i = 1,55—1,65$.

Среднее из 47 анализов холодных углекислых источников Кавказа дает $\text{Ar}/N_2 + i = 1,69$ при среднем значении a около 0,7.

Так как при повышении температуры источника относительно большие количества газов переходят в пересыщенное состояние, отношение ар-

¹ Такое обозначение ввел В. В. Белоусов, который, однако, не учитывал условия фазового равновесия воздуха.

Некоторые газы азотных термальных источников Камчатско-Курильской зоны (сборы В. В. Иванова), в процентах по объему

| Местонахождение | t° | CO ₂ | O ₂ | CH ₄ | N ₂ + i | $\frac{Ar}{N_2 + i}$ | $\frac{He+Ne}{N_2 + i}$ |
|------------------------------------|------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------------|-------------------------|
| Камчатка. Паратунские ист-ки . . . | 61,0 | 0,25 | 0,00 | 0,00 | 99,75 | 1,34 | 0,0089 |
| Курилы. Добрый ключ | 68,2 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 99,46 | 1,35 | 0,0124 |
| Камчатка. Апачинский ключ | 70,5 | 0,60 | 0,0 | 1,24 | 98,17 | 1,22 | 0,0362 |
| Камчатка. Двухгорточные ист-ки . . | 74,8 | 1,2 | 0,0 | 0,87 | 97,93 | 0,72 | 0,047 |
| Камчатка. Начикинские ист-ки . . . | 80,6 | 0,65 | 4,25 | 0,0 | 95,1 | 1,40 | 0,035 |
| Курилы. Н. Менделеевский ключ . . | 91,3 | 10,62 | 0,0 | 0,0 | 84,63 | 1,607 | 0,0016 |
| Камчатка. Жировские ключи | 99,0 | 8,21 | 0,0 | 1,82 | 89,97 | 2,06 | 0,0045 |
| Курилы. Горячий пляж | 99,0 | 13,1 | 1,14 | 20,02 | 65,74 | 1,87 | 0,0081 |
| Камчатка. Б. Банные ист-ки | 102 | 14,5 | 0,0 | 0,0 | 84,19 | 1,91 | 0,0184 |
| Камчатка. Паужетские ист-ки . . . | 100 | 3,41 | 2,51 | 2,02 | 92,06 | 2,08 | 0,0036 |
| Среднее | 84,6 | | | | 90,7 | 1,55 | |

аргона к азоту имеет тенденцию к возрастанию в горячих источниках, что не должно приводить к мысли об обязательном наличии какого-то побочного процесса, приводящего к обогащению газов аргоном.

Итак, отношение $Ar/N_2 + i$, которое выражает обогащение аргоном по сравнению с воздухом (для воздуха 1,18%), для растворенных в воде газов приближается к 2,65.

При дегазации воды оно зависит от соотношения между объемами газообразной и жидкой фаз. Если объем газообразной фазы (включая пар) более объема воды, то для равновесной с атмосферой воды оно очень близко к равновесию растворенных газов. Если по пути воды возможна ступенчатая дегазация, то фракционирование может пойти значительно дальше. Чтобы использовать это соотношение для генетических построений, необходимо знать соотношение между дебитом газа и воды источника.

Единственные значительные отклонения от нормального аргон-азотного соотношения известны для кратера Килауэа, но резко меняющиеся в разных случаях величины скорее говорят о том, что и в данном случае мы имеем дело с процессами фракционирования, а не привноса радиогенного аргона. Этот вопрос требует изучения.

Судя по имеющимся в литературе данным, можно скорее говорить о тенденции некоторого избытка азота по отношению к аргону, как это наблюдалось для Килауэа, Соффиани, Лардерелло, исландского Кризувик, ряда источников на Камчатке и т. д.

Неясно, следует ли связывать этот избыток с примесью биогенного азота или надо допустить его привнос из глубины, хотя подавляющие количества азота в известных газопоявлениях имеют все же атмосферное происхождение. С этой точки зрения особенно интересно проследить за балансом азота и аргона в газовых струях, отлагающих аммонийные соли.

Наши опыты, проведенные на некоторых лавах, показывают возможность прямого синтеза аммиака на лаве при наличии паров воды и атмосферного азота. Однако количественная сторона этого явления должна быть изучена непосредственно на фумаролах.

Гелий в общем случае накапливается в природных водах и газах по мере нахождения их под землей, и поэтому соотношение гелия и аргона является некоторой мерой времени их нахождения там. Называемый нами эффективный возраст воды и газа служит хорошим геохимическим показа-

теlem на платформе и совершенно не изучен применительно к типичным **вулканическим** газам.

Имеющиеся у нас данные по газам термальных источников позволяют считать его применимым и в этом случае (лишь с небольшими оговорками) и не дают оснований для предположения о заметной примеси воды, имеющей особо древний возраст.

Насколько нам известно, повышение содержания гелия не типично для вулканических газов, и его колебания укладываются в представление о некоторой фракционировке гелия, растворенного в водах. Нет необходимости допускать накопление гелия в первичном магматическом расплаве, газовая дифференциация которого проявляется в процессах вулканизма. Если это представление найдет себе дальнейшее подтверждение, то можно будет составить более четкое представление о путях движения воды в вулканических областях и относительной роли ювенильной воды, на которую ссылаются достаточно часто.

Мы считаем важным еще раз подчеркнуть, что обобщающее изучение инертных газов необходимо производить с определением общих соотношений всех выделяющихся при вулканизме продуктов (газ — вода — лава), ибо только в этом случае могут быть достаточно надежно оценены условия фазовых равновесий, определяющие соотношения инертных газов.

Таким образом, мы видим, что методика изучения вулканических газов сейчас находится еще на далеко недостаточном уровне и считаем необходимым приступить к серьезному изучению вулканических газов на Камчатке и Курильских островах, несмотря на все трудности, связанные с отдаленностью этих районов.