

УДК 550.42

© 1995 г. С. Д. МИНЕЕВ, О. Н. ВОЛЫНЕЦ, В. А. ГРИНЕНКО,
Дж. БЕЙЛИ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ И УГЛЕРОДА В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ВУЛКАНИТАХ И ГАББРО-АМФИБОЛИТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ КАМЧАТКИ

Приводятся данные по изотопному составу и содержанию серы и углерода из 20 образцов лав и 25 образцов габбро-амфиболитовых включений 13 вулканов Камчатки, расположенных в разных вулканических зонах полуострова. Содержание серы в вулканитах и включениях Камчатки варьирует от 13 до 270 ppm, в среднем на 50 ppm меньше, чем в аналогичных породах Курильских островов (более 100 определений), и в 7-8 раз ниже, чем в базальтах дна океана. Аномально высокие концентрации серы в ряде образцов являются результатом коровой контаминации островодужных лав. Изотопный состав серы обогащен изотопом ^{34}S от 0,4 до 15,3‰. Величина $\delta^{13}\text{C}$ высокотемпературной фракции (выделенной при температуре выше 650°C) варьирует от -14,5 до -33,6‰. Обсуждается возможная связь изотопного состава серы и углерода островодужных вулкаников с контаминацией, дегазацией расплавов, флюидной проработкой вещества мантийного клина, из которого эти магмы выплавляются, и другими процессами.

Геохимические особенности четвертичных вулканических пород Камчатки к настоящему времени достаточно детально изучены в отношении большинства макро- и микрокомпонентов (см. например [1, 2]), однако систематическое исследование распределения в них серы, углерода и вариаций изотопного состава этих элементов только начато нашими работами. Задача настоящего сообщения представить первичные данные, частично использованные в ряде обобщений при интерпретации природы серы в островодужных лавах [3, 4], в сравнении с новым обширным аналитическим материалом о распределении концентрации серы в лавах Камчатки и Курил, и на основе приведенного материала еще раз вернуться к вопросу о причинах специфического изотопного состава и уровня концентрации серы и углерода в островодужных вулканиках.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Концентрации S, C и изотопный состав этих элементов определялись в ГЕОХИ РАН по методике ступенчатого нагрева в вакуумной установке смеси образца с особо чистым V_2O_5 . Как установлено, при температурах до 620-650°C в образце окисляется большая часть органического вещества и разлагается большая часть карбонатов с выделением CO_2 . Эта фракция углерода обозначалась как С1. При более высоких температурах (до 1200°C) окисляется рассеянный углерод и вскрываются газожидкие включения с углерод содержащими соединениями. Эту высокотемпературную фракцию обозначали как С2. Газы как низкотемпературной, так и высокотемпературной фракции вымораживались на ловушке с жидким азотом, а затем методом низкотемпературной вакуумной дистилляции с использованием плавящегося п-пентана

отсепарировался CO_2 . На смеси "сухого" льда и спирта разделяли воду и SO_2 . Количество CO_2 и SO_2 определялось по давлению ртутного манометра в калиброванном объеме. Изотопный состав серы измерялся на масс-спектрометре МИ-1305 (ошибка 0,3‰), а изотопный состав углерода на масс-спектрометре МИ-1340 (ошибка 0,2‰). Таким образом, в работе определялось общее содержание серы, выделившейся при $T^\circ = 150\text{-}1200^\circ\text{C}$, и изотопный состав ее, а также концентрации низкотемпературной ($T^\circ = 150\text{-}650^\circ\text{C}$) и высокотемпературной ($T^\circ = 650\text{-}1200^\circ\text{C}$) фракций углерода (соответственно C1 и C2) и изотопный состав последней.

Исследованная коллекция включает 26 образцов лав и 25 образцов включений с 13 вулканов Камчатки, расположенных в разных вулканических зонах полуострова (см. рис. 1). Однако, концентрации C2 определены лишь в 12 пробах лав. В 10 образцах лав (на масс-спектрометре МИ-1201 с ошибкой 0,2%) определен также изотопный состав кислорода. Среди изученных образцов лав преобладают андезиты и андезитобазальты при подчиненном количестве базальтов и одном образце дацита. Включения представлены амфиболовыми габбро ($n = 17$), амфиболитами ($n = 5$), горнблендитами ($n = 2$) и одним образцом гарцбургита.

Рис. 1. Схема расположения вулканов, исследованных на полуострове Камчатка

1 - Хангар, 2 - Ичинский, 3 - Кекукнайский, 4 - Большой, 5 - Большого Кетепана, 6 - Авачинский, 7 - Карымский, 8 - Семячик, 9 - Кизимен, 10 - Безымянный, 11 - Шивелуч



Кроме того, в обширной коллекции Камчатских ($n = 94$) и Курильских ($n = 112$) четвертичных лав базальт-риолитового состава Дж. Бейли (Копенгагенский университет, Дания) были определены концентрации серы рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Philips PW 1400 по методике, опубликованной в [5]. Калибровка произведена по международным стандартам 878-1 (8300 ppm) и IF-G (700 ppm). Точность метода изменяется от $\pm 5\%$ на уровне 100 ppm до от $\pm 1\%$ на уровне 1000 ppm. Воспроизводимость $\pm 10\%$. Предел обнаружения метода 5 ppm.

Все изученные образцы свежие и не несут вторичных изменений и гидротермальных преобразований. Большинство образцов, анализированных в ГЕОХИ РАН, из коллекции О.Н. Волынца, часть из коллекций С.Д. Минеева и Б.В. Иванова. Камчатские образцы, проанализированные в Копенгагенском университете, из коллекций О.Н. Волынца и В.В. Пономаревой, а также отчасти Дж. Бейли и И. Биндемана. Среди Курильских образцов, проанализированных там же, преобладают собранные О.Н. Волынцом с коллегами в рейсах НИС "Вулканолог", часть - из коллекций Дж. Бейли, Т.И. Фроловой и единичные образцы из коллекций Г.Б. Флерова, К.Н. Рудича, И.В. Мелекесцева.

Результаты измерений представлены в табл. 1-5.

Концентрации и изотопный состав серы, углерода и кислорода в четвертичных лавах Камчатки и амфиболит-габброидных включениях в них¹

№№ пп	№№ обр.	Вулкан	Тип обр.	Порода	S, ppm	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	C1 ² , ppm	C2 ³ , ppm	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
Восточная Камчатка										
1	5875	Авачинский	Л. ⁴	андезит	174	+10,8	730	11	-25,6	—
2	5876	то же	Л.	то же	1930	+8,4	1130	261	-24,8	—
3	5888	то же	Л.	анд. базальт ⁵	38	+8,4	490	58	-24,4	—
4	5888/1	то же	Л.	то же	58	+25,6	670	50	-27,0	+6,4
5	Авч-12	то же	Л.	базальт	26	+13,1	260	—	-33,6	—
6	РТ-26	то же	В. ⁶	габбро	1070	+0,1	730	—	-28,2	—
7	РТ-73	то же	В.	то же	240	-13,1	980	—	-26,5	—
8	РТ-17	то же	В.	амфиболит	920	+2,5	920	—	—	—
9	РТ-76	то же	В.	то же	107	+2,8	350	—	—	—
10	РТ-19	то же	В.	горнблендит	1400	-0,6	980	—	-27,9	—
11	15	то же	В.	гарцбургит	130	+4,1 +4,3	570	—	-26,9	—
12	J-509	Карымский	Л.	андезит	150	+9,6	750	—	-25,3	+7,0
13	C-496	Мал. Семячик	Л.	базальт	20	+2,5	670	—	—	+5,7
14	M-1159	Кизимен	Л.	андезит	63	+15,3	960	—	-26,0	+6,0

Центральная Камчатская депрессия

15	J-4429	Плоский	Л.	андезит	125	+9,9	1570	—	-22,9	+8,2
16	J-4089	Безымянный	Л.	то же	65	+3,3	1040	—	—	+8,5
17	E-2157	то же	В.	амфиболит	80	+2,0	570	—	-32,4	—
18	5734	Шивелуч	Л.	базальт	200	+4,3	680	—	—	—
					153	+4,3	770	249	-21,6	—
19	5764	то же	Л.	анд. базальт	28	+8,5	230	42	-24,3	+6,0
20	5799/1	то же	Л.	то же	83	+6,1	350	21	-25,3	—
21	5746	то же	Л.	то же	166	+0,4	1960	582	-14,5	+5,5
22	5744	то же	Л.	то же	69	+13,0	630	243	—	—
23	8004/7	то же	Л.	андезит	80	+1,4	620	—	-29,5	—
24	5738	то же	Л.	то же	139	+2,1	390	111	-23,2	+6,4
25	5706/5	то же	Л.	то же	97	+5,9	500	16	-22,2	+5,0
26	5730/1	то же	Л.	то же	83	+8,8	330	32	-18,4	—
27	8008/9	то же	В	амфиболит	120	+3,9	900	—	-31,7	—
28	5735/5	то же	В	то же	107	+2,1	1440	—	-26,9	—
29	1/11A	то же	В	горнблендит	13	+2,2	440	—	-32,0	—
30	5714/9	то же	В	габбро	160	+3,5	750	—	-29,1	—

№№ пп	№№ обр.	Вулкан	Тип обр.	Порода	S, ppm	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	Cl^2 , ppm	$\text{C}2^3$, ppm	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
31	8009/5	то же	В.	то же	270	+ 1,9	350	–	-27,7	–
32	5734/5	то же	В.	то же	–	–	410	–	-31,8	–
Срединный хребет										
33	5538	Хангар	Л.	дацит	30	+9,1	850	–	–	–
34	X-5	то же	В.	габбро	80	+ 14,8	2400	–	–	–
35	X-33	то же	В.	габбро	120	–	870	–	-29,4	–
36	6421/44	Ичинский	Л.	андезит	65	+ 1,9	630	–	-26,1	–
37	6449/20	то же	Л.	андезит	83	+4,7	790	–	-25,2	–
38	6437	то же	Л.	то же	149	+2,7	3700	–	-24,3	–
39	6421/8	то же	В.	габбро	40	+2,9	1530	–	-30,4	–
40	6449/27	то же	В.	то же	130	+5,3	500	–	-30,4	–
41	6436/12	то же	В.	то же	80	+9,6	2400	–	-29,2	–
42	6850	Дол геологов	Л.	андезит	93	+7,7	850	–	-24,5	–
43	6850/1	то же	В.	габбро	80	+4,3	1130	–	-29,4	–

Окончание табл. 1

44	6740	Кекукнайский	Л.	базальт	13	+ 12,6	610	—	-31,4	—
45	6740/2	то же	В.	габбро	160	+4,3	690	—	-30,4	—
46	6740/8	то же	В.	габбро	80	+4,4	—	—	—	—
47	6833/2	Большой	В.	габбро	40	+9,6	1350	—	-29,6	—
48	6832/2	то же	В.	габбро	80	+2,0	2520	—	-30,7	—
49	6951	Бол. Кетепана	Л.	базальт	30	+ 13,0	1090	—	-23,8	—
50	6962/25	то же	В.	габбро	80	+5,1	2520	—	—	—
51	6944/6	то же	В.	габбро	200	+5,6	900	—	-27,0	—

¹ анализы выполнены в ГЕОХИ РАН.

² концентрация низкотемпературной фракции углерода ($T^{\circ} < 600^{\circ}\text{C}$).

³ концентрации высокотемпературной фракции углерода ($T^{\circ} > 600^{\circ}\text{C}$).

⁴ лава.

⁵ андезито-базальт.

⁶ включение.

РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ

СЕРА. Диапазоны вариаций концентраций серы в лавах и включениях вулканов Камчатки практически перекрываются (получены в ГЕОХИ РАН методом высокотемпературного вакуумного окисления, табл. 1): 13-200 ppm для первых и 13-270 ppm для вторых, при логнормальном типе распределения. Наиболее часто встречающиеся значения концентраций серы и для вулканических пород, и для включений лежат в пределах 50-100 ppm (рис. 2), а медианы (более достоверные оценки среднего для подобного рода несимметричных распределений, чем средние арифметические) составляют соответственно 83 и 107 ppm (табл. 2). В четырех образцах (1 лава и 3 включения) из Авачинского вулкана обнаружены аномально высокие (920-1930 ppm) содержания серы.

Сходное распределение серы с максимумом в области 50-100 ppm и медианой, равной 72 ppm, установлено для коллекции камчатских лав, проанализированной в Копенгагенском университете (рис. 3, табл. 3), хотя вариации концентраций здесь в целом более значительные: < 10-400 ppm при двух аномальных определениях превышающих 1000 ppm.

Максимум распределения концентрации в лавах Курильских островов в отличие от Камчатки находится в интервале 100-150 ppm при медиане равной 158 ppm, вариациях содержаний < 10-900 ppm и 6 аномальных пробах, где они выше 1000 ppm (табл. 3). Наблюдается систематическое отличие в содержании S лав подводных и наземных вулканов. Так, медиана концентраций серы в пробах подводных андезито-базальтов и андезитов составляет 200 ppm ($n = 17$, $X_{\min} - X_{\max} = 60-2180$ ppm), а в пробах наземных лав того же состава 155 ppm ($n = 52$, $X_{\min} - X_{\max} = 10-3930$ ppm), что связано с различием в скорости дегазации: в подводных лавах значительной потере серы препятствует быстрое закалывание стекол [6, 7].

Различие в величинах средних концентраций серы в вулканических породах двух сегментов единой островной дуги невозможно объяснить разным вкладом в общую картину распределения подводных и наземных излияний на Курилах и на Камчатке, поскольку на Курильских островах около 80% проанализированных проб отобрано с наземных вулканов. Кроме того, содержание серы в лавах наземных вулканов самого южного сегмента исследуемой островной дуги - Японии значительно ниже не только Курил, но и Камчатки [8, 9]: при среднем арифметическом 116 ppm среднее геометрическое (более представительная оценка для логнормального распределения) составляет всего 26 ppm.

Таким образом, уровни концентрации серы в вулканиках островодужного геохимического типа заметно колеблются от региона к региону. Вместе с тем, они намного ниже, чем в подводных базальтах океанов, где средние содержания серы лежат в пределах 700-800 ppm [6, 7, 8]. Концентрации серы в Камчатских лавах близки к наблюдаемым в субареальных базальтах Килауэа, Гавайи [7]: вариации 30-176 ppm, медиана 92 ppm, $n = 12$, или базальт-риолитовых лавах Исландии [11]: вариации 1-634 ppm, медиана 55 ppm, $n = 48$.

Появление среди островодужных вулкаников Камчатки, Курил и Японии отдельных проб с аномально высокими концентрациями серы может быть обусловлено наличием в них рассеянной сульфидной вкрапленности, как следствия контаминации.

В отличие от лав Камчатки, для вулкаников Курильских островов наблюдается прямая корреляция содержания серы и SiO_2 (табл. 3). Такое изменение концентраций серы обратно наблюдаемому в породах базальт-риолитовой серии Исландии [11], где величины медиан отчетливо уменьшаются от базальтов (105 ppm), через лавы среднего состава (85 ppm) к кислым (30 ppm), и плохо согласуется с известной закономерностью уменьшения растворимости серы в силикатных жидкостях с ростом концентрации SiO_2 .

Наблюдаемые особенности распределения серы в лавах Курил могут быть интер-

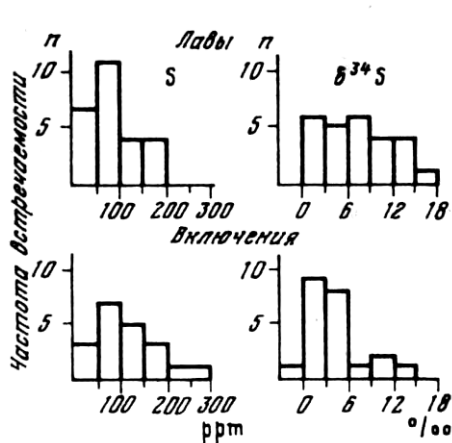


Рис. 2

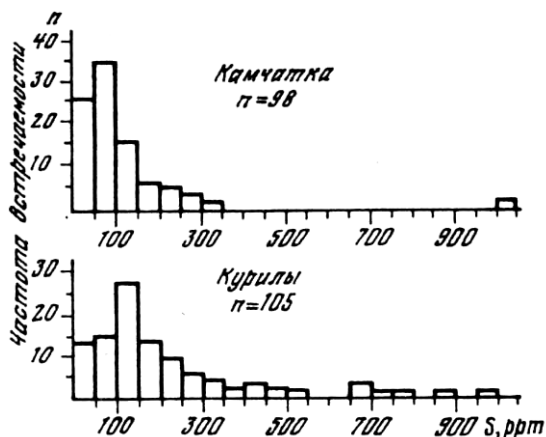


Рис. 3

Рис. 2. Гистограмма распределения концентраций серы и величин $\delta^{34}\text{S}$ в четвертичных лавах Камчатки и амфиболит-габброидных включениях из них

Рис. 3. Гистограмма распределения концентраций серы в четвертичных лавах Камчатки и Курил (по данным XRF-анализа)

претерпеваны как следствие различной (меньшей в случае кислых лав) потери серы при дегазации лав в период становления вулканических тел.

Концентрации серы в вулканических породах зависят от их фациальной принадлежности и заметно повышены в пеплах по сравнению с лавами соответствующих вулканов (табл. 4). Причиной этого явления может быть сорбция SO_2 , SO_4 и H_2S на поверхности пепловых частиц в газовой-пепловой облаках, образующихся при эксплозивной вулканической активности. С другой стороны, высокие концентрации серы в продуктах эксплозивной деятельности могут быть связаны с высокой скоростью их подъема к поверхности и застывания частиц, как факторов степени дегазации.

По-разному в каждом из сегментов Камчато-Курило-Японской островной дуги проявляется поперечная зональность концентрации серы в лавах, детально изученная по другим элементам [например, 13]. Так, на Курильской дуге медианы концентрации серы увеличиваются примерно в 1,3 раза от фронтальной к тыловой зоне, а в дуге СВ Хонсю, Япония [8] - в 3,5 раза (табл. 2). На Камчатке, где вулканическая зона Срединного хребта занимает тыловое положение по отношению к вулканическим зонам Восточной Камчатки и Центральной Камчатской депрессии, каждая из указанных вулканических зон тем не менее является самостоятельным образованием, и они не могут рассматриваться в качестве фронтальной и тыловой зон единого вулканического пояса [1,2].

Концентрации серы во включениях амфиболов, амфиболовых габброидов и горн-блендитов в лавах Камчатки последовательно уменьшаются от вулканической зоны Восточной Камчатки через зону Центральной Камчатской депрессии к зоне Срединного хребта. При этом содержания серы во включениях из лав Срединного хребта и Центральной Камчатской депрессии мало отличаются от соответствующих лав, тогда как на Восточной Камчатке медиана концентраций серы во включениях в 15 раз превышает медиану в лавах и близка к среднему значению для океанических базальтов (см. табл. 2).

Изотопный состав серы Камчатских лав сильно варьирует относительно средних значений и в целом, как и в других островных дугах, заметно обогащен тяжелым изотопом ^{34}S по сравнению с составом серы океанических базальтов, где он близок к метеоритному [6, 7, 10, 12] (см. табл. 1). Медиана $\delta^{34}\text{S}$ составляет здесь +8,4‰ при вариациях от +0,4 до +15,3‰ и одном аномально высоком значении (+25,6‰ в

Оценка параметров распределения концентраций и изотопного состава серы в четвертичных лавах Камчатки, амфиболит-габбродных включениях в них, а также в лавах других островных дуг

Регион	Объект	Концентрации S, ppm			$\delta^{34}\text{S}$, ‰		
		n	$X_{\min}-X_{\max}$	M	n	$X_{\min}-X_{\max}$	M
Лавы							
Камчатка	Регион в целом	27	13-200 (1930) ¹	83	27	+0,4—+15,3 (+25,6)	+8,4
	Восточная Камчатка	8	20-174 (1930)	60	8	+2,5 —+15,3 (+25,6)	+10,2
	Централ. депрессия	12	28-200	90	12	+0,4—+13,4	+5,1
	Срединный хребет	7	13-149	65	7	+1,9 —+13,0	+7,2
Япония дуга [7]	Регион в целом	69	1-68 (6570)	9	62	-0,5 —+18,0	+4,5
	СВ фронт	35	1-36 (6570)	11	29	-0,5—+10,4	+4,4
	тыл	25	1-25(6570)	7	19	+1,5 —+10,4	+4,4
	ЮЗ	10	9-36	25	10	-0,5 —+10,0	+4,4
	Идзу-Марианская дуга	16	1-68	7	15	+3,1 —+18,0	+7,0
		18	3-33	9	18	-0,4 —+8,6	+3,6
Греция [12]	Санторин			11			+4,2
Аляска [13]	в. Св. Августин					+2,9 —+8,8	
Включения							
Камчатка	Регион в целом	23	13-1400	107	22	(-13,1)–0,6—+14,8	+3,2
	Восточная Камчатка	5	107-1400	920	5	(-13,1)–0,6—+2,8	+0,1
	Централ. депрессия	6	13-270	115	6	+1,9 —+3,9	+2,1
	Срединный хребет	12	40-200	80	11	+2,0 —+14,8	+5,3

¹ Аномальные значения.

андезито-базальте Авачинского вулкана). Величины $\delta^{34}\text{S}$ достаточно равномерно распределены в указанном интервале значений и на графике распределения отсутствует четко выраженный максимум (см. рис. 2).

Несмотря на сходные вариации величин $\delta^{34}\text{S}$ в лавах разных вулканических зон Камчатки, медианы распределений в них существенно различаются: минимальное значение наблюдается для лав Центральной депрессии, для лав Срединного хребта оно повышено примерно в 1,4 раза, а для лав Восточной Камчатки - в 2 раза. При этом значения медиан $\delta^{34}\text{S}$ обратно пропорциональны величинам медиан концентраций серы (см. табл. 2). В целом полученные оценки средних значений $\delta^{34}\text{S}$ в лавах разных вулканических зон Камчатки близки к наблюдаемым в лавах других островных дуг: для СВ Хонсю, Япония [8], Санторина, Греция [14] и Аляски [14], ЮЗ Японии [8], Идзо-

Оценка параметров распределения концентраций серы в четвертичных лавах Курило-Камчатской островодужной системы по данным XRF-анализа

Регион	Объект	Концентрации S, ppm		
		n	X _{min} -X _{max}	M
Сегменты островодужной системы				
Система в целом	Камчатка	94	< 10-450 (1130) ¹	72
	Курилы	112	< 10- 1100 (12500)	158
Вулканические зоны				
Камчатка	Восточная (включая Южную)	30	5-190	64
	Центральная депрессия	35	10-410	81
	Срединный хребет	27	20-450 (1130)	70
Курилы	фронтальная	57	< 10-900 (3930)	140
	промежуточная	25	< 10-750 (1800)	170
	тыловая	30	< 10-690(12500)	180
Типы пород по SiO₂				
Камчатка	основные	21	< 10-410	72
	средние	56	5-450	75
	кислые	17	10-160 (1130)	60
Курилы	основные ²	30	< 10-690 (2200)	110
	средние ³	69	< 10-900 (3930)	175
	кислые ⁴	13	< 10-680 (12500)	205

¹ аномальные значения

² SiO₂ < 53%

³ SiO₂ 53-63%

⁴ SiO₂ > 63%

Таблица 4

Вариации концентраций серы (ppm) в лавах и пеплах вулканов Камчатки и Курил, по данным XRF анализа

Вулкан	Пеплы			Лавы		
	n	X _{min} -X _{max}	M	n	X _{min} -X _{max}	M
Шивелуч	4	150-280	245	18	35-310	110
Кизимен	1		350	1		130
Авача	1		410	3	< 10- < 10	< 10
Опала	1		550	1		15
Ходутка	1		160	1		55
Ксудач	5	120-1010	280	3	85-130	100
Тао-Русыр	1		520	6	110-480	165

Примечание. Все образцы пеплов из коллекции В.В. Пономаревой.

Оценки параметров распределения концентраций (ppm) и изотопного состава углерода в четвертичных лавах Камчатки и амфиболит-габброидных включениях в них

А. Низкотемпературная фракция (С1)

Регион	Лавы			Включения		
	п	X _{min} -X _{max}	М	п	X _{min} -X _{max}	М
Камчатка в целом	26	230 ÷ 3700	700	22	350 ÷ 2520	900
Восточная Камчатка	8	260 ÷ 1130	700	5	730 ÷ 980	850
Центральная депрессия	11	230 ÷ 1960	580	7	350 ÷ 1400	590
Срединный хребет	7	610 ÷ 3700	830	10	500 ÷ 2520	1230

Б. Высокотемпературная фракция (С2)

Регион	Концентрации			Лавы			Включения		
				δ ¹³ C			δ ¹³ C		
	п	X _{min} -X _{max}	М	п	X _{min} -X _{max}	М	п	X _{min} -X _{max}	М
Камчатка	12	15-582	85	22	-33,6 ÷ -14,5	-24,6	20	-32,4 ÷ -26,2	-29,4
Восточная Камчатка	4	50-261	84	7	-33,6 ÷ -24,4	-25,6	4	-28,2 ÷ -26,5	-27,4
Централ. депрессия	8	15-582	107	9	-29,5 ÷ -14,5	-22,8	7	-32,4 ÷ -26,9	-30,9
Срединный хребет				6	-31,4 ÷ -23,8	-24,7	9	-30,7 ÷ -27,0	-29,8

Бонинской островной дуги [15], Марианских островов [16], островам Новые Гебриды [17] (см. табл. 2). Не наблюдается корреляции между изотопным составом серы и кислорода в Камчатских лавах (см. табл. 1).

Вариации изотопного состава серы в габброидных и амфиболитовых включениях из Камчатских лав в целом для региона перекрываются с наблюдаемыми в лавах (значения δ³⁴S лежат в пределах от -0,6 до +14,8‰, при одном аномально низком значении - 13,1‰), распределение близко в логнормальному (см. рис. 2) и большая часть образцов располагается в интервале от 0 до +6‰, а медиана составляет +3,2‰. Вместе с тем, изотопный состав серы из включений в лавах разных вулканических зон Камчатки существенно различается, причем и интервалы вариаций δ³⁴S, и медианы распределений их последовательно смещаются в сторону утяжеления от Восточной Камчатки через Центральную Камчатскую депрессию к Срединному хребту, в соответствии с уменьшением концентраций серы во включениях (см. табл. 2).

Медиана изотопного состава серы во включениях из лав Восточной Камчатки близка к мантийному значению [19], во включениях из лав Срединного хребта - типично островодужному, а во включениях из лав Центральной Камчатской депрессии характеризуется промежуточным значением, близким к верхнему пределу для неизменных базальтов океана [10, 4]. Низкие ("мантийные") значения δ³⁴S и высокие ("океанические") концентрации серы в габброидных и амфиболитовых включениях из лав Восточной Камчатки не противоречат тому, что они представляют собой ксенолиты метаморфизованных пород второго слоя океанической коры, который, по представлениям ряда исследователей [18], слагает фундамент основной дуги Восточной Камчатки.

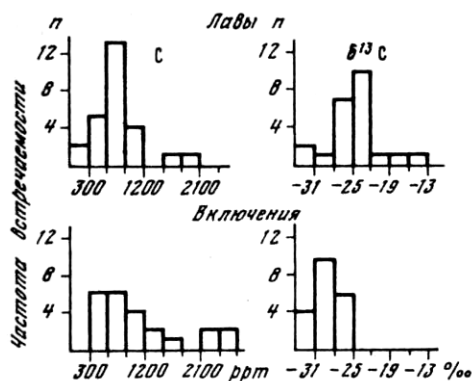


Рис. 4

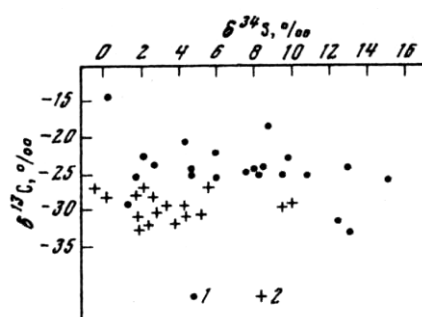


Рис. 5

Рис. 4. Гистограмма распределения концентраций углерода и величин $\delta^{13}\text{C}$ в четвертичных лавах Камчатки и амфиболит-габброидных включениях из них

Рис. 5. Соотношение величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в четвертичных лавах Камчатки - 1, амфиболит-габброидных включениях в них - 2

УГЛЕРОД. Концентрации низкотемпературной фракции рассеянного углерода (C1) в Камчатских лавах изменяются от 230-250 ppm до 1090-1130 ppm при трех аномально высоких определениях, превышающих 1500 ppm, наиболее часто встречающихся значениях 600-900 ppm (50% проб), медиане - 700 ppm (табл. 1, 5, рис. 4) и не зависят от кремнекислотности пород. Содержания этой фракции углерода во включениях варьируют от 350-400 ppm до 2400-2520 ppm при медиане 900 ppm. Минимальные значения медиан распределения концентраций углерода характерны для лав и включений вулканической зоны Центральной Камчатской депрессии, где они примерно вдвое превышают кларк углерода (400 ppm) в изверженных породах [20], максимальные отмечены для пород Срединного хребта, где они выше кларка в 2 (лавы) - 3 (включения) раза (см. табл. 5). Содержание низкотемпературной фракции углерода в лавах слабо коррелирует с содержанием серы, и корреляция становится значимой только если отбросить образец с аномально высоким содержанием серы (обр. 5876, где $X_s = 1930$ ppm): $r = 0,41 \pm 0,33$ при $t = 2,16$.

Во включениях корреляции концентраций O и S не обнаружено.

Концентрация высокотемпературной (графитовой) фракции углерода (C2) определялась только для лав вулканов Шивелуч и Авачинский, где она много ниже концентраций C1: вариации в пределах 16-582 ppm, медиана составляет 85 ppm (см. табл. 1 и 5). В целом размах концентраций C2 в лавах Камчатки соответствует данным [12] о содержании восстановленного углерода в изверженных породах (30-360 ppm) и близок концентрациям высокотемпературного углерода в магматических породах Исландии (30-780 ppm), хотя значение медианы (260 ppm) там почти втрое выше [20]. Содержания C2 в Камчатских лавах четко коррелируют с C1 (коэффициент корреляции $r = +0,83 \pm 0,18$ при $t = 4,62$) и не коррелируют с концентрациями серы.

Вариации $\delta^{13}\text{C}_{C2}$ в лавах несколько более широкие (-14,5‰ ÷ -33,6‰), чем во включениях (-26,2‰ ÷ -32,4‰), а наиболее часто встречающиеся значения (см. табл. 1,5, рис. 4) и величины медиан смещены в сторону утяжеления (соответственно, -24,6‰ и -29,4‰).

В целом эти данные сходны с наблюдавшимися в лавах наземных вулканов ряда регионов, а также подводных вулканах островных дуг. Так, в породах базальт-риолитовой и габбро-гранодиоритовой серий Исландии [20] значения $\delta^{13}\text{C}$ колеблются от -23,1 до -36,8‰ при медиане -26,3‰, а в щелочных базальтоидах островов Жохова и Вилькицкого, море Лаптевых, [23], - от -13,5 до -27,3‰. В эти же пределы попадает

значение $\delta^{13}\text{C}$ для наземного базальта Восточного рифта Килауэа [21]: -24‰ , а также подводных лав Марианской островной дуги [22]: $-24,7\text{‰}$ — $-29,7\text{‰}$. Близкий изотопный состав имеет углерод из оливина базальтов вулкана Хуалалай, Гавайи ($\delta^{13}\text{C}$ от $-25,6\text{‰}$ до $-29,0\text{‰}$), а также из базальтов вулканов Такашима ($-29,4\text{‰}$) и Итено-мегата ($-26,1\text{‰}$), Япония [23].

Вариации изотопного состава углерода в лавах Камчатки не зависят от содержания высокотемпературной ("графитовой") фракции (C2). Не наблюдается зависимости между изотопным составом углерода и серы как в лавах, так и во включениях (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, полученные по распределению серы в лавах разных островных дуг [8, 9, 14, 24], в том числе и наши материалы по Камчатке и Курилам [3, 4, настоящее сообщение], показывают, что концентрации серы в вулканических породах этих структур намного (до 1-2 порядков) ниже ее концентраций в подводных базальтах океанов [6, 7, 10 и др.] и заметно (в пределах порядка) колеблется от одного региона к другому. Не менее существенные различия наблюдаются также и по изотопному составу серы, который для базальтов океанов близок к метеоритному ($\delta^{34}\text{S} = -2$ — $+2\text{‰}$ [12, 13]), а в случае вулканов островных дуг заметно смещается в сторону утяжеления [6-10, 14, 24 и др.].

Предположение, что обеднение лав островных дуг серой по сравнению с подводными базальтами океанов обусловлено генерацией островодужных магм из деплетированного в отношении этого элемента мантийного источника (за счет предшествовавших этапов выплавления MORB), не согласуется с отмеченным выше сходством уровня концентраций серы в наземных в основном лавах Камчатки и Курил и наземных базальтах океанических островов, в частности, Гавай и Исландии [7, 11]. Это обстоятельство позволяет предполагать, что и в случае островных дуг содержание серы в лавах определяется в существенной мере степенью дегазации расплавов при подъеме их к поверхности и при излиянии на поверхность, что можно проиллюстрировать прямой концентрацией между содержаниями S и H_2O^+ в лавах вулкана Шивелуч, Камчатка (рис. 6; коэффициент корреляции $r = 0,74 \pm 0,30$).

Вместе с тем, наличие весьма значительных (до 1,0-1,5 порядка) вариаций средних содержаний серы в лавах разных островных дуг (например, Японских и Курило-Камчатских), предполагает, что не только дегазация, но и возможно уровни концентрации серы в источнике островодужных магм определяют в конечном счете ее содержание в вулканических породах.

В качестве источника островодужных магм большинство исследователей принимают деплетированную мантию MORB-типа из мантийного клина над зоной субдукции, метасоматически измененную под влиянием глубинных флюидов, выделяющихся в зоне субдукции и участвующих также в магмагенезе (см. например, анализ этой проблемы в работах [18 и 13]). Возможно, что как степень деплетированности мантии, так и степень флюидной проработки - оба эти фактора сказываются на уровне концентрации серы в островодужных магмах.

Что касается изотопного состава серы, то дегазация магматических расплавов в условиях повышенной фугитивности кислорода, характерной для островодужных магм, в частности для Курило-Камчатских [1, 13], закономерно смещает его в сторону обогащения тяжелым изотопом ^{34}S [12]. Данные о соотношении $\delta^{34}\text{S}$ и концентрации S по вулканам Шивелуч, Камчатка (см. рис. 6) и Хаконе, Япония (рис. 7, по [8]), где между этими величинами устанавливается зависимость гиперболического типа (типа равнобочной гиперболы), также является аргументом в пользу того, что изотопный состав серы в островодужных лавах в существенной мере определяется степенью дегазации расплавов. Необходимо отметить, что в отличие от лав зависимости между $\delta^{34}\text{S}$ и концентрациями S в амфиболит-габброидных включениях вулкана Шивелуч не наблюдается (см. рис. 6).

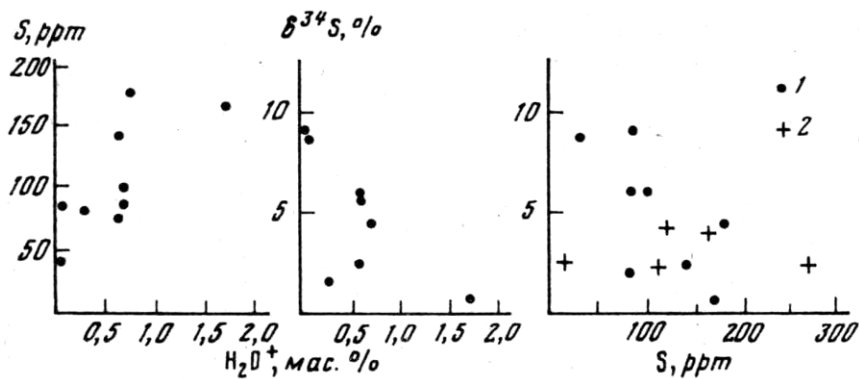


Рис. 6

Рис. 6. Соотношение концентраций S и величин $\delta^{34}\text{S}$ в четвертичных лавах вулкана Шивелуч, Камчатка с содержанием в них H_2O^+ , а также величин $\delta^{34}\text{S}$ в лавах (1) и включениях (2) с концентрациями серы

Рис. 7. Соотношение концентраций $\delta^{34}\text{S}$ с концентрациями S в четвертичных лавах вулкана Хаконе, Япония (по [7])

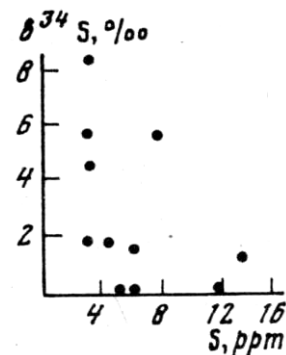


Рис. 7

Однако, когда рассматриваются данные для многих вулканов одного региона (см. табл. 1) или средние значения для нескольких регионов (см. табл. 2) корреляции между $\delta^{34}\text{S}$ и S не устанавливается. Следовательно, дегазация магматических расплавов является не единственным фактором определяющим изотопный состав серы в островодужных лавах.

Отсутствие сколько-либо заметных вторичных изменений четвертичных вулканических пород Камчатки, использованных для анализа изотопного состава серы, равно как отсутствие корреляций между величинами $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{18}\text{O}$ позволяют предположить отсутствие связи между изменением изотопного состава лав и возможными низкотемпературными гидротермальными преобразованиями.

В 7 из 8 изученных пар "лавы - включения" для конкретных вулканов Камчатки значения $\delta^{34}\text{S}$ в лавах выше, чем во включениях (см. табл. 1) и следовательно, контаминация островодужных магм породами меланократового фундамента также не может служить единственной причиной утяжеления изотопного состава серы островодужных вулкаников по сравнению с метеоритным.

Ранее было показано [4], что вторым (кроме дегазации) важнейшим фактором, определяющим изотопный состав серы в островодужных лавах, является взаимодействие магматических расплавов с морской водой. Это предположение было подкреплено также соответствующими расчетами. Однако в случае Камчатки, также как и Японии, вулканическая деятельность протекает в наземных условиях, и единственным источником морской воды для взаимодействия с расплавами могут быть только рассолы морского генезиса, захороненные в вулканогенно-осадочных толщах. Вместе с тем, существуют вулканы, присутствие в фундаменте которых вулканогенно-осадочных толщ исключено, например вулкан Хангар на Камчатке, расположенный на древнем гранито-гнейсовом куполе, лавы которого тем не менее не отличаются от лав других вулканов Камчатки по изотопному составу серы (см. табл. 1).

В связи с изложенным можно предположить, что источником изотопно тяжелой серы могут быть уже упоминавшиеся глубинные флюиды, выделяющиеся при дегидратации материала субдуцируемой плиты (осадки, базальты СОХ, габбро, амфиболиты, серпентиниты) и участвующие в метасоматическом изменении вещества мантийного клина, из которого затем и выплавляются островодужные магмы. Судя и по другим изотопным системам (Sr, Rb, Be), флюидные добавки во многом определяют изотопный состав островодужных вулканитов и другие геохимические особенности их (см. например, [13]).

Имеющиеся в нашем распоряжении, а также опубликованные, данные по содержанию и изотопному составу углерода в вулканических породах более ограничены, чем по сере, что не позволяет детально обсудить природу этого элемента в островодужных лавах. Тем не менее то обстоятельство, что концентрации высокотемпературной фракции углерода и его изотопный состав в лавах Камчатки аналогичны наблюдаемому в наземных лавах океанических островов, позволяет предположить, что особенности распределения концентрации и изотопов углерода в островодужных лавах не определяются процессами субдукции.

Вместе с тем, изотопный состав углерода в вулканитах этих структур соответствует изотопному составу органического углерода и резко отличается от более тяжелого углерода базальтов срединно-океанических хребтов и подводных склонов океанических островов. Природа этого явления неясна. Мы предполагаем, что изотопно-легкий углерод образуется при подъеме расплава к поверхности за счет обменных реакций внутри буфера СО-СО₂, с частичным исчерпанием СО₂ в процессе дегазации магматических расплавов, с одной стороны, и в реакции $2CO = C + CO_2$ [25] - с другой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Вариации содержания и изотопного состава серы и углерода в четвертичных лавах Камчатки типичны для островодужных вулканических пород и отличаются от характерных для подводных базальтов океанов.

2. Установлено обогащение серой пеплов по сравнению с лавами соответствующих вулканов, а также подводных лав по сравнению с наземными. Среди амфиболит-габброидных включений в лавах выделена группа образцов (включения в лавах Восточной Камчатки и возможно Центральной Камчатской депрессии), которые с известной долей вероятности могут рассматриваться как ксенолиты изверженных и метаморфических пород II слоя океанической коры, слагающей фундамент этих вулканических поясов.

3. Анализ полученных данных по Камчатке, а также опубликованных материалов по другим регионам показывает, что уровень концентрации и изотопный состав серы в вулканитах островных дуг определяется следующими факторами:

- степень дегазации островодужных магм;
- величиной и составом флюидной добавки к веществу мантийного клина, из которого эти магмы выплавляются;
- степенью деплетированности мантийного источника магм в отношении серы;

4. Сходство концентраций и изотопного состава высокотемпературной фракции углерода островодужных лав Камчатки с углеродом наземных вулканитов океанических островов дает основание считать, что природа углерода островодужных вулканитов не обуславливается субдукционным процессом.

Авторы выражают благодарность В.В. Пономаревой (ИВГиГ ДВО РАН) за представленные образцы, а также коллегам по рейсам НИС "Вулканолог", вместе с которыми были собраны образцы по Курилам.

Материал подготовлен при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты 93-05-14244 и 93-05-8519.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынец О.Н., Флеров Г.Б., Шанцер А.Е., Мелекесцев И.В.* //Магматизм островных дуг и окраинных морей. М: Наука, 1987. С. 56.
2. *Волынец О.Н., Пузанков Ю.М., Аношин Г.Н.* //Геохимическая типизация магматических и метаморфических пород Камчатки. Труды ИГиГ СО АН СССР. Вып. 390. Новосибирск, 1987. С. 73.
3. *Минеев С.Д., Волынец О.Н., Гриненко В.А., Колосков А.В.* //XI Всесоюзный симпозиум по геохимии изотопов. Тез. докл. М., 1986, С. 241.
4. *Минеев С.Д., Гриненко В.А.* //Изотопная геохимия и космохимия. М.; Наука. 1990. С. 159.
5. *Norrish K., Chappell B.W.* // Physical methods in determinative mineralogy, (Zussman J. (ed)), 2nd ed. Academic Press, London. 1977. P. 201.
6. *Moore J.G., Fabbri B.P.* // Contrib. Mineral. and Petrol. 1971. V. 33. N 2. P. 118.
7. *Sakai H., Casadevall T.J., Moore J.G.* //Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. N 5. P. 729.
8. *Ueda A., Sakai H.* //Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. N 9. P. 1837.
9. *Arikawa Y.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. N 3. P. 885.
10. *Гриненко Л.Н., Гриненко В.А.* //Эволюция системы кора-мантия. М.: Наука. 1986. С. 41.
11. Исландия и Срединно-океанический хребет (геохимия) // М.: Наука. 1978. 184 с.
12. *Фор Г.* Основы изотопной геохимии. М.: Мир. 1989. 590 с.
13. Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги // Авдейко Г.П., Антонов А.Ю., Волынец О.Н. и др. // М.: Наука, 1992. 528 с.
14. *Hubberten H.W., Nielsen H., Puchelt H.* //Chem. Geol. 1975. V. 69. P. 451.
15. *Ueda A.* Chemical and isotopes analyses of sulfur in volcanic rocks and its application to volcanic system of Satsuma-Iwojima // Ph. D. Thes.: Okayama, 1983, 120 p.
16. *Harmon R.S. and Hoefs J.* //Terra Cognita 6, 182, 1986.
17. *Woodhead J.D., Harmon R.S., Fraser D.G.* //Earth Planet. Sci. Lett. 83, 39-52, 1987.
18. *Кополитов Э.И., Волынец О. Н.* Геохимические особенности четвертичных вулканических пород Курило-Камчатской островной дуги и некоторые вопросы петрогенезиса. //Новосибирск: Наука. 1981. 182 с.
19. Геохимия изотопов в оффиолитах Полярного Урала //Буякайте М.И., Виноградов В.И., Кулешов В.Н. и др. М.: Наука. 1983. 183 с.
20. *Галимов Э.М., Герасимовский В. И.* //Геохимия. 1978. N 11. С. 1615.
21. *Des Marais D.J., Moore J.G.* //Earth and Planet. Sci. Lett. 1984. V. 69. N 1. P. 43.
22. *Mattey D.P., Carr R.H., Wright P., Pilinger C.T.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 1984. V. 70. N 2. P. 196.
23. *Exley R.A., Mattey D. P. , Pilinger C.T., Sinton J.M.* //Terra cognita. 1986. V. 6. N 2. P. 324.
24. *Богдановский О. Г., Минеев С.Д., Ассонов С.С. и др.* //Геохимия. 1992. N 1. С. 47.
25. *Johnson E., Harmon S., Fallik E.* // EOS. 1993. V. 74. P. 681.
26. *Гриненко В.А., Минеев С. Д., Гриненко Л.Н.* // XI Всесоюзный симпозиум по геохимии изотопов. Тез. докладов. М., 1986. С. 106-108.

Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского РАН,
г. Москва

Поступила в редакцию
14.12.94

Институт вулканической геологии и геохимии ДВО РАН,
г. Петропавловск-Камчатский

Геологический институт, Копенгагенский университет,
г. Копенгаген, Дания

**ISOTOPE COMPOSITION AND SULFUR AND CARBON CONTENTS
IN QUATERNARY VOLCANITES AND GABBRO-AMPHIBOLITE INCLUSIONS
OF KAMCHATKA**

We present data on isotope compositions and contents of sulfur and carbon in 26 lava samples and 25 gabbro-amphibolite inclusion samples of 13 Kamchatka volcanoes located in different volcanic zones of the peninsula. Sulfur contents in voicanites and inclusions vary in the range 13 to 270 ppm or in average by 50 ppm less than in the same rocks of Kurily islands (more than 100 measurements) and 7-8 times less than in basalts of the ocean's bottom. High sulfur contents in some samples result from crust contamination of arcisland's lavas. Sulfur in effusives is enriched in ^{34}S isotope by +0.4 to 15,3‰. The value of $\delta^{13}\text{C}$ of high-temperature carbon fraction (extracted higher than 650°C) varies in the range - 14,5 to 33,6‰. Possible relationship is discussed of sulfur and carbon isotope composition of the arcisland voicanites with concentration, melt degassing, alteration of mantle basement material by fluids of crust origin, other processes.