

УДК 546.79.552.3.(571.66)

В. И. Андреев<sup>1</sup>, В. А. Рашидов<sup>1</sup>, П. П. Фирстов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
г. Петропавловск-Камчатский e-mail: via@kscnet.ru<sup>2</sup> Камчатский филиал Геофизической службы РАН,  
г. Петропавловск-Камчатский

## Радиоактивное равновесие в вулканических породах и поствулканических образованиях

Исследовано соотношение естественных радиоактивных элементов (ЕРЭ) в неизменённых вулканитах, минеральных новообразованиях, в спонтанных и почвенных газах сейсмоструктурно-активных районов Камчатки. В большинстве неизменённых вулканитов и минеральных новообразованиях обнаружен избыток радия ( $^{226}\text{Ra}$ ), не подкреплённого материнским изотопом урана ( $^{238}\text{U}$ ). В спонтанных и почвенных газах объёмная активность радона (ОА Rn) была в большинстве случаев на 1–2 порядка выше, чем соответствующая гамма-активности ( $\gamma$ ) вмещающих пород. Рассмотрены возможные причины нарушения радиоактивного равновесия.

### Введение

Радиоактивное равновесие — соответствие между материнскими и дочерними радиоизотопами в рядах распада, определяется соотношением

$$\frac{N_1}{\lambda_1} = \frac{N_2}{\lambda_2}, \quad (1)$$

где  $N_1$  — число атомов материнского изотопа,  $\lambda_1$  — константа распада материнского изотопа,  $N_2$  — число атомов дочернего изотопа,  $\lambda_2$  — константа распада дочернего изотопа [17].

Исследование радиоактивного равновесия некоторых современных вулканогенных пород Камчатки впервые было проведено Н. А. Титаевой и др. [16]. В ряде проанализированных пород Карымского вулкана, изверженных в 1964 и 1970 гг. имелся избыток изотопа  $^{226}\text{Ra}$ , не подкреплённого материнским изотопом  $^{238}\text{U}$  и промежуточными изотопами.

Практически все имеющиеся к настоящему времени работы по определению содержания ЕРЭ в вулканогенных породах оставляют открытыми ряд вопросов, в частности, о причинах существенных вариаций содержания и соотношения этих элементов. Появление новых методов анализов и продолжающиеся извержения вулканов делают актуальным исследование ЕРЭ в современных вулканических породах. Привлекая новый материал и сопоставляя его с известными данными, авторы попытались осветить некоторые традиционные вопросы, касающиеся причин распределения ЕРЭ в вулканитах Камчатки. Среди многих факторов, влияющих на распределение ЕРЭ в вулканогенных породах, рассмотрены лишь представляющиеся наиболее существенными. Основные объекты работ показаны на карте-схеме (см. рис. 1).



Рис. 1. Карта-схема основных объектов работ

### Исследование неравновесности естественных радиоактивных элементов твёрдых вулканитов

Были исследованы распределения ЕРЭ (U, Th, Ra, K) в современных изверженных породах вулкана Карымский, кальдеры Академии Наук (кратер Токарева, образовавшейся в 1996 г.) и Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) 1975–76 гг., а также в минеральных новообразова-

ях этих и некоторых других действующих вулканов Камчатки. Показано, что обычно характерно такое соотношение:  $Ra > U > Th$ . Это говорит о том, что радиоактивное равновесие в ЕРЭ при извержениях нарушается в рядах распадов урана и тория.

По распределению и содержанию U и Th андези-дациты Карымского вулкана и базальты Новых Толбачинских вулканов близки. В изверженных в 1996 г. породах кальдеры Академии Наук отмечаются большие вариации содержаний ЕРЭ. В минеральных новообразованиях (хлоридах натрия и калия, сульфатах, фторидах, опалитах, гейзеритах) содержание урана сопоставимо с неизменёнными породами, содержание тория и калия в большинстве из них понижено.

Исследованы ЕРЭ в изверженных породах ряда современных вулканов: вулканитов БТТИ (1975 г.), вулкана Карымский и кратера Токарева, а также в минеральных новообразованиях, отлагающихся у фумарол и термальных источников Восточного вулканического пояса Камчатки. Следует отметить, что исследованные породы принадлежат вулканам Восточного вулканического пояса, различным по динамике извержений и составу вулканитов.

Во время извержения вулкана Карымский и вскоре после окончания извержения в кальдере Академии Наук были исследованы наиболее характерные разновидности изверженных пород, а также отобранные ранее разновидности пород для этих и некоторых других вулканов (вулканы Мутновский, Малый Семячик).

Были отобраны следующие минеральные новообразования: гейзериты (кремнистые осадки) около выходов термальных вод источников Академии Наук в 1975 г. и по истечении нескольких лет после субкавального извержения 1996 г. в кальдере (Академии Наук), хлориды около фумарол с температурой  $>100^\circ\text{C}$  на конусах БТТИ в 1980 г., хлориды в кратере вулкана Карымский при  $T \sim 100^\circ\text{C}$  в межэруптивный период в 1989 гг., сульфаты в Активной воронке вулкана Мутновский у фумарол с температурой  $\sim 500^\circ\text{C}$  в 1995 г., опалиты (с кремнистыми осадками и сульфатами) около остывших фумарол термального озера в кратере вулкана Малый Семячик, фториды около фумарол второго конуса БТТИ дважды; в 1985 г. при  $T 900^\circ\text{C}$ , в 1989 г. — при  $T 400^\circ\text{C}$  [3].

Анализы радиоактивных элементов U, [Ra], Th, K были выполнены в Объединенном Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), часть анализов U [об] — ( $^{238}\text{U}$ ) была выполнена там же, а часть в СНИИГИМС (г. Томск). Методика анализа детально описана в работах [6, 14].

В изверженных в 1996 г. породах Карымского вулкана U обнаружено от 1,4 до 2,0 г/т, отношение Th/U в этих породах составило от 0,65 до 0,96, отношение K/U — 0,67 до 1,06, Ra/U отношение варьировало от 1,30 до 1,67.

Породы, изверженные в 1996 г. в кальдере Академии Наук, содержали уран от 0,6 г/т (в монолитных базальтовых бомбах) до 4,0 г/т (в пемзовидных липаритах) и 1,6 г/т — в промежуточных разностях. Th/U отношение в липаритах снижалось до 0,47, а Ra/U — увеличивалось до 3,33, во время как в промежуточных разновидностях содержания ЕРЭ были сходны с таковыми в андези-дацитах Карымского вулкана, хотя и отличались немного повышенным отношением  $Th/U > 1$ .

Ксенолиты гранитоидов, часто встречающиеся в отложениях изверженных пород в кальдере Академии Наук, по химическому составу схожи с андези-дацитами; отличаясь большим  $\sim 8$  мас.% содержанием воды. Обломки обсидианов по соотношению породообразующих окислов близки к липаритам. В то же время, по распределению ЕРЭ эти два вида ксеногенных обломков заметно отличались от схожих с ними по содержанию породообразующих окислов неизменённых вмещающих пород (соответственно андези-дацитов и липаритов). Th/U отношение в них было немного выше, чем во вмещающих породах, и составляло 1,3, а Ra/U — ниже (до 0,95), т. е. практически равновесное.

По-видимому, повышенное содержание урана — 4 г/т и соответственно необычно низкое Th/U(Ra) — 0,47 в породах одного из пемзовых ксенолитов кратера Токарева объясняется, очевидно, привнесением Ra в не глубоко расположенный промежуточный очаг, откуда был вынесен при извержении ксенолит. Исследованные породы Второго конуса Северного прорыва БТТИ представляли собой бомбы сложного строения, внутренняя часть которых состояла из ксенолитов вулканогенно-осадочных литифицированных пород, а внешняя — была образована пеннистой (иногда сравнительно плотной) базальтовой корочкой. По содержанию породообразующих элементов обе части бомб сходны. По содержанию и соотношению изотопов ЕРЭ различия между ксенолитами и вмещающими их базальтами более заметны.

В ксенолитах Толбачинского извержения сравнительно небольшие (1,0–1,4) отношения Ra/U и относительно высокие и стабильные отношения K/U = 1,32. В свежих базальтах, обволакивающих ксенолиты, отношения Ra/U (2,3) значительно выше, а отношения K/U сравнительно низкие — меньше единицы. Отношения Th/U, как и в проанализированных неизменённых изверженных породах Карымского вулкана, невысокие, в среднем 0,8, при вариациях от 1,6 до 0,3, причём в ксенолитах диапазон вариаций немного больше. Что подтверждает выводы работы [15].

Содержания и соотношения ЕРЭ в свежих минеральных новообразованиях сильно варьируют. Для большинства проанализированных разновидностей характерны относительно высокие содержания урана (–1,0 г/т), низкие — Th и K и, соответственно, низкие отношения Th/U и K/U. Наиболее высокие отношения Ra/U зафиксированы во фторидах —

5,95, наиболее низкие K/U и Th/U отношения — в опалитах и гейзеритах.

По соотношениям содержаний U-U [Ra] ( $U = U_{\text{общ.}}$ ), Th-U [Ra], K-U [Ra], Th-K можно более или менее чётко выделить три группы:

1) большую часть пород, изверженных Карымским вулканом в 1996 г. и Вторым конусом БТТИ; причём, породы, изверженные Карымским вулканом, по содержанию породообразующих элементов относятся к андези-дацитам, а вулканиды БТТИ — к базальтам;

2) кислые породы (липариты) субаквального извержения в кальдере Академии Наук;

3) минеральные новообразования и изменённые породы рассмотренных в работе вулканов и гидротермальных систем.

Были проанализированы ксенолиты некоторых извержений. Обсидианы ксенолитов извержения Академии Наук, соответствующие по составу липаритам, сохранили свой первоначальный облик и лишь местами были немного вспучены. Их возраст соответствует, по-видимому, определениям, сделанным ранее для таких же обломков, вынесенных предыдущими извержениями более 28 тыс. л. н. [8]. Этим можно объяснить близкое к равновесному Ra/U отношение в обсидианах — 0,95 и несколько повышенное — в гранитах — 1,38.

При Толбачинском извержении ксенолиты литифицированных вулканогенно-осадочных пород также были захвачены поднимающейся пенистой магматической струей. Наиболее вероятное первоначальное местонахождение ксенолитов — область верхней сейсмической неоднородности (глубина ~2 км) [4], а их возраст (мел-палеоген) был достаточен для установления радиоактивного равновесия между  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  ( $\gg 10$  тыс. лет). Сравнительно хорошая сохранность большинства ксенолитов свидетельствовала о незначительном влиянии вторичных процессов, проявлявшихся во время извержения и после его окончания при поствулканической деятельности.

#### Исследования гамма-активности ( $\gamma$ ) и ОА Rn районов гидротерм

Несмотря на большие различия поведения ЕРЭ в магматическом и гидротермальном процессах, между ними есть определенное сходство — в высокотемпературных гидротермах U и Th ведут себя сходно. По мере снижения температуры Th становится всё более инертным, а подвижность U не только не уменьшается, но даже может возрастать [5, 13].

Исследованы два района, в зонах разломов: пос. Сосновка (Паратунский грабен) и верховье реки Быстрой в 10 км выше пос. Эссо (Центральный разлом Камчатки). Близость термальных источников, близповерхностные гидротермально изменённые породы и особенности рельефа свидетельствуют о недавней активной гидротермальной деятельности в этих районах.

Гамма активность ( $\gamma$ ) в этих районах, сложенных рыхлыми вулканогенно-осадочными породами, составляла 4–7 мкР/ч, а ОА Rn в почвенном воздухе достигала 4–5 кБк/м<sup>3</sup>. По составу вмещающие породы близки к андезитам, с содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  в пределах 1,5% (вес.), а специальные анализы показали, что  $\gamma$  обеспечивается преимущественно изотопом  $^{40}\text{K}$ . Следовательно, высокая ОА Rn, очевидно, обусловлена источниками, расположенными, глубже вмещающих пород [3].

Третий исследованный нами район — Налычевская термальная площадка «Котёл» [11], расположенная в депрессии между хребтами Пиначевским и Жупановским у восточного подножия горы Купол и представляющая собой холм размером 200 × 300 м, высотой примерно 10–15 м, сложенный гидротермально изменёнными породами — травертинами. На его поверхности встречаются просадочные воронки: самая большая диаметром до 5 м — на вершине холма. В некоторых просадках длиной до 2 м и шириной ~0,5 м, на глубине ~2,5 м видны травертиновые породы, слагающие Котёл: плотные, скорлуповатые с поверхности, местами слоистые, серого, буроватого, реже белого цвета. Они отличны от почв и скальных обнажений по внешнему виду, химическому составу и радиационным характеристикам.

По данным бурения и представлениям ряда исследователей [11], мощность отложений, слагающих Котёл ~15 м. Котёл — действующая гидротермальная система с выходом термальных вод — грифоном Иванова с температурой 68°С и вытекающим из него Травертиновым ручьём, с расходом 15 л/с. Воды Травертинового ручья сульфатно-хлоридно-натровые, рН ~ 6, М ~ 4 г/л.

В июле 2010 г. проведены измерения  $\gamma$  на поверхности травертинового котла и в первых десятках метров южнее, составившие до 36 мкР/ч, и за его пределами, а также измерения ОА Rn в почвенном воздухе, составившие до 70 кБк/м<sup>3</sup>. Места высоких значений ОА Rn и  $\gamma$  территориально близки. В 0,6 км к юго-востоку от Котла в контрольной точке  $\gamma = 3,5\text{--}6$  мкР/ч, ОА Rn = 4–5,5 кБк/м<sup>3</sup>.

#### Обсуждение результатов

Нарушение радиоактивного равновесия между  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  отмечалось в камчатских вулканидах ранее [16]. Это явление присуще не только камчатским вулканам и гидротермам. Избыток Ra, не равновесного с U, был выявлен японскими учёными в андезитовых лавах острова Кюсю и в большинстве базальтовых лав Гавайских островов [20], отмечен на Этне, Стромболи и особенно в вулканидах Везувия, где отношение  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  достигало 10 [10].

Было предложено несколько объяснений этого явления. Высказано предположение, что обогащение Ra может происходить в процессе образования магмы, дифференциации расплава и в ходе извержения [17]. Его избыток может быть индикатором равновесия между происходящим плавлени-

нием и твердым матриксом [18] и свидетельствовать о том, что реальная скорость транспортировки расплава значительно превышает предсказанные модельные значения [21].

Обращаем внимание на то, что главные гамма-излучатели, RaB, RaC, RaA, по которым проводится определение U [Ra] ( $^{238}\text{U}$  по  $^{226}\text{Ra}$  в предположении, что они равновесны) — находятся в ряду распада  $^{238}\text{U}$ , после  $^{222}\text{Rn}$ , с которым, в частности, может быть связано нарушение радиоактивного равновесия [5]. Подтверждением этому служит обнаружение в лаве и пепле Толбачинского извержения избыточных относительно  $^{226}\text{Ra}$  количеств  $^{210}\text{Po}$ , связанных предположительно с дополнительным источником Rn [7]. Измерения Rn с самолёта-лаборатории в пепло-газовом шлейфе Толбачинского извержения показали его неожиданно высокие концентрации, также превышающие расчётное содержание в магме [1]. О возможной утрате Rn, приводящей иногда к искажению определений абсолютного возраста пород и минералов, упоминается в работе [9].

Приведённые низкие отношения  $\text{Th}/\text{U} \sim 1$  не характерны для магматических и метаморфических пород Камчатки. В работе [15], включающей 369 анализов, такие соотношения имеются лишь в 10% случаев и встречаются преимущественно у изменённых пород с высоким содержанием  $\text{H}_2\text{O} > 1$  и большой долей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 1$ ).

В минеральных осадках гидротермальной системы кальдеры Узон подобные соотношения встречаются в 20% из 99 анализов [2]. Набоко и др. [12] обнаружили «экзгаляционную руду» у выхода высокотемпературных газов на Втором конусе БТТИ, содержащую на два порядка больше ЕРЭ по сравнению с вмещающими неизменёнными базальтами. Высокие (сравнимые с «экзгаляционной рудой») содержания ЕРЭ и существенное смещение соотношений радиогенных изотопов свинца были обнаружены в породах и минеральных осадках гидротерм кальдеры Узон, что позволило высказать предположение, что поступление радиоэлементов в гидротермы с флюидом происходит как из мантии, так и из земной коры [2].

Возможно, подобным же образом может быть объяснено сравнительно высокое содержание ЕРЭ в некоторых минеральных новообразованиях (фторидах, опалитах), отмеченное в данной работе. Большие вариации содержания и соотношений ЕРЭ в них могут быть обусловлены тем, что тесные геохимические связи U, Th, K, характерные для магматической стадии, могут нарушаться при вторичных процессах [13]. K/U отношения в минеральных новообразованиях могут рассматриваться показателем темпа накопления U[Ra] и Th [3].

В ряду  $^{232}\text{Th}$  самый мощный гамма-излучатель ( $^{208}\text{Tl}$  Th C' — таллий) расположен после  $^{220}\text{Tn}$ , хотя некоторая часть гамма-излучателей распределена по всему ряду тория. Период полураспада  $^{220}\text{Tn}$  на два порядка меньше, чем  $^{222}\text{Rn}$ , и соответственно короче путь его миграции. В целом же,

в неизменённых (где  $\text{H}_2\text{O} < 1$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 1$ ) изверженных породах вулкана Карымский, кальдеры Академии Наук, Второго конуса Толбачинского извержения и минеральных новообразованиях прослеживается сходная тенденция распределения ЕРЭ:  $\text{Ra} > \text{U} > \text{Th}$ , причём, в наиболее высокотемпературных новообразованиях (фторидах) эта тенденция более отчётлива. В периферических магматических камерах может происходить обогащение расплава «коровыми» элементами, причём ЕРЭ могут переноситься в летучих соединениях типа хлоридов и фторидов радия и урана, а также в эманациях радона. Подобный процесс приводит к обогащению ЕРЭ некоторых высокотемпературных новообразований и смещению радиоактивного равновесия к более подвижным дочерним изотопам [17, 3].

Низкое Th/U отношение и общая тенденция соотношений  $\text{Ra} > \text{U} > \text{Th}$  указывает на высокую флюидную насыщенность магмы [19] и характерно для незрелой коры океанических островов [22].

Повышенные ОА Rn в районах Паратунского грабена и Центрального разлома при низкой гамма-активности вмещающих пород обусловлены, возможно, расположенными на глубинах в первые сотни метров эманулирующими коллекторами типа радиобарита, способными аккумулировать радий, излучать радон и устойчивыми к кислотно-щелочному выщелачиванию.

Значительно более высокая ОА Rn в сочетании с повышенной гамма-активностью на Налычевском котле связана с действующей гидротермальной системой, где кроме радиобарита Ba,  $\text{Ra}(\text{SO}_4)$  образуется радий-содержащий витерит Ca,  $\text{Ra}(\text{CO}_3)$ , менее устойчивый к выщелачиванию [3].

## Список литературы

1. Абрамовский Б. П., Ионов В. А., Назаров И. М. и др. Газы и аэрозольные продукты выброса Северного пролива Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 1979. № 3. С. 3–8.
2. Адамчук Ю. В., Фирстов П. П. Радиоактивные эманации в фумарольных газах ряда действующих вулканов Камчатки. Москва — ЦНИИАтоминформ — 1986. Препринт ИАЭ 4247/1. М., 1986. 27 с.
3. Андреев В. И. Распределение естественных радиоактивных элементов в твёрдых вулканитах и радиогенных газах из вулканов и гидротерм Камчатки и Курил. Автореф. канд. дис. Новосибирск. 2011. 16 с.
4. Балеста С. Т., Зубин М. И., Каргопольцев А. А. и др. Глубинное строение района извержения. Большое трещинное Толбачинское извержение. М.: Наука, 1984, С. 514–537.
5. Баранов В. И., Титаева Н. А. Радиогеология, 1973. Изд. М.Г.У. 241 с.
6. Вертман Е. Г. Анализ геологических проб методом запаздывающих нейтронов и его применение для геологических задач. Автореф. канд. дис. М. 1982. 87 с.
7. Виленский В. Д. Радий-226, свинец-210 и полоний-210 в продуктах Толбачинского извержения на Камчатке // Геохимия. 1977 № 11. С. 1618–1624.

8. Вулканический центр: строение, динамика, вещество (Карымская структура). М., «Наука».1980. 300 с.
9. *Казанский В.И., Лавров Н.П., Тугаринов А.И.* Эволюция уранового оруденения. М.: Атомиздат, 1978. 206 с.
10. *Кортини Массимо.* Уран в мантийном процессе // Геология, геохимия и методы оценки месторождений урана. М.: Мир, 1988. С. 51–65
11. *Масуренков Ю.П. Комкова Л.П.* Геодинамика и рудообразование в купольно-кольцевой структуре вулканического пояса. М. «Наука». 1978, 273 с.
12. *Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 163 с.
13. *Наумов Г.Б.* Поведение радиоактивных элементов в гидротермальных процессах (обзор представленных тезисов) // Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск: «Наука», 1975. С. 155–161.
14. *Пузанков Ю.М., Боброва В.А., Дучков А.Д.* Радиоактивные элементы и тепловой поток земной коры полуострова Камчатка. Новосибирск: Наука, 1977. 125 с.
15. *Пузанков Ю.М., Волынец О.Н., Селивёрстов В.А. и др.* Геохимическая типизация магматических и метаморфических пород Камчатки // Тр. Ин-та геологии и геофизики. 1990. Вып. 390. 259 с.
16. *Титаева Н.А., Векслер Т.И., Орлова А.В.* Радий в современных вулканических породах Камчатки // Изв. высш. учебн. заведен. Геология и разведка.1977. №4. С.70–75.
17. *Титаева Н.А.* Ядерная геохимия. М.: Изд. МГУ, 2000. 336 с.
18. *Capaldi G., Cortini M., Gasparini P., Gasparini P., et al.* Shortlived radioactive in freshly erupted rocks and their implication for the preeruption history of magma // J. Geophys. Res. J. Geophys. Res.
19. *Condomines M., Hemon Ch., Allegreb. J.* U-Th-Ra radioactive disequilibria and progresses // Earth and Planet. Sci. Lett.1988. Vol. 90. №3. P. 243–262.
20. *Hutuda Zinitro, Nishimura Susumu, Asayama Tetsuji.* Atrial method of determining uranium and thorium content of rocks in radioactive disequilibrium neutron activation analysis // Mem. Coll. Ski. Univ. Kioto. 1967. B. 33. №4. P. 221–226.
21. *Rubin R.N., Macdougall J.D.* 226-Ra exceses in midocean ridge basalts and mantle melting // Nature. 1988. V. №618. P. 158–161.
22. *Titaeva N. A., Mironov Yu. U.* Evidens of evolution of depleted mantle and relics of subcontinental lithosphere in Atlantic // 5th Zonenshain of plate tectonics. Moscov, 1995. P. 59–61.