

ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА И СВИНЦА В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И ОСАДКАХ ИЗ НИХ В РАЙОНЕ КИХПИНЫЧСКОГО ДОЛГОЖИВУЩЕГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО ЦЕНТРА (КДВЦ)

О.Ф. Карданова, С.В. Сергеева, Е.В. Карташова

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский,
e-mail: kof@kscnet.ru

Данная работа является продолжением исследований, выполненных одним из авторов в районе Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра. В экспедициях был собран большой фактический материал по химическому составу термальных вод источников и осадков из них в районе КДВЦ. При изучении хемогенных осадков из термальных вод района было обнаружено их большое разнообразие: железистые, железисто-кремнистые, кремнистые, кремнисто-серные, серные, глиноземистые, марганцовистые, сульфидные (пиритные), карбонатные. Источники среднего и верхнего течения реки Гейзерной большинство исследователей [Набоко, 1980; и др.] относят к дериватами глубинных высокотемпературных хлоридно-натриевых вод. Разбавленные Cl-Na воды были обнаружены нами на термальном поле (ТП) «Щеки», но обрушение северной стенки кратера вулкана Старый Кихпиньч полностью перекрыло это поле. Почти все типы термальных вод, выделенных Набоко С.И. [1980] для областей разгрузки гидротермальных систем, встречаются в районе КДВЦ. Гидрохимический и микрокомпонентный анализ воды, химический и приближенно-количественный спектральный анализ большинства осадков выполнены в Институте вулканологии ДВО РАН. В работе содержание меди, цинка и свинца в осадках определялось методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН).

Наличие Cu, Zn, Pb в термальных водах и осадках из них показано на рис. 1, на нем также отмечены поля, в осадках которых эти элементы определены приближенно-количественным спектральным анализом. Распределение Cu, Zn, Pb в термальных водах КДВЦ (1976-1982 гг.) рассмотрено ранее [Карданова, Сергеева, 1985]. В водах источников большинства термальных полей КДВЦ частота встречаемости Zn высокая ($\geq 70\%$). Она выше, чем Cu и Pb почти на всех полях, кроме ВГ, где преобладает Cu и **ТП 2**, где встречаемость Pb выше. Наиболее высокие содержания Zn отмечены на **ТП 1** - в конденсатах сольфатар (5,3-5,4 мг/л), в кислых водах «из-под снежника» (1,14 -1,227 мг/л) и в зоне смешения этих вод с субщелочными водами источников (94,8 мг/л). Высокое содержание Zn в разбавленных Cl-Na водах (1 мг/л) на **ТП 5**, а также в конденсате сольфатар на **ТП 18** (1,6 мг/л). Медь обнаруживается на большинстве **ТП** в $>40\%$ проб воды, наиболее высокие ее содержания встречены в некоторых источниках ВГ (1 мг/л) и ЮКТП (1,9-3,8 мг/л). Свинец встречается несколько реже, чем Cu и Zn, но на некоторых полях во многих пробах: на **ТП 1** – в 43 %, **ТП 2** – 74 %, **ТП 3** – 60 %, **ТП 18** – 49 %. Наиболее высокие содержания Pb отмечены на **ТП 1** (до 417 мкг/л), и **ТП 18** (до 500 мкг/л), самые низкие – на **ТП 23**. Распределение средних содержаний Cu, Zn, Pb в термальных водах КДВЦ на отдельных полях КДВЦ показано на **рис. 2а**. Для наших проб на диаграмме Cu - pH четкой зависимости не наблюдается. В сильнокислых сульфатных водах преобладают комплексы CuHSO_4^+ , CuSO_4° , Cu^{2+} , в близонейтральных водах возможно присутствие следующих комплексов меди – CuCl^- , CuSO_4° , CuHCO_3 и др. [Голева, 1977]. В щелочных водах и слабокислых, не содержащих H_2S , медь может мигрировать в виде Cu^{2+} , CuOH^+ , CuCO_3 , CuCl_4^{2-} [Басков, Суриков, 1975]. По их данным в водах гидрокарбонатного состава преобладают формы Cu^{2+} и CuCO_3 . Для термальных вод КДВЦ была рассмотрена зависимость содержания Zn от pH, на диаграмме выделяются два поля: в кислых водах наблюдается прямая зависимость, в близонейтральных водах – обратная. Известно, что в кислых сульфатных водах ($\text{pH} < 3$) цинк мигрирует преимущественно в форме комплекса (ZnSO_4°), в меньшей степени в форме простого катиона Zn^{2+} [Голева, 1977]. В связи с повышенной устойчивостью сульфат цинка может долго сохраняться в кислых водах и переноситься на значительные расстояния не гидролизуясь и не осаждаясь на сорбентах. Часть Zn^{2+} также удерживается в растворах, так как основной сорбент – лимонит при низких значениях pH, как и цинк, имеет положительный заряд. В близонейтральных $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4$ водах цинк находится в виде катионов ZnHCO_3^+ , ZnHCO_3° .

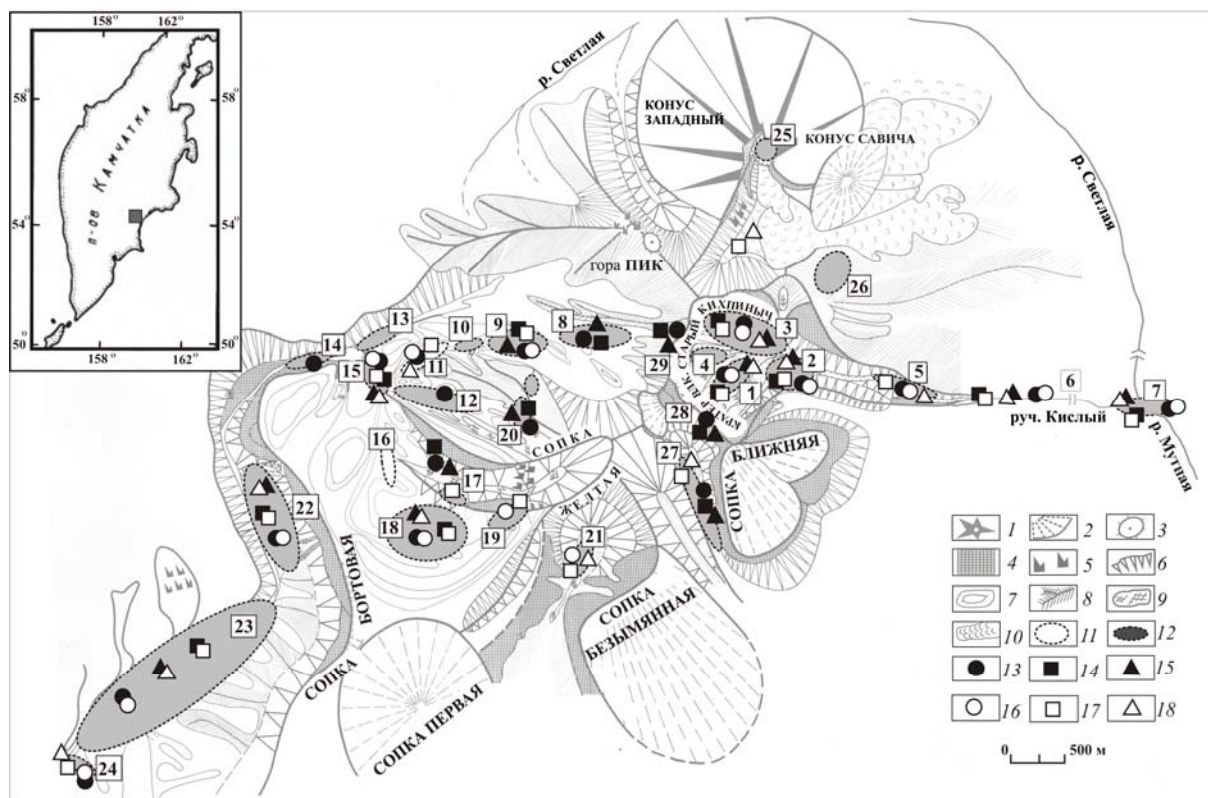


Рис. 1. Схематическая карта расположения термальных полей КДВЦ, на которой показана встречаемость Cu, Zn, Pb в пробах воды и хемогенных осадках из вод. Условные обозначения: 1- лавовые конусы; 2 – лаво-пирокластические конусы; 3 – вершины; 4 – отвесные склоны; 5 - отдельные скалы; 6 – крутые склоны; 7– горизонталы; 8 – водоразделы; 9 – снежники; 10 – лавовые потоки; 11 – границы полей с холодными источниками; 12 – термальные поля (цифра – номер поля); 13-15 – элементы, определенные в осадках (13 – медь, 14 – цинк, 15 – свинец); 16-18 – элементы, определенные в воде (16 – медь, 17 – цинк, 18 – свинец). Термальные поля: 1-5 – вулкан Старый Кихпинич (1 – Южное, 2 – Восточное, 3 – Северное, 4 – Западное, 5 - «Щеки»); 6 – русло ручья Кислого между полем «Щеки» и истоком реки Мутная; 7 – исток реки Мутная; 8 – Перевальное; 9 – Травертиновое; 10 – Теплое; 11 – Серное (холодное); 12 – Каменный Карман; 13 – ручей Прозрачный; 14 – «Колорадо»; 15 – Долина Смерти; 16 – холодные источники Новые; 17 – горячий источник Новый; 18 – ЮКТП; 19 – Вершинное; 20 – Северо-Кихпинычское; 21 - исток ручья Короткий Ключ; 22 – Верхне-Гейзерное; 23 – Долина Гейзеров; 24 – ручей Второй (в ~ 0,5 км от гейзера Первенец вниз по р. Шумная); 25 - Конус Савича; 26 – Склоновое; 27 – источник в верховье ручья Извилистый; 28 – перевал Южный (у сопки Ближняя); 29 – перевал Западный (истоки реки Гейзерная). На врезке показано расположение района исследований.

Осаждение цинка из раствора начинается при повышении pH до 6,5 [Голева, 1977], когда заряд железистых соединений меняется с положительного на отрицательный, начинается сорбция на лимонитах и глинистых минералах. В щелочной среде сульфатный комплекс цинка разрушается и Zn осаждается в виде соединений $ZnCO_3$ и $Zn(OH)_2$, являющихся труднорастворимыми. На диаграмме **Pb- pH** выделяются два поля, в одном из них (кислые воды) наблюдается прямая зависимость, в другом (нейтральные и слабощелочные воды) - обратная. В кислых сульфатных водах свинец переносится в виде катиона Pb^{2+} , но образующиеся сульфатные соединения свинца быстро осаждаются. В водах КДВЦ в паре Cu-Pb зависимость прямая, в паре Zn-Pb прямая зависимость в водах **ТП 1** и котлах **ТП 23**, на **ТП 3** – обратная. Для пары Cu-Zn прямая зависимость на **ТП 1** и **ТП 18**, слабая обратная – на **ТП 3**. Содержание Cu, Zn, Pb сравнимо с его содержанием в водах кальдеры Узон [Набоко, 1974]. Но в пробах воды с **ТП 1** и **ТП 18** больше цинка, чем на Узоне, а на **ТП 18** и **ТП 22** больше меди.

Поведение Cu, Zn, Pb изучалось в осадках отдельных термальных полей КДВЦ. На **ТП 1** отмечены наиболее высокие максимальные значения содержания меди и цинка (мкг/г): Cu до 240, Zn до 354 и высокие – для Pb (43). Примерно такое же значение для Pb (44) на ЮКТП, наиболее высокое (73) отмечено в образцах на участке Лагерном (**ТП 22**). На большинстве термальных полей высокое максимальное содержание Zn в осадках (>100). Распределение средних содержаний этих элементов на **ТП** исследуемого района показано на **рис. 26**, на

котором четко видно, что содержание меди на **ТП 7, 15, 18, 20** и поле **27** выше, чем Zn и Pb. Только на поле **29** среднее содержание Pb выше, чем Cu и Zn. На всех остальных **ТП** среднее содержание Zn существенно выше, чем двух других элементов. Высокие содержания Cu и Zn отмечены в образце глины с поля **28**. Наиболее высокое содержание цинка в осадке **ТП 8**. Среднее содержание Pb в образцах с поля **29** и участка Лагерный (**ТП 22**) более 30 мкг/г, на **ТП 3** и **ТП 18** его содержание также достаточно высокое (19-20 мкг/г).

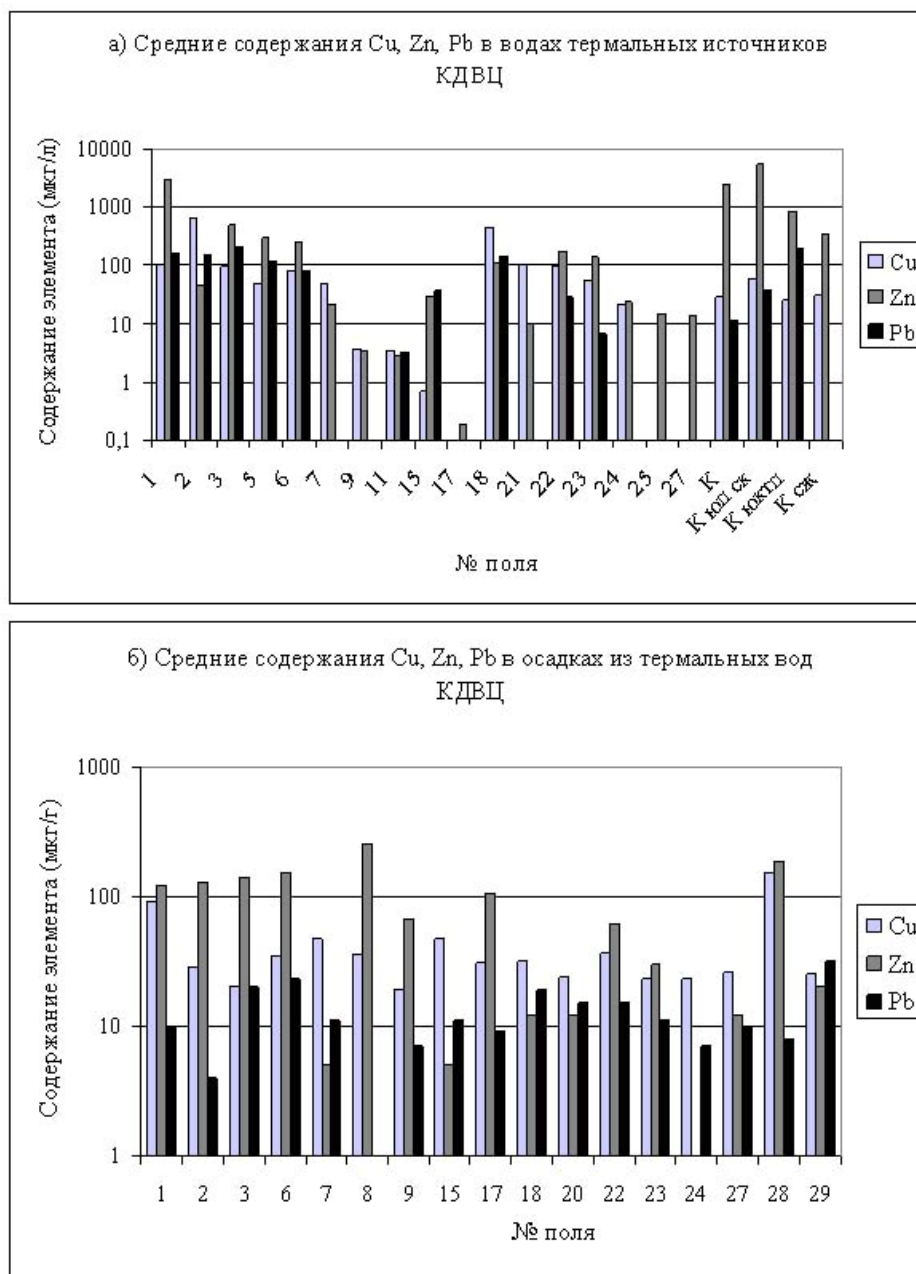


Рис. 2. Распределение средних содержаний Cu, Zn, Pb в районе КДВЦ: а - в термальных водах (К – конденсаты парогазовых выходов на **ТП 1, ТП 18, ТП 19**; К юп ск – конденсаты на **ТП 1**; К юктп – конденсаты на **ТП 18**; К сж – конденсат на **ТП 19**); б - в осадках из источников и минеральных глинах котлов. Расположение термальных полей см. рис. 1.

Для глиноземистых осадков отмечается наиболее высокое максимальное содержание Cu (до 240), несколько ниже (102-113) - в минеральных глинах котлов **ТП 18** и **ТП 22**. Максимальное содержание Zn встречено в железистых осадках (354), высокие максимальные значения этого элемента (220) характерны для минеральных глин **ТП 22**, для карбонатных осадков эта величина равна 180. Самое высокое содержание Pb (≥ 70) отмечается для серных осадков и термальных глин **ТП 22**. В опалитах **ТП 18** по данным спектрального анализа содержание Cu, Zn, Pb ниже чувствительности метода. Для Cu максимальные средние значения

отмечаются для глиноземистых осадков (131), минимальные – для кремнистых и кремнисто-железистых (16-20), для остальных типов осадков – не выше 42. Наиболее высокое среднее содержание Zn наблюдается для железистых осадков (175), для глиноземистых, марганцовистых и карбонатных осадков оно равно соответственно 53, 52 и 50. Для кремнисто-железистых осадков эта величина минимальна - 4,5. В глинах **ТП 22** среднее содержание цинка выше, чем в глинах ЮКТП и ВГ. Самые высокие средние содержания Pb отмечаются для серных осадков (24,5), чуть ниже (23) – для измененных пород термальных полей, еще ниже для минеральных глин всего района – 16,5. Для глин ЮКТП эта величина наиболее высокая (20), наиболее низкая (11,5) – для ДГ. Минимальные средние содержания Pb отмечаются для железистых осадков из близнеитральных вод - 6,5 и карбонатных (6,8).

Предполагается провести определение форм нахождения Cu, Zn, Pb в осадках. Известно несколько форм нахождения свинца в природных образцах (в %): в виде PbO - в глинах (до 52), гидроксидах железа (до 87), псиломелане (до 86); в виде PbSO₄ – в псиломелане (~43), известняках (до 25), глинах кор выветривания (12), в виде PbS – известняках (40), в пирите (100), псиломелане (<1), гидроксидах Fe (1,5) [Иванов, 1996].

Список литературы

Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента земли. М.: Недра, 1975. 172 с.

Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977. 216 с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1996. Кн. 3. С. 114-161

Карданова О.Ф., Сергеева С.В. Цинк, медь и свинец в водах термальных источников долгоживущего вулканического центра Кихпиныч (Камчатка) // Геотермия, действующие гидротермальные системы и рудообразование. Вып. 3. Тез. докл. VI Всесоюзного вулканологического совещания. Петропавловск-Камчатский. 1985. С. 148-150.

Набоко С.И. Металлоносность современных гидротерм в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1980. 199 с.

Набоко С.И. Металлоносность кальдеры Узон // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск. Наука, 1974. С. 91-97.