



УДК 551.23: 550.42

О. Ф. Карданова

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

Некоторые особенности геохимии глин Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ)

В данной работе приведён большой фактический материал по содержанию в глинах термальных полей КДВЦ 24 микроэлементов, среди которых редкоземельные и редкие. Глины имеют различный генезис: одни образовались в результате изменения пород под действием фумарольных газов, другие — гидротермальных растворов, третьи осаждаются из гидротерм с температурой около 100°С и ниже, также определённую роль играют экзогенные факторы. Глины для многих микроэлементов являются хорошими сорбентами, другие могут изоморфно замещать в них породообразующие элементы.

Введение

Расположенный на территории Кроноцкого заповедника вулканический массив Кихпиньч имеет сложную историю развития. Вулкан Старый Кихпиньч (СК) образовался в среднем – верхнем плейстоцене [1]. В верхнем плейстоцене на юго-западном склоне вулкана СК образовался дацитовый вулкан Сопка Жёлтая [1, 14]. В голоцене, после длительного перерыва (десятки тысяч лет), на северном склоне этого вулкана сформировались конусы Молодого Кихпиньча: Западный и Савича [1–2].

Ранее автором было рассмотрено поведение отдельных элементов (Cu, Zn, Pb, Hg, Th, U, Rn, Au и др.) в различных типах хемогенных осадков КДВЦ [5–13]. В данном сообщении показано поведение 24 элементов в глинах, образовавшихся в результате изменения пород под действием фумарольных газов и гидротермальных растворов. Из низкотемпературных гидротермальных растворов при pH 2,5 – 5,5 образуется каолинит, в близонейтральных условиях — монтмориллонит. Определённую роль играют экзогенные факторы.

Для диагностики глин в районе КДВЦ использовались следующие методы: химический, дифференциально-термический анализ (ДТА), ИК-спектроскопия, рентгеновский. В статье автора [9] достаточно подробно рассмотрены условия образования, распространение и состав глин. В этом сообщении показано содержание отдельных элементов в составе глин, имеющих разный генезис.

Всего было проанализировано 112 образцов глин, 77 из них — в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН на рентгенофлюоресцентном спектрометре «S4 PIONEER» и 35 образцов — методом РФА-СИ (рентгенофлюоресцентный анализ с использованием синхронного излучения) в Институте ядерной физики (Новосибирск). При сравнении данных, полученных этими методами, близкие результаты отмечаются для V, Rb, Zn, Sr, Y, Zr, Nb,

Mo, As. Для трёх элементов (Cr, Ni, Cu) данные, полученные методом РФА-СИ, выше по сравнению с первым методом, для свинца — ниже.

Краткая характеристика условий образования глин.

В районе Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра глины встречены на девяти термальных полях (ТП), а также в районе южного и западного перевалов вулкана СК и на южной кромке кратера Сопки Жёлтой (рис. 1).

Белые каолиновые глины занимают большую часть ТП 4, 7, 10. Каолиниты образуют землистые или тонкодисперсные плотные массы. От примесей они могут быть светло-сиреневые (ТП 2), желтоватые (П 5–П 6) и других оттенков. К остаточным каолинитам относятся образовавшиеся на месте разложения силикатных пород (ТП 2, некоторые — на ТП 10), а также П 6–П 8. Светлые каолиниты ТП 4, образовавшиеся в результате размыва гидротермально-изменённых пород и переноса их водными потоками с последующим отложением, относятся к переотложенным. Каолиниты также образуются в зонах смешения субщелочных и кислых водотоков (ТП 1), но в данном сообщении они не рассматриваются. Минеральные глины грязевых котлов ТП 10 имеют следующий состав: каолинит — кремнезём, каолинит — алузит — кремнезём, каолинит — кремнезём — сера, иногда каолинит — кремнезём — пирит. В конгломерате ТП 3 цемент представлен голубоватым галлуазитом (по данным термического анализа).

В кратере вулкана Старый Кихпиньч, относящегося к верхнему – среднему плейстоцену [14], высокоглинозёмистые низкокальциевые толеитовые базальты и их туфы сильно изменены гидротермальными процессами до монтмориллонитовых глин на южном склоне (ТП 1) и до каолиновых — на северном (ТП 2).

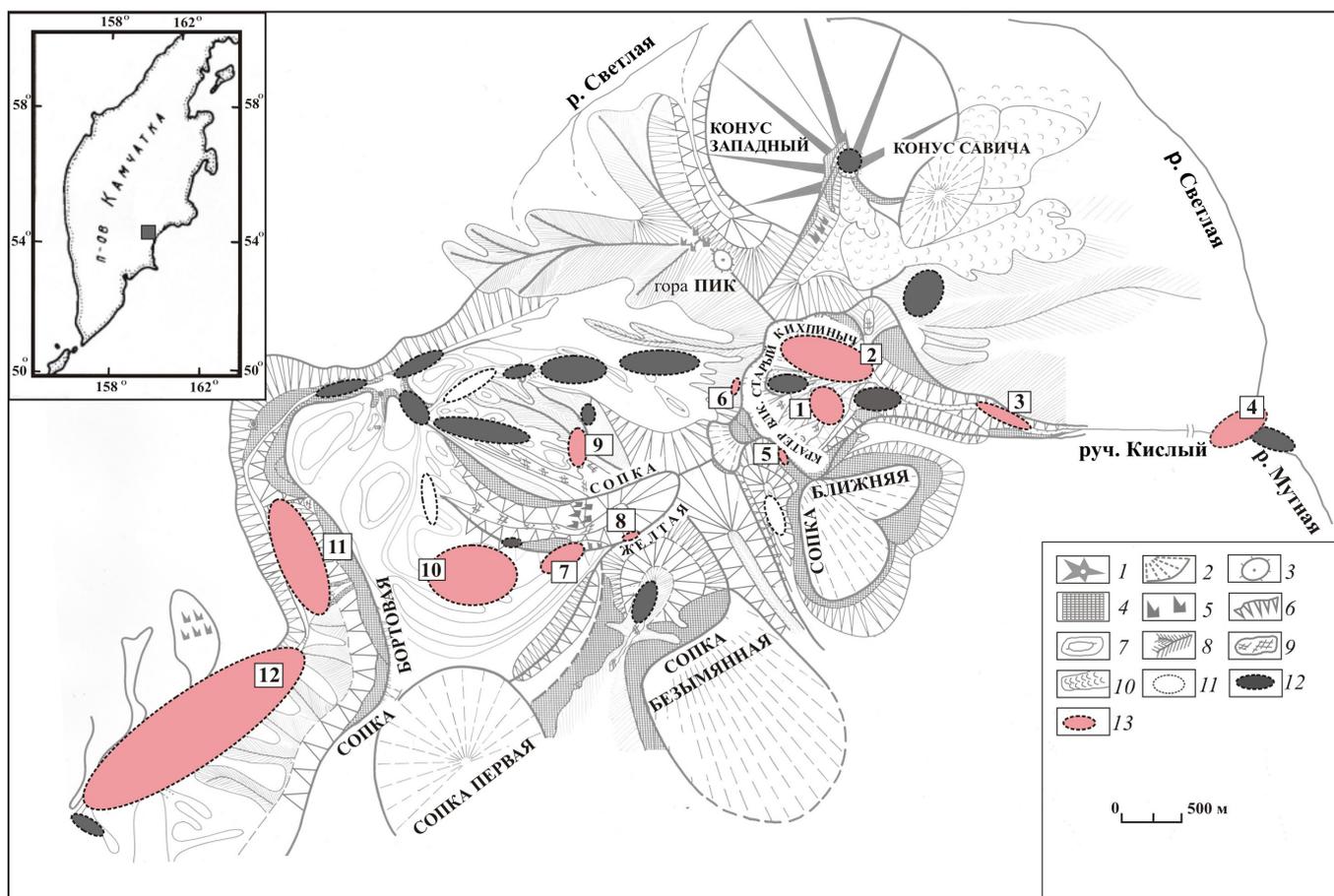


Рис. 1. Схема расположения вулканов, характерных элементов рельефа и термальных полей КДВЦ. Условные обозначения: 1 – лавовые конусы; 2 – лаво-пирокластические конусы; 3 – вершины; 4 – отвесные склоны; 5 – отдельные скалы; 6 – крутые склоны; 7 – горизонталы; 8 – водоразделы; 9 – снежники; 10 – лавовые потоки; 11 – поля с холодными источниками; 12 – термальные поля (цифра – номер поля); 13 – поля с глинами. Термальные поля: 1 – Южное (СК); 2 – Северное (СК); 3 – «Щёки», восточный склон СК, русло ручья Кислый; 4 – ручей Кислый (от подножия вулкана СК до истоков реки Мутной); 5 – южный перевал у сопки Ближней; 6 – западный перевал на кромке кратера вулкана СК; 7 – Вершинное; 8 – южная кромка кратера Сопки Жёлтой; 9 – Северо-Кихпиньчское; 10 – Южно-Кихпиньчское; 11 – Верхне-Гейзерное; 12 – Долина Гейзеров. На врезке показано расположение района исследований.

Источники, выходящие на поверхность на середине южного склона, имеют гидрокарбонатно-сульфатный состав. Термальные воды на ТП 1 субщелочные, с высоким содержанием Са и Mg. Северный склон кратера СК представлен изменёнными до каолиновых глин породами (ТП 2, см рис. 1). На этом поле было много тёплых и горячих (до 97° С) ультракислых (рН < 3) источников с сульфатным составом вод и высоким содержанием Са.

Русло ручья Кислого в районе ТП 3 (восточный склон СК, см. рис. 1) проходило по конгломератам, цементом в которых являлся белоснежный галлуазит. Среди этого цемента пробивалось на поверхность до 20 небольших субщелочных источников (разбавленные Cl-Na воды), на дне которых осаждались глинозёмистые осадки. Происхождение белоснежного галлуазитового цемента конгломерата не совсем ясно и требует дополнительных исследований. Это поле было погребено под материалом

обрушения 1982 г. и лахара, сошедшего в 1997 г. по руслу ручья Кислого [9].

На южном склоне Сопки Жёлтой находится ТП 7 (см. рис. 1) длиной более 100 м и шириной около 10 м. Трещину, на которой сидит это поле, транслировала цепочка мелких парогазовых выходов с $t = 72 - 97^\circ \text{C}$. В составе газа фумарол присутствовал H_2S . Обелённые породы этого поля имеют опал – алунист – каолиновый состав, они образовались в сольфатарную стадию. У южного подножия Сопки Жёлтой (ТП 10, см. рис. 1), было расположено ~ 30 белых грязевых котлов различного диаметра (от 40–50 см до 2–3 м) и глубиной до 2,5 м. Минеральный состав глин представлен каолинитом и аморфным кремнезёмом, часто – с алунистом, иногда – с серой, редко – с пиритом. На северном склоне Сопки Жёлтой (ТП 9, см. рис. 1) вблизи фумаролы также встречаются каолиновые глины, обычно содержащие гидрокислы железа.

Таблица 1. Содержание микрокомпонентов в глинах КДВЦ, г/т («S4 PIONEER»).

Район	Вулкан Старый Кихпинич												Сошка Жёлтая																	
	ТП 1			ТП 2			ТП 3			ТП 4				ТП 5			ТП 6			ТП 8										
№ поля	от	до	X _{ср.}	n	от	до	X _{ср.}	n	от	до	X _{ср.}	n	от	до	X _{ср.}	n	от	до	X _{ср.}	n	от	до	X _{ср.}	n	от	до	X _{ср.}	n		
Sc	<1,5	7	41	26,5	4	5	24	14,5	2	6	1	21	42	31,5	2	5	1	45	46	45,5	2	24	1	45	46	45,5	2	24	1	
V	<1,6	313	328	320,5	2	59	189	124,0	2	27	1	301	301,0	1	73	1	366	406	386,0	2	82	1	366	406	386,0	2	82	1		
Cr	<2,8	19	38	28,5	2	12	34	23,0	2	14	1	20	20,0	1	27	1	42	46	44,0	2	1	1	42	46	44,0	2	1	1		
Ni	<1,6	2,1		2,1	1	2,1		2,1	1		1				2	90	1				2	1					2	1	1	
Cu	<2,1	17	46	26,0	4	13	34	23,5	2	29	1	6	40	23,0	2	153	1	23	27	25,0	2	26	1	23	27	25,0	2	26	1	
Zn	<1,6	34	70	53,8	4	2	6	4,0	2	4	1	29	37	33,0	2	187	1	18	23	20,5	2	17	1	18	23	20,5	2	17	1	
As	<2,3				4	29	56	42,5	2		1	21	23	22,0	2		1	29	34	31,5	2	15	1	29	34	31,5	2	15	1	
Rb	<0,8	1	2	1,5	2				2		1	8	8,0	1		1					2	41	1				2	41	1	
Sr	<0,8	47	269	144,5	4	240	362	301,0	2	5	1	71	213	142,0	2	130	1	46	74	60,0	2	47	1	46	74	60,0	2	47	1	
Y	<0,9	12	26	18,0	4	8	8	8,0	2	2	1	14	32	23,0	2	2	1	14	16	15,0	2	17	1	14	16	15,0	2	17	1	
Zr	<1,4	27	79	50,3	4	51	151	101,0	2	3	1	32	91	61,5	2		1	56	60	58,0	2	140	1	56	60	58,0	2	140	1	
Nb	<0,9	2	6	3,5	4	2		2,0	1		1	4	4	4,0	2	2	1	4	4	4,0	2	2	1	4	4	4,0	2	2	1	
Mo	<3,0	1	2	1,5	2				2		1				2		1	1		1,0	1	1	1	1			1,0	1	1	1
Ba	<4,9	30	500	180,0	4	32	455	243,5	2		1	227	912	569,5	2	15	1	29	59	44,0	2	571	1	29	59	44,0	2	571	1	
La	<4,5	4	5	4,5	2	16		16,0	1	3	1	7	7,0	1		1	9		9,0	1	16	1	9		9,0	1	16	1	1	1
Ce	<4,6	11	28	19,5	2	24	56	40,0	2	14	1	34	34,0	1	26	1	28	37	22,0	2	24	1	28	37	22,0	2	24	1	1	1
Pb	<1,4	13	20	16,5	4	17	43	30,0	2	24	1	31	36	33,5	2	8	1	28	37	32,5	2	20	1	28	37	32,5	2	20	1	
Th	<1,2	1	7	5,0	4	1	2	1,5	2	7	1	2	7	4,5	2	1	2	2	2,0	2	12	1	2	2	2	2,0	2	12	1	
U	<1,5				4				2		1				2		1				2	2	1					2	2	1

Примечание. * — чувствительность метода. Этапы развития Узон-Гейзерной депрессии: 1 — докальдерный (обр. 5-78 — толеитовый базальт, восточный борт структуры, верховье р. Гейзерной; обр. 67-77 — дацит, верховья р. Гейзерной); 2 — посткальдерный (обр. 11-92 и 3-91 — толеитовые базальты, влк. Кихпинич; обр. 59-82 — риодацит, восточный склон, влк. Кихпинич) [14]. Пустые ячейки в таблице — содержание элемента ниже чувствительности метода.

Продолжение таблицы 1.

Район Поле	Сопка Жёлтая			Верхне-Гейзерный			Долина Гейзеров			Леонов, Гриб [14]										
	от	до	$\bar{X}_{cp.}$	от	до	$\bar{X}_{cp.}$	от	до	$\bar{X}_{cp.}$	n	n	n	n	n	n	n				
*	ТП 9			ТП 10			ТП 11			ТП 12			15-78	¹ 67-77	² 1-91	² 3-91	² 59-82			
Sc	14	23	17,3	4	141	22,1	10	58	35,7	10	3	133	41,8	10	26,6	20,4	31,4	35,6	12,7	
V	93	120	108,0	3	135	55,2	54	339	221,0	8	110	154	128,5	4						
Cr	12		12,0	1	31	11,8	1	55	20,7	7	2	7	5,0	3						
Ni				3	23	9,1	2	5	2,8	4				10						
Cu	13	38	24,0	3	102	29,5	20	70	39,1	10	10	38	27,1	10	55,6	32,4	106,4	73,9	10,7	
Zn	3	23	12,0	3	186	16,9	3	122	54,7	10	36	117	60,3	10						
As	1	17	8,0	3	31	8,9	2	11	3,8	9	2	1734	356,0	8						
Rb				3	45	8,6	3	12	6,9	8	2	34	17,8	9	7,4	48,7	3,2	8,6	40,0	
Sr	225	260	237,0	3	779	224,3	81	178	150,0	10	29	60	47,1	10	312	299	288	352	251	
Y	48	164	91,3	3	252	38,8	8	164	35,8	10	30	77	53,7	10	20,7	25,1	14,6	24,0	40,4	
Zr	246	375	300,0	3	3687	516,8	5	232	126,0	10	151	295	237,7	10	71,0	274,8	40,0	69,1	253,5	
Nb	2	13	7,0	3	15	8,0	2	13	5,9	9	2	10	7,2	10	1,80	6,74	1,60	1,00	4,95	
Mo	1	2	1,5	2	10	2,8	1	2	1,7	3	1	26	9,7	7						
Ba	475	829	685,0	3	3305	968,0	133	836	381,0	10	57	959	466,5	10	190	772	118	192	736	
La	18	28	23,7	3	54	22,3	3	24	8,7	6	5	25	14,3	4	5,58	20,40	2,98	4,36	13,96	
Ce	58	78	65,3	3	97	46,5	19	68	34,5	8	19	25	21,0	4	13,78	50,09	8,14	12,17	33,07	
Pb	12	16	14,7	3	331	29,0	9	23	12,8	10	12	31	19,1	10	7,17	11,58	1,87	2,05	6,81	
Th	3	4	3,3	3	17	6,3	1	11	2,7	10	3	15	7,4	10	0,64	3,67	0,30	0,38	3,10	
U				3	7	3,3	6			10	4	8	6,0	3	0,34	2,24	0,14	0,33	1,81	

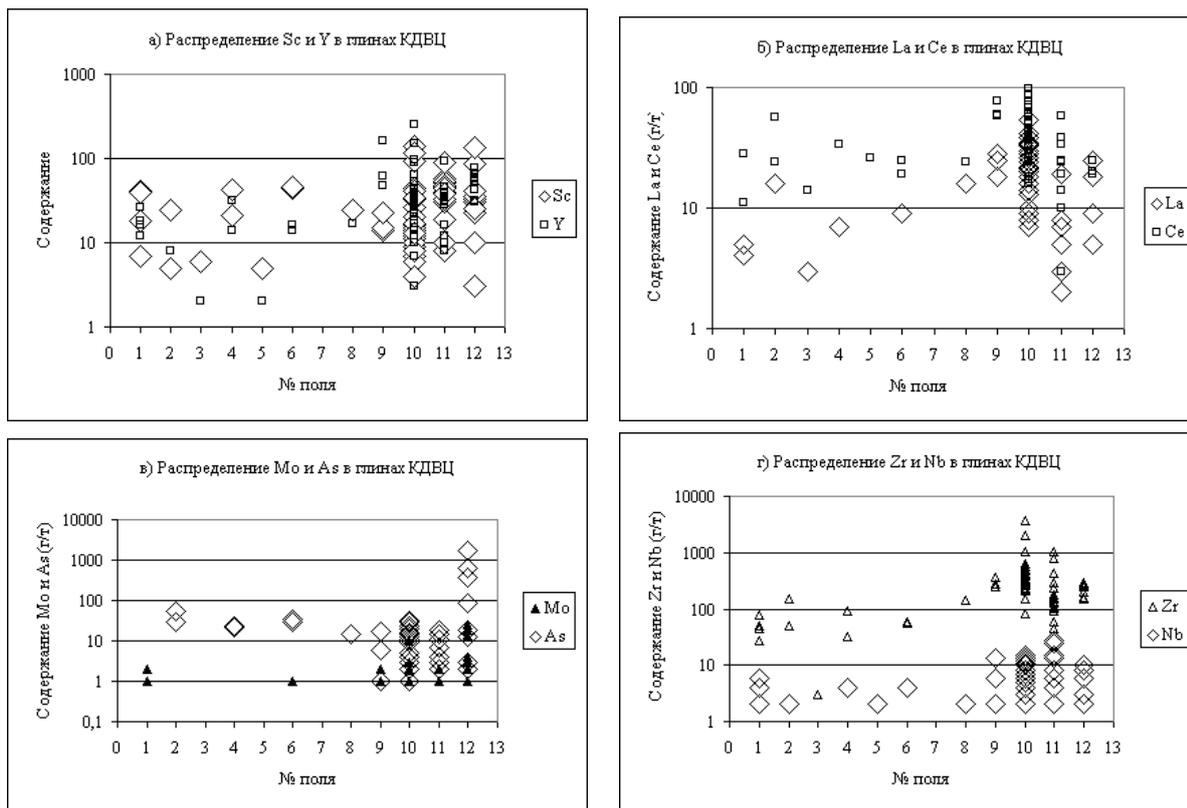


Рис. 2. Распределение элементов в глинах термальных полей КДВЦ: а) – Sc-Y; б) – La-Ce; в) – Mo-As; г) – Zr-Nb.

Лавы вулкана Верхнегейзерный (средний плейстоцен, [14]) имеют дацитовый состав. Породы сильно изменены гидротермальными процессами. В районе Верхне-Гейзерного термального поля (ТП11) также встречаются каолиновые глины, но обычно в смеси с другими глинистыми минералами (иллитом, монтмориллонитом), часто с гидрогётитом и гётитом, серой, опалом и другими минералами. Глинистые минералы обычно встречаются в грязевых котлах и небольших озерах.

В Долине Гейзеров (ТП12) в чистом виде каолиновые глины не встречаются, а только в смеси с другими глинистыми минералами. В этом сообщении рассмотрены минеральные глины грязевых котлов, располагавшихся в различных частях ТП12, в том числе и в северном борту ручья Водопадного.

Результаты исследования и их обсуждение

Рассмотрим поведение отдельных элементов в глинах КДВЦ. В табл. 1 и 2 показаны пределы содержания элементов, а также их средние значения ($X_{ср.}$) в глинах некоторых термальных полей КДВЦ. Для сравнения в табл. 1 приведено содержание элементов в породах докальдерного и посткальдерного этапов по [14]. На рис. 2-5 хорошо видна картина распределения элементов на отдельных полях КДВЦ.

Скандий в глинах встречается на всех рассмотренных ТП. Пределы содержания этого элемента и его среднее значение даны в табл. 1. В гли-

нах термальных полей вулкана СК его содержание почти такое же, как и в неизменённых породах (12,7 – 20,7 г/т в кислых и 26,6 – 35,6 г/т – в базальтах [14]). Наибольший разброс значений на ТП10 (4 – 141 г/т) и ТП12 (3 – 133 г/т), на остальных полях содержание Sc менее 60 г/т, что хорошо видно на рис. 2а.

Скандий – рассеянный элемент. Приведённые ниже сведения по Sc даны по [4]. Есть минералы с его высоким содержанием, в которых Sc замещает Fe^{2+} и РЗЭ. В пироксенах и амфиболах этот элемент замещает Fe^{2+} и Mg^{2+} в Fe-Mg силикатах. Основная форма нахождения – рассеяние в породообразующих минералах (max, %): оливин – 0,023; циркон – 0,4; авгит – 0,038; диопсид – 0,046; гиперстен – 0,01; каолинит – 0,008; монтмориллонит – 0,001; галлуазит – 0,003. Даже при близкларковых его содержаниях в сильно кислые растворы (pH ~ 1) переходит до 20% Sc. В результате выветривания Sc освобождается из Fe-Mg минералов и сорбируется глинистыми минералами и гидроксидами железа. В зоне гипергенеза наибольшее количество Sc связано с глинистой фракцией.

В глинах КДВЦ иттрий встречается везде, интервалы содержания этого элемента и его $X_{ср.}$ приведены в табл. 1 и 2. Наибольший разброс в содержании Y отмечается для каолиновых глин ТП10 (3 – 252 г/т), заметно меньше – в глинах ТП9 (48 – 164 г/т) и ТП11 (8 – 164 г/т). Все эти поля

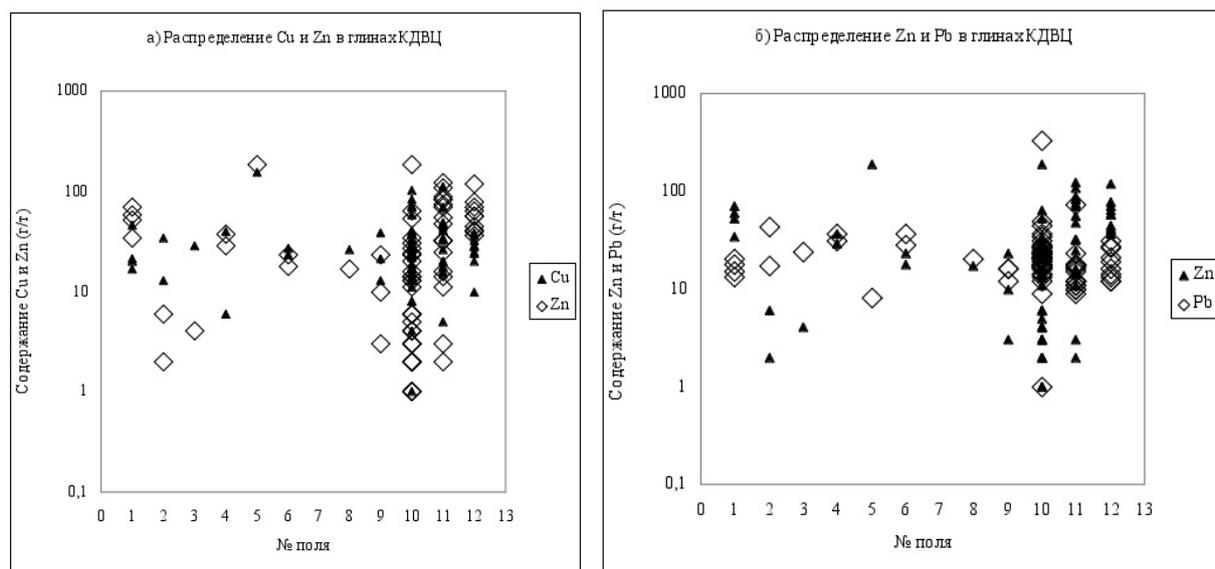


Рис. 3. Распределение элементов в глинах термальных полей КДВЦ: а) — Cu-Zn; б) — Zn-Pb.

связаны с дацитами Сопки Жёлтой (ТП 9–ТП 10) и вулкана Верхнегейзерный (ТП 11). В глинах ТП базальтового вулкана СК его содержание 2 – 32 г/т. Распределение Y на каждом из полей показано на рис. 2а. На некоторых полях (ТП 1, ТП 2, ТП 4) его содержание сопоставимо со Sc, в других — ниже (ТП 3, ТП 5–ТП 6), на ТП 9 — заметно выше, на ТП 10–ТП 11 — содержания практически идентичны. Вариации в содержании Sc на ТП 12, заметно выше, чем Y. В базальтах района содержание последнего 14,6 – 24 г/т, в дацитах и риодацитах — 25 – 44,4 г/т [14]. Содержание иттрия в глинах полей, связанных с вулканом СК (ТП 1–ТП 6), ниже, чем в базальтах КДВЦ, а в глинах ТП 9–ТП 11 его максимальные содержания в несколько раз выше, чем в дацитах КДВЦ. Наиболее высокое значение $X_{cp.} = 91,3$ г/т в глинах ТП 9. По данным [15] в верховьях реки Гейзерной содержание Y (0,027 – 0,22 мкг/л), в ручье Кислом (26 – 46 мкг/л). В воде по данным этих авторов наблюдается прямая зависимость содержания Y от содержания Al и SO_4 .

По геохимическим свойствам Y сходен со Sc, La и тяжелыми лантаноидами [3]. Этот элемент характеризуется высокой химической активностью, но меньшей, чем La, Ce (здесь и далее данные [3]). Иттрий содержится в темноцветных породообразующих минералах, что и определяет закономерности его распределения в породах. Количество Y увеличивается по мере увеличения кислотности пород. Приводятся данные о том, что при pH 4,5 – 6 РЗЭ могут мигрировать в виде ионов и гидроксиллов Y. Уменьшение pH нейтральных вод приводит к возрастанию растворимости лантаноидов. По содержанию Y в реке Гейзерной и ручье Кислом (см. выше) это хорошо видно. Перенос РЗЭ осуществляется в растворах в виде комплексов, а осадителями для Y и Sc является гидроксил. Латеритное выветривание благоприятно для накопления Y. В каолиновой зоне

накапливаются вторичные концентрации иттрия, а также тяжёлых лантаноидов. Одним из важнейших промышленных типов месторождений Y являются каолинит-галлуазитовые коры выветривания гранитов и их эффузивных аналогов.

Лантан встречается в глинах всех термальных полей КДВЦ (рис. 2б). Среднее ($X_{cp.}$) и вариации содержания этого элемента приведены в табл. 1. Его содержание ниже, чем церий. В глинах термальных полей вулкана СК его содержание выше (4 – 16 г/т), чем в неизменённых базальтах, особенно на тех полях, где кислые источники. По данным [14] в толловых базальтах КДВЦ 2,98 – 5,58 г/т La, в дацитах и риодацитах — 13,96 – 20,4 г/т. Содержание La в глинах Сопки Жёлтой также выше, чем в дацитах. Наибольшее содержание этого элемента в каолиновых глинах грязевых котлов ТП 10 и достигает 54 г/т. Максимальные и средние содержания La в глинах ТП 11 и ТП 12 ниже, чем на ТП 10. В статье О.В. Чудаева и др. [15] приведено содержание La в воде р. Гейзерной (0,067 – 0,825 мкг/л) и руч. Кислого (4 – 15 мкг/л). Эти авторы отмечают связь La и Y с содержанием Al.

В сводке по лантану [3] отмечается, что большой способностью растворять РЗЭ обладают сильно щелочные и особенно кислые воды. Лантан образует комплексные соединения. По pH осаждения La и в какой-то мере Y ближе всего к $Fe(OH)_2$ (5,1 – 5,4). Из щёлочнокарбонатных растворов осаждаются преимущественно цериевые земли, если La присутствует в виде комплексных соединений. При их нейтрализации вначале осаждаются La, затем Ce. Такая же последовательность для карбонатного осаждения лантаноидов из хлоридных растворов. Если РЗЭ находятся в виде простых катионов, то иная последовательность осаждения: Y, Lu, Yb, ..., Ce, La.

Таблица 2. Содержание микрокомпонентов в глинах КДВЦ, г/г (РФА-СИ).

№ ПОЛЯ	ТП I			ТП 9			ТП 10			ТП 11			ТП 12		
	X_{\min}	X_{\max}	$X_{\text{ср.}}$	n	X	n	X_{\min}	X_{\max}	$X_{\text{ср.}}$	n	X_{\min}	X_{\max}	$X_{\text{ср.}}$	n	
V	11,3	115	114	2	91	1	32	130	75,17	12	16,1	165	81,08	13	
Cr	68	99	83,5	2		1	7,9	16	11,95	2	7,1	64	27,73	10	
Ni	11,5	13,7	12,6	2	8,45	1	4,07	6,82	5,37	5	4,86	27,8	11,27	10	
Cu	54,2	80	67,1	2	11,3	1	14,2	37,2	23,82	12	8,24	120	39,81	13	
Zn	84	97	90,5	2	7,35	1	3,16	40	13,7	9	6,69	210	54,6	13	
Ga	15,8	16,1	16	2	36	1	11,5	68	30,8	12	2,36	25,2	16,4	13	
Ge	0,69		0,69	1		1	0,42	1,89	1,08	12	0,38	2,95	1,55	8	
Se				2		1				12			6,65	1	
Br	1,4		1,4	1		1	1,9	3,33	2,86	4	0,47	28,5	5,15	12	
Rb	6,29	9,25	7,77	2		1	1,07	22,8	5,02	8	2,09	15,7	6,84	13	
Sr	113	188	150,5	2	174	1	81	817	247	12	52,2	1280	217	13	
Y	13,8	16	14,9	2	128	1	9,27	33,5	22,9	12	3,43	114	23,3	13	
Zr	35	41	38	2	357	1	191	482	293	12	21,8	262	147	13	
Nb	0,53	0,59	0,56	2	8,88	1	4,16	12,1	7,09	12	1,16	7,07	3,88	12	
Mo				2	3,89	1	1,84	5,72	3,82	12	0,54	3,07	1,59	11	
As				2	6,3	1	1,4	3,2	2,41	9	1,7	5,7	2,86	9	
Pb	1,1	1,6	1,35	2	4,5	1	4,8	17,8	10,9	12	2,3	12,9	5,76	13	
Hg	2,3	6,7	4,5	2	2,3	1	4,9	13	8,72	11	2,9	108	20,33	12	

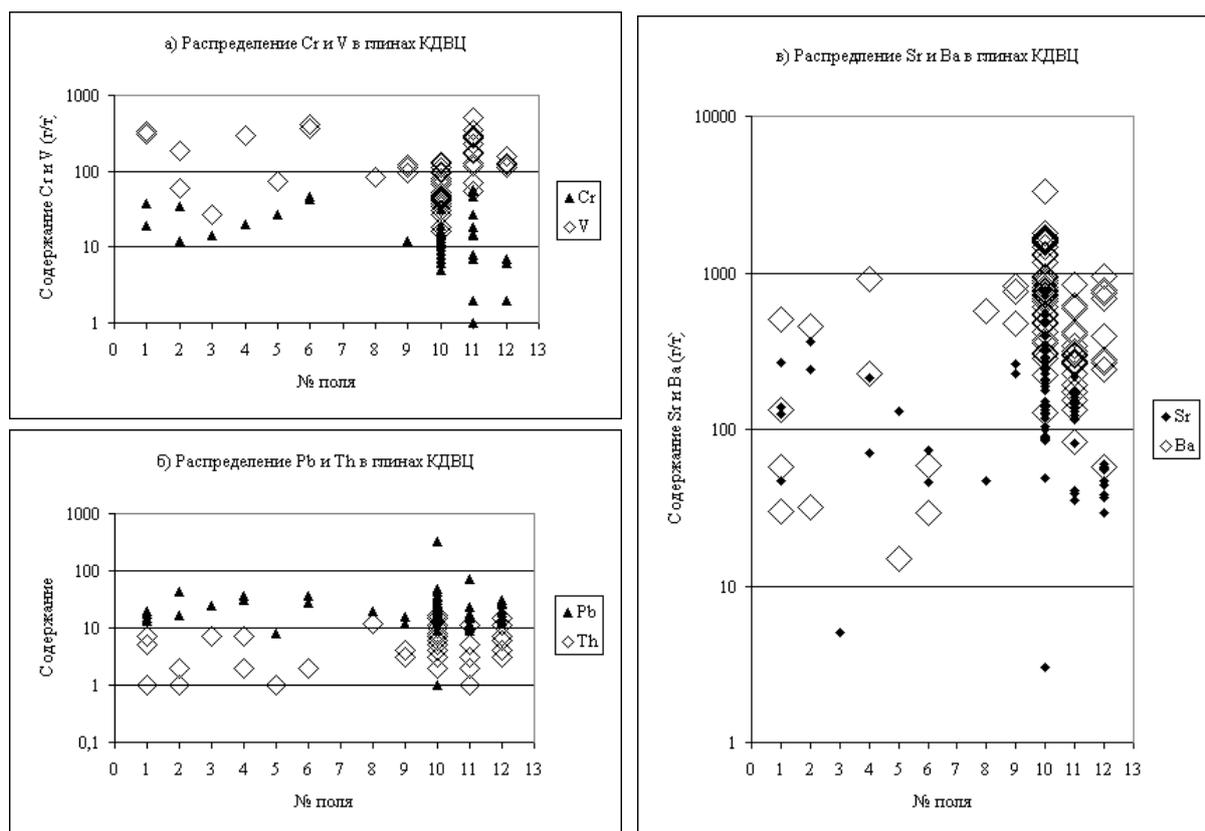


Рис. 4. Распределение элементов в глинах термальных полей КДВЦ: а) — Cr-V; б) — Pb-Th; в) — Sr-Ba.

Церий самый распространённый среди РЗЭ. Он очень активен и по многим свойствам сходен с La [3]. По данным этой сводки Се по степени подвижности немного уступает Y^{3+} и La^{3+} ; он образует комплексные соединения. Из хлоридных растворов Се выпадает первым из лантаноидов. Из распространённых элементов близок к Ca и Mg. Минералы Се в гипергенных условиях тяготеют к корам выветривания кислых пород. Церий обладает наибольшей адсорбируемостью глинистыми минералами.

Содержание Се в глинах КДВЦ приведено в табл. 1, а вариации его содержания на отдельных полях показаны на рис. 2б. Самое высокое содержание отмечается в каолиновых глинах ТП 10 (до 97 г/т). В неизменённых базальтах 8,14 – 13,78 г/т Се, а в дацитах и риодацитах – 33,07 – 50,09 г/т [14]. В глинах СК и Сопки Жёлтой его содержание в среднем выше, чем в неизменённых породах. На всех полях, кроме ТП 12, содержание церия выше, чем лантана, на последнем поле их содержание близко.

Молибден определён в образцах глин только на 6 полях из 12 (см. рис. 2в), и то не во всех образцах (в ~ 30%). Чаще всего в зоне воздействия субщелочных вод (ТП 11 и ТП 12). Максимальные содержания 26 г/т (см. табл. 1) и 61 г/т (см. табл. 2) были определены на ТП 12 в минеральной глине грязевых котлов. Только в водах ручья Водопад-

ного (2,4 – 2,7 мкг/л) и гейзерах Долины Гейзеров (32,1 – 44,4 мкг/л) Мо был определён [15], в других водотоках КДВЦ его нет. Хорошими сорбентами в кислой среде являются гидроксиды Fe, Mn и ярозит, а в близонейтральных – галлуазит и др. [4]. Но в нашем образце глины, имеющей галлуазитовый состав, молибден не определён.

Мышьяк встречается в глинах только некоторых полей КДВЦ, он отсутствует на ТП 1, ТП 3, ТП 5. Содержание Мо дано в табл. 1 и 2, а по отдельным полям его распределение показано на рис. 2в. На полях СК в глинах его содержание 29 – 56 г/т, в глинах Сопки Жёлтой его меньше – 15 – 31 г/т. Самые высокие содержания As отмечены в глинах Долины Гейзеров (до 1734 г./т), максимальное $X_{ср}$ (356 г/т) также принадлежит глинам этого поля. Известно, что мышьяк часто является изоморфной примесью в рудообразующих минералах и концентрируется, осаждаясь совместно с S, Se, Fe и др. из гидротермальных растворов.

На рис. 2г показано распределение циркония и ниобия. Интервалы содержаний этих элементов приведены в табл. 1 и 2. В глинах всех полей содержание циркония на 1–2 порядка выше, чем ниобия.

В глинах сопки Жёлтой (ТП 8–ТП 10) наиболее высокие содержания Zr, но самое высокое оно в каолиновых глинах ТП 10 (1044 – 3687 г/т). В глинах

СК самое низкое его содержание — 27 — 51 г/т, что близко к его содержанию в базальтах района (базальты — 40 — 71 г/т, дациты — 253,5 — 274,8 г/т [16]). Следует отметить, что в ручье Кислом определено 8 — 39 мкг/л Zr [15].

На всех полях содержание Nb выше, чем в коренных породах. Наиболее высокие содержания ниобия отмечены в глинах ТП 9 — ТП 12 (10 — 15 г/т). Содержание этого элемента в дацитах и риодацитах составляет 4,95 — 6,74 г/т, а в базальтах 1 — 1,8 г/т [14].

На рис. 3а показано распределение меди и цинка в глинах КДВЦ. В глинах эти элементы ведут себя различно. На некоторых полях содержания этих элементов близки, хотя цинка чуть-чуть больше в глинах ТП 1, ТП 4–6, ТП 10–12, а на ТП 8–9 — немного больше меди. В глинах ТП 2–3 заметно больше меди. В содержании Cu и Zn самые большие вариации на полях ТП 10 (1 — 102 г/т Cu и 1 — 186 г/т Zn) и ТП 11 (20 — 70 г/т Cu 3 — 122 г/т Zn). Поведение Cu, Zn и Pb в различных хемогенных осадках КДВЦ было рассмотрено автором ранее [6–7, 13].

Если рассматривать поведение элементов в паре цинк — свинец, то заметим различия для отдельных полей (рис. 3б). На ТП 1, ТП 5 и ТП 12 преобладает цинк, на ТП 2, ТП 3, ТП 6 — содержание свинца выше. На остальных полях их содержания близки (ТП 7, ТП 8 — ТП 11). В глинах ТП 10 минимальные и максимальные значения принадлежат свинцу (1 — 331 г/т) против 1 — 186 г/т — для Zn, а на ТП 11 — цинку (3 — 122 г/т), содержание Pb всего 9 — 23 г/т.

Распределение хрома и ванадия на отдельных полях показано на рис. 4а. Содержание этих элементов приведено в табл. 1 и 2. Содержание ванадия выше, чем хрома, в 5 — 10 раз. Максимальное содержание V 406 г/т (ТП 6, см. табл. 1), а Cr 99 г/т (ТП 1, см. табл. 2). Наибольший разброс в содержании Cr и V отмечается на ТП 11 (1 — 55 г/т Cr и 54 — 339 г/т V).

Было прослежено поведение пары свинец-торий (рис. 4б). Практически на всех термальных полях содержание Pb выше 10 г/т и его больше, чем тория (см. табл. 1). На трёх полях содержание тория в глинах выше, чем на других полях, и приближается иногда к содержанию Pb в них. Содержание Pb и Th равно соответственно (в г/т): на ТП 10 (1 — 331 и 2 — 17), ТП 11 (9 — 23 и 1 — 11), ТП 12 (12 — 31 и 3 — 15). На этих полях тория в глинах больше, чем на остальных. Подробно поведение Th в различных хемогенных осадках рассмотрено в работе автора [11], а свинца — в [6–7, 13]. По данным [14] в районе исследования содержится в базальтах 1,87 — 7,17 г/т Pb и 0,33 — 0,64 г/т Th; в дацитах — 6,81 — 11,58 г/т Pb и 3,1 — 3,67 г/т Th.

Поведение бария и стронция показано на рис. 4в. Вариации в содержании этих элементов большие (1–2 порядка). Содержание бария приведено в табл. 1. Наибольшее содержание Ba отмечается на ТП 10 (3305 г/т), несколько ниже оно на ТП 11

(до 835 г/т) и ТП 12 (до 959 г/т). Его содержание в глинах Сопки Жёлтой заметно выше, чем в глинах других полей. По данным [14] в районе КДВЦ содержание Ba составляет в базальтах 118 — 192 г/т, в дацитах и риодацитах — 736 — 772 г/т.

Содержание стронция в глинах КДВЦ приведено в табл. 1–2. На рис. 4в хорошо видно, что на ТП 12 содержание стронция существенно ниже, чем бария. Содержание Sr в районе исследования в базальтах 288 — 352 г/т, в дацитах — 251 — 299 г/т [14]. В глинах ТП 11 (81 — 178 г/т) и ТП 12 (29 — 60 г/т) содержание стронция ниже, чем в базальтах и дацитах.

Содержание никеля в глинах большинства полей ниже чувствительности метода, а там где он определён, его содержание не более 10 г/т (см. табл. 1). Только на ТП 10 содержание Ni достигает 23 г/т, а самое высокое его содержание (90 г/т) в глине ТП 5. На рис. 5а показано распределение Ni на отдельных полях. Никель содержится в источниках некоторых ТП в кратере вулкана СК. Его содержание достигает 1 мг/л в субщелочных водах ТП 1, ТП 3 и кислых водах ТП 2.

Содержание рубидия (см. табл. 1–2) в глинах некоторых ТП (2–3, 5–6, 9) ниже чувствительности метода, на остальных полях он встречается не во всех образцах. Его максимальное содержание отмечено на ТП 10 (до 45 г/т) и ТП 12 (34 г/т). В базальтах КДВЦ его содержание 3,2 — 8,6 г/т, в дацитах — 40 — 48 г/т [14]. Содержание Rb в глинах ниже, чем в коренных породах.

Уран обнаружен только на трёх полях (см. табл. 1) — ТП 8 (2 г/т), ТП 10 (2 — 7 г/т) и ТП 12 (4 — 8 г/т). Вариации содержания U на отдельных полях показаны на рис. 5в. В базальтах КДВЦ [14] его содержание 0,14 — 0,34 г/т, в дацитах — 1,81 — 2,24 г/т. В глинах ТП 10 и ТП 12 содержание урана выше, чем в неизменённых породах.

Селен определён только в двух образцах минеральных глин из грязевых котлов (см. табл. 2). Один из них отобран на ТП 11 — 6,65 г/т Se, другой на ТП 12 — в котле вблизи гейзера Коварный (3,39 г/т).

Галлий определён во всех образцах (см. табл. 2). Наименьшее его содержание на ТП 1 (15,8 — 16,1 г/т; $X_{\text{ср.}} = 16$ г/т). Наибольший разброс значений в содержании этого элемента отмечен на ТП 10 — 11,5 — 68 г/т ($X_{\text{ср.}} = 30,8$ г/т). Чуть меньше его содержание в минеральных глинах котлов Долины Гейзеров (12,6 — 40,5 г/т; $X_{\text{ср.}} = 28$ г/т).

Германий обнаружен в большинстве образцов глин (см. табл. 2). Он определён во всех минеральных глинах грязевых котлов на ТП 10 и ТП 12. Минимальное его значение отмечено на ТП 1, максимальное (11,6 г/т) — на ТП 12. На этом же поле максимальное среднее содержание — 5,06 г/т. На ТП 10 содержание этого элемента находится в узких пределах — от 0,42 до 1,89 г/т; $X_{\text{ср.}} = 1,08$ г/т.

Бром определён в большинстве образцов глин (см. табл. 2). Крайние значения для этого элемента

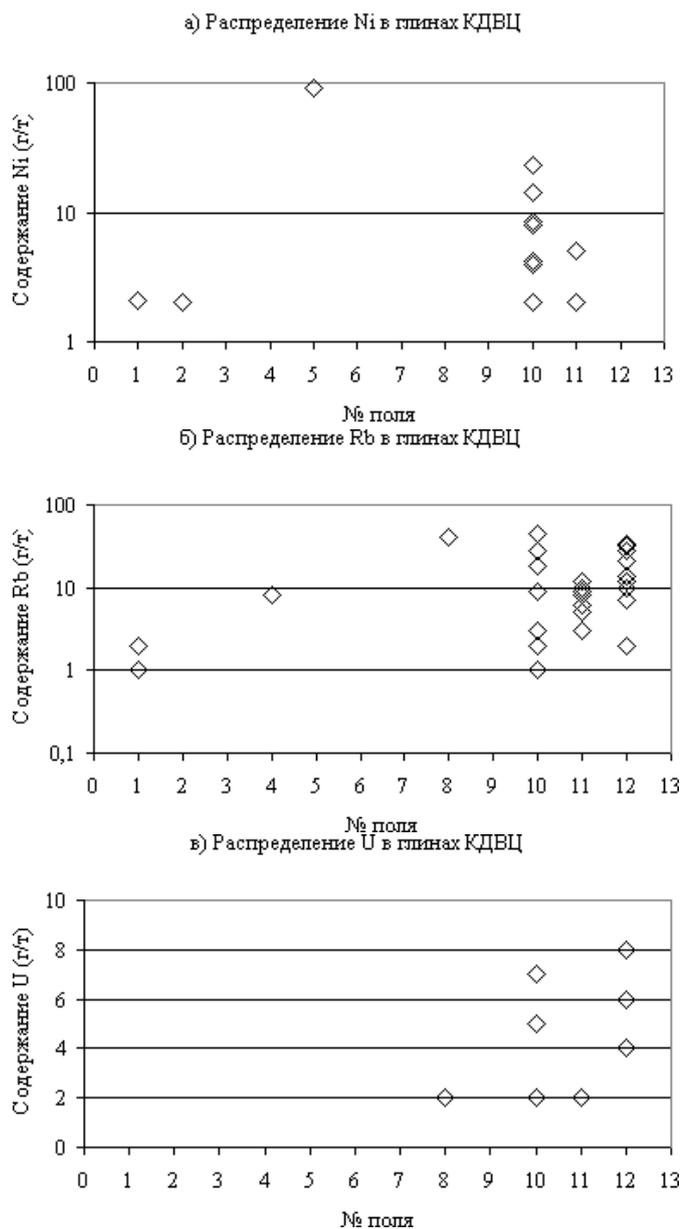


Рис. 5. Распределение элементов в глинах термальных полей КДВЦ: а) — Ni; б) — Rb; в) — U.

отмечены на ТП 11 (0,47 – 28,5 г/т; $X_{cp.} = 5,15$ г/т). Максимальное среднее содержание (6,01 г/т) характерно для глин Долины Гейзеров. В каолиновых глинах грязевых котлов ТП 10 содержание этого элемента находится в узких пределах — 1,9 – 3,33 г/т ($X_{cp.} = 2,86$ г/т).

Ртуть обнаружена практически во всех образцах (см. табл. 2). Наибольший разброс и максимальное среднее значение отмечается для глин ТП 11 — 2,9 – 108 г/т ($X_{cp.} = 20,3$ г/т). Заметно меньше его содержание на ТП 10 (4,9 – 13 г/т; $X_{cp.} = 8,72$ г/т). На других термальных полях его ещё меньше.

Заключение

В данной работе приведён большой фактический материал по содержанию микроэлементов в глинах КДВЦ. В каолиновых глинах ТП 10 зафиксированы максимальные значения Sc, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb; для As и U — в глинах ТП 12. Максимальное среднее содержание в глинах КДВЦ отмечено для семи элементов (Sc, Zn, As, Rb, Mo, Th, U) в глинах ТП 12 и для трёх (Zn, Ba, Pb) — на ТП 10.

Для многих элементов глины являются хорошим сорбентом, в том числе для редких и редкоземельных элементов (Sc, Y, Ce, Zr, Nb и др.). Подобный процесс наблюдается и для глин КДВЦ. Некоторые элементы могут изоморфно замещать при определённых условиях породообразующие элементы в глинах.

В глинах, развивающихся по дацитам, содержание Sc, Y, La, Ce, Zr, Nb, Ba, Pb и Th выше, чем в исходных породах, а Sr, Rb, Cu — ниже. В глинах, образующихся на базальтах СК, содержание La, Ce, Nb, Ba, Pb, Th — выше, а Sr, Rb, U — ниже, чем в исходных породах и примерно равное — для Sc, Y, Zr, Cu.

Поведение таких элементов, как La, Ce, Mo, As, V и некоторых других, сильно зависит от окислительно-восстановительных условий, форм переноса.

Многие элементы концентрируются на таких барьерах, как: сульфидный (As, Cu, Pb, Zn, Hg, V и др.); термодинамический (Sr, Ba, Zn, Pb и др.); сорбционный (Sc, Ga, Ge, Rb, Mo, Br, Y, Ce, Nb, Zr и др.) и др.

Список литературы

1. Брайцева О. А., Флоренский И. В., Пономарёва В. В. и др. История активности вулкана Кихпиньч в голоцене // Вулканология и сейсмология. — 1985. — № 6. — С. 3–19.
2. Брайцева О. А., Флоренский И. В., Вольнец О. Н. Вулкан Кихпиньч // Действующие вулканы Камчатки. Том. 2. М.: Наука, 1991. С. 72–91.
3. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, кн. 6. 1997. 607 с.
4. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, кн. 5. 1997. 576 с.
5. Карданова О. Ф. Ртуть в хемогенных осадках и термальных грязевых котлов Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ) // Материалы ежегодной конференции, посвящённой дню вулканолога 27–29 марта 2008 г. Петропавловск-Камчатский. 2008. С. 110–119.
6. Карданова О. Ф. Поведение меди, цинка и свинца в осадках в районе Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ) // Материалы ежегодной конференции, посвящённой дню вулканолога 27–29 марта 2008 г. Петропавловск-Камчатский. 2008. С. 110–119.
7. Карданова О. Ф. Поведение меди, цинка, свинца в осадках из термальных вод в районе Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра. — Материалы конференции посвящённой Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский. 2010. С. 92–100.

8. Карданова О. Ф. Некоторые особенности поведения марганца в термальной воде источников и в хемогенных осадках из неё в районе Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ). Вулканизм и геодинамика. Материалы V Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Екатеринбург. 2011. С. 520–523.
9. Карданова О. Ф. Каолинитовые глины Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ). — Сб. Материалы ежегодной конференции, посвящённой дню вулканолога 28–29 марта 2013 г. Петропавловск-Камчатский. 2013. С. 344–354.
10. Карданова О. Ф., Карпов Г. А. Условия образования и типы парагенетических ассоциаций глинозёмистых осадков Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. — 2000. — № 3. — С. 15–34.
11. Карданова О. Ф., Фирстов П. П. Радиоактивные элементы в осадках и изменённых породах Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра // Вулканология и сейсмология, 2009, № 2. С. 22–38.
12. Карпов Г. А., Вергасова Л. П., Карданова О. Ф. Золото в продуктах постмагматических процессов зоны перехода континент — океан (Камчатка). / Геодинамика, магматизм и минералогия континентальных окраин севера Тихоокеанского региона. Магадан. 3–6 июня 2003 г. — Магадан. 2003. Том. 3. С. 176–179.
13. Карданова О. Ф., Сергеева С. В., Карташова Е. В. Поведение меди, цинка и свинца в термальных водах и осадках из них в районе Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ) / ВУЛКАНИЗМ И ГЕОДИНАМИКА: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. — Том. 2 — Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2009, С. 751–754.
14. Леонов В. Л., Гриб Е. Н. Структурные позиции и вулканизм четвертичных кальдер Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2004. 189 с.
15. Чудаев О. В., Чудаева В. А., Карпов Г. А. и др. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2000. 162 с.