



УДК

А. Г. Николаева, Г. А. Карпов, О. Ф. Карданова

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

Распределение редкоземельных элементов (La, Ce) и полиметаллов (Cu, Zn, Pb) в глинистых аргиллизитах и минеральных осадков Узон-Гейзерного геотермального района

На базе многолетнего комплексного опробования фаций аргиллизитов, минеральных осадков и изверженных пород Узон-Гейзерного геотермального района рассмотрено распределение в них двух редкоземельных элементов (La и Ce) и триады полиметаллов (Cu, Zn и Pb). Выявлены продукты деятельности гидротермальных процессов с повышенными содержаниями РЗЭ. Обнаружены критерии связи РЗЭ с содержанием окислов калия и кальция, а также тренды поведения полиметаллов в различных минеральных ассоциациях гидротермального происхождения. Сделаны некоторые генетические обобщения по поведению РЗЭ и триады полиметаллов в гидротермальном процессе.

Введение

Фации аргиллизитов, развитые практически повсеместно на всех термальных полях Узон-Гейзерного геотермального района, фиксируют участки с проявлением пропаривания пород гидротермами в зонах интенсивной трещиноватости, а также наличие зон современного сернокислотного выщелачивания. Формой проявления процессов аргиллизации на поверхности здесь являются парящие глинистые площадки, грязевые котлы и грязевые вулканчики (рис. 1).

Выходы высокотемпературных гидротерм сопряжены с образованиями гейзеритов и карбонатов кальция. В термальных источниках и ручьях, вытекающих из термальных озёр формируются минеральные осадки (илы) сложного химического состава, включающего и частички глинистого материала.

Мы предположили, что в зависимости от кислотности-щёлочности среды, состава растворов, температуры и исходного состава пород формируются аргиллизиты и минеральные осадки с вполне определённым содержанием исследуемых элементов. Нашей задачей было найти критерии генетических связей содержаний РЗЭ и полиметаллов с конкретными продуктами гидротермальной деятельности.

В разные годы было опробовано более 20 термальных полей и термальных участков с многочисленными образованиями аргиллизитов и минеральных осадков в кальдерах Узон, Долине гейзеров, в верховьях р. Гейзерной и у южного подножья вулкана Кихпинич (рис. 2).

Результаты исследований

В табл. 1 сведены данные анализов содержаний РЗЭ и триады полиметаллов в изученных глинах,

а в табл. 2 — в изверженных породах, илах и минеральных осадках изучаемых районов.

Первое, что следует отметить — это более высокое содержание Ce, обычно превышающее содержание La в 1,5–2 раза. Наиболее высокие содержания РЗЭ отмечаются в пёстрых глинах Оранжевого поля и в глинах долго функционировавших грязевых вулканчиков, в составе которых наблюдается пониженное содержание Ca. На диаграмме CaO/La + Ce отрисовались вполне закономерные поля вариаций содержаний РЗЭ в зависимости от содержания CaO (рис. 3). Очевидно, что поле максимально-высоких содержаний РЗЭ на диаграмме совпадает с полем развития изверженных пород среднего и, преимущественно, кислого состава — дацитов и риодацитов. Сюда же попадает и участок развития сульфидного мышьяково-сурьмяно-ртутного оруденения в кальдере Узон. В гейзеритах содержания РЗЭ, как правило, минимальны. Несколько повышенное их содержание отмечается лишь в гейзеритах, имеющих примесь глинистого или рудного вещества.

Менее чёткая картина распределения РЗЭ в глинах и продуктах деятельности гидротерм наблюдается на диаграмме $K_2O/La + Ce$ (рис. 4). Здесь также чётко выделяется поле повышенных содержаний РЗЭ в кислых изверженных породах с высоким содержанием K, но поле с повышенными содержаниями РЗЭ в продуктах деятельности гидротерм приходится, наоборот, на зону с пониженными содержаниями K.

Аналогичная картина наблюдается и на диаграмме $Cu + Zn + Pb/La + Ce$ (рис. 33). При этом, максимально — высокими содержаниями РЗЭ характеризуются минеральные осадки (гейзериты, карбонаты, часть глин) с минимальным содержанием суммы $Cu + Zn$.



Рис. 1. Поле развития глинистых площадок в кальдере Узон (а); грязевой котел “Художник” там же (б); старый грязевой вулканчик там же (в).

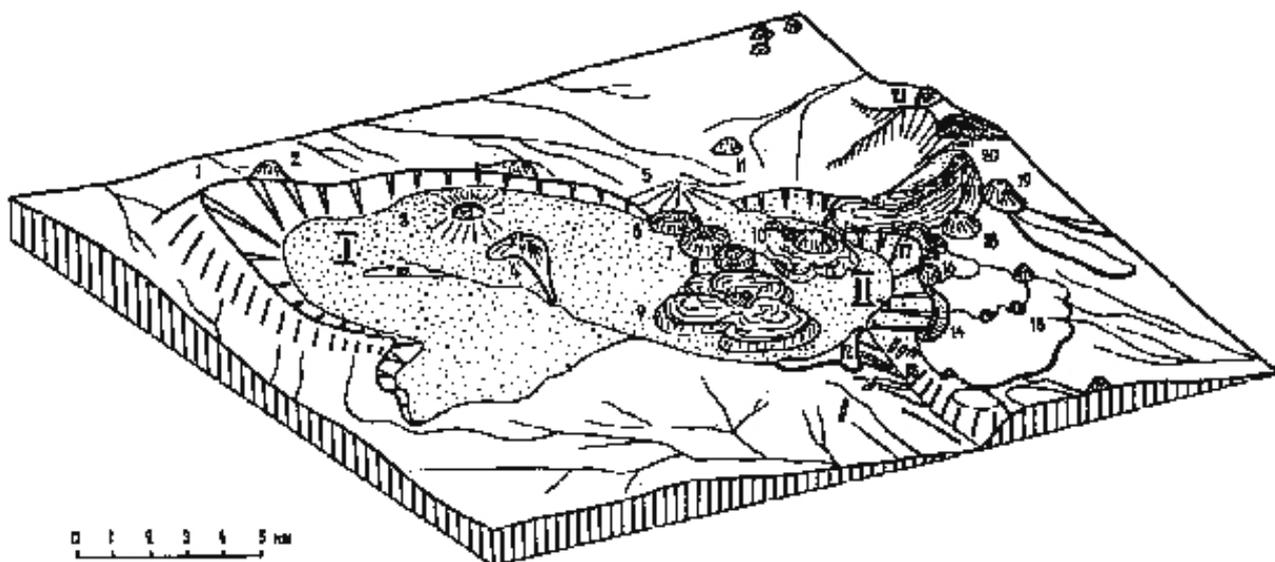


Рис. 2. Блок-диаграмма Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии по [10]. Квадратами с римскими цифрами внутри обозначены места наших исследований: I – кальдера Узон, II – Долина Гейзеров, III – влк. Кихпинич.

Обсуждение полученных результатов

В сводке [12] на большом фактическом материале обосновывается идея о наличии генетических связей между составом магм и гидротермальными рудными месторождениями. В этой связи логично было предположить, что флюидная система, функционирующая в кальдере Узон, где наблюдается сульфидное мышьяково-сурьмяно-ртутное оруденение [8], также могла обеспечить и поступление редкоземельных элементов. Проведённые нами исследования показали, что фиксируется хорошая зависимость содержаний РЗЭ от температуры, кислотности – щёлочности растворов, состава первичных пород, подвергшихся гидротермальной переработке. Можно вполне определенно утверждать о наличии корреляции содержаний в глинах Са и К с содержанием La и Се. Причём, наблюдается отчетливое фракционирование РЗЭ: во-первых, в растворах Се всегда преобладает над La [9], что наследуется и новообразованиями – глинами,

гейзеритами, карбонатами и рудными минералами. Во-вторых, отмечено повышенное поступление РЗЭ именно с глубинными гидротермами – дериватами растворов хлоридно-натриевого состава. Концентрирование РЗЭ в глинах связано, по нашему мнению, во-первых, с тем, что гидротермальному перерождению подвергались кислые разности пород, изначально имевшие высокие содержания РЗЭ, а, во-вторых, вследствие их длительной проработки гидротермами.

В зонах сернокислотного выщелачивания этот процесс усиливается за счёт образования наиболее агрессивных кислых растворов, способствующих переходу РЗЭ в жидкую фазу. Кроме того, постоянно поступают в глины и глубинные термы, несущие РЗЭ.

По сходству Узон-Гейзерной гидротермальной системы с месторождением гидротерм Вайотапу в Новой Зеландии [11] можно предполагать и однотипность распределения РЗЭ в продуктах Ново-зеландских гидротерм.

Таблица 1. Содержание макро- и микроэлементов в глинах гидротермальных систем Камчатки.

№ п/п	Номер пробы	Место отбора	Макроэлементы		Микроэлементы				
			CaO	K ₂ O	Cu	Zn	Pb	La	Ce
			%		г/т				
Кальдера Узон									
1	7162/1	Грязевой в. у скв. К-4	0,296	0,240	46,000	60,000	20,000	26,000	34,000
2	7162/2	Грязевой в. у скв. К-4	0,300	0,258	45,000	37,000	20,000	20,000	31,000
3	7655	Грязевой в. у скв. К-4	0,214	0,150	37,000	52,000	26,240	18,000	36,000
4	7553	Тростниковый участок	1,780	1,720	35,000	48,000	28,000	4,000	39,000
5	7656а	Шурф на нефтяном участке	2,97	0,182	54,000	171,000	0,000	11,000	26,000
6	7549	оз. Восьмёрка	0,239	0,115	35,000	11,000	20,000	22,000	50,000
7	7172/2	Шурф у скв. К-4	1,340	0,617	46,000	58,000	16,000	18,000	30,000
8	7161	Старый гряз. вулк. (ВТП, II-уч.)	0,203	0,338	17,000	7,000	25,000	35,000	76,000
9	7164/1	Гряз. котел у оз. Восьмерка	0,271	0,379	30,000	28,000	18,000	18,000	48,000
10	7164/2	Гряз. Котёл "Опасный"	0,265	0,705	35,000	15,000	20,000	21,000	39,000
11	7165	Гряз. котел "Художник"	0,165	0,342	43,000	15,000	8,000	19,000	38,000
12	7166/1	г. Тривимитовая	1,890	0,331	81,000	108,000	23,000	23,000	35,000
13	7545	Скв. К-4	0,307	0,200	57,000	43,000	11,000	13,000	34,000
14	7547	Ист. рядом с гейзером Шапан	0,667	0,482	65,000	32,000	15,000	0,000	23,000
15	7548	оз. Фумарольное	1,340	1,110	35,000	45,000	30,000	11,000	36,000
16	7550	Оранжевое поле	0,182	0,119	133,000	9,000	11,000	7,000	21,000
17	7552	Гряз. котёл у смотровой площадки	0,406	0,451	55,000	17,000	20,000	3,000	28,000
18	7554	Западное терм. поле	0,250	0,187	101,000	22,000	3,000	4,000	18,000
19	7657	Гряз. Котел (ВТП, III-уч.)	0,090	0,073	48,000	100,440	24,600	8,080	16,100
20	7667	Оранжевое поле	0,156	0,137	51,000	20,460	31,160	29,290	53,200
21	7668		0,095	0,103	15,000	0,000	29,520	46,460	94,500
22	7669		0,106	0,119	26,000	5,580	57,400	56,560	108,500
23	7671		0,0973	0,0612	82,000	14,880	0,000	5,050	21,700
Верховья р. Гейзерной и южное подножье в. Кихпиныч									
24	82	ВГТП	1,960	0,480	41,000	48,000	11,000	5,000	34,000
25	83	ВГТП	1,570	0,360	70,000	55,000	12,000	3,000	25,000
26	896а	Старый Кихпиныч (ТП 2)	1,060	1,350	20,000	14,000	35,000	12,000	20,000
27	885	Сопка Ближня	0,050	0,030	29,000	4,000	24,000	3,000	14,000
28	914б	Старый Кихпиныч (ТП 2)	0,300	0,770	40,000	37,000	31,000	7,000	34,000
29	357б	Южный Кихпиныч (ТП 18)	0,3	0,600	58,000	20,000	27,000	21,000	46,000
Кальдера Академии наук									
30	728б	Ист. 2 (руч. Горячий)	8,790	0,851	65,000	73,000	16,000	6,000	26,000
31	7287	Русло руч. Горячий у ист. 2	7,360	1,850	44,000	74,000	15,000	12,000	36,000
32	729б	Гейзер старый	5,610	0,968	60,000	86,000	15,000	15,000	33,000
33	7298	Котёл Адский	4,090	0,843	38,000	93,000	16,000	15,000	41,000
34	7300	Котёл Анна	2,210	0,654	30,000	89,000	16,000	20,000	44,000

Примечание. ВТП - Восточное термальное поле; ВГТП - Верхне-гейзерное термальное поле; ТП - термальное поле.

Таблица 2. Содержание макро- и микроэлементов в характерных породах, илах и минеральных осадках гидротермальных систем Камчатки

№ п/п пробы	№ пробы	Место отбора	Название породы	Макроэлементы:							Микроэлементы:							Источники данных
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	Zn	Pb	La	Ce	мкг/л				
				%														
Кальдера Узон																		
1	44	Западное поле	базальт	49,940	17,720	9,600	3,000	0,890	45,000	81,000	3,000	7,800	20,000				Ерошев-Шак и др., 1998	
2	5	Г. Белая (экструзия)	дацит неизмен.	65,170	15,720	5,150	4,480	1,960	21,000	45,000	4,000	11,000	32,000					
3	3	Г. Белая (экструзия)	опалит	78,630	8,130	1,560	0,140	0,850	10,000	40,000	4,000	10,000	28,000					
4	30	Г. Белая (экструзия)	опалит	65,080	15,240	5,380	4,980	1,980	16,000	40,000	6,000	12,000	35,000					
5	33	Г. Белая (экструзия)	опалит	58,740	14,600	0,460	0,680	2,050	5,000	40,000	5,000	18,000	35,000					
6	7663	Район оз. Банного	псефитовый туф	54,000	2,340	0,094	0,010	0,116	88,000	132,060	25,000	32,320	104,258					
7	7690	Район скв. К-4	Гравелит (с сульфидами As, Sb, Hg, Fe)	45,900	12,900	2,630	2,820	0,556	142,000	190,000	0,000	6,000	23,000				наши данные	
8	7171	Район гейзера Бурлящий	гравелит	52,300	13,400	3,730	1,900	0,782	36,000	89,000	15,000	17,000	26,000					
9	7168	Нефтяная площ. (шурф-2)	гравелит с глиной	42,500	16,900	1,380	1,260	0,424	59,000	143,000	5,000	14,000	24,000					
10	К-1/03	Оз. Дальнее	андезит	56,740	14,840	7,000	3,310	1,250	142,200	-	6,710	8,520	21,590				Гриб и др., 2003	
11	11-91	Влк. Кихпинич	базальт (толеитовый)	50,560	19,800	9,420	2,480	0,540	106,840	-	1,870	2,980	8,140					
12	7169	оз. Хлоридное		30,100	21,000	0,250	0,685	0,187	82,000	33,000	7,000	4,000	22,000					
13	7650	оз. Банное		41,600	16,200	0,609	1,560	0,185	35,000	59,520	0,000	7,070	27,300					
14	7660	сток из оз. Хлоридного	илы	33,300	13,600	0,171	1,660	0,085	54,000	35,340	13,000	12,120	23,800					
15	7680	сток из оз. Фумарольного		50,700	22,900	1,290	1,820	1,100	16,000	24,180	21,000	9,090	43,400					
16	7651/5	гейзер Шаман	гейзерит	48,500	12,800	1,170	1,360	0,515	38,000	117,180	5,000	27,270	65,800					
17	5582	шурф (Нефтяная площадь)	осадок на фильтре	71,350	11,210	0,643	0,583	0,472	65,000	42,000	1,000	5,000	4,000					
18	7654	ист. Термофильный	древца (с Si)	85,200	2,500	0,288	1,020	0,111	8,000	3,720	0,000	1,010	20,300					
Долина гейзеров и верховья р. Гейзерной																		
19	446-75		андезит	61,100	15,610	5,640	3,910	1,890	38,500	-	6,950	13,650	34,170				Гриб и др., 2003	
20	515-78	Гейзерная (экструзия)	дацит	66,280	14,930	3,720	4,320	2,220	13,400	-	7,690	15,320	37,860					
21	312-74		риодацит	70,800	14,400	2,810	4,780	2,500	14,700	-	10,730	17,900	43,280					
22	12	гейзер Жемчужный	гейзерит	85,480	2,380	1,980	0,540	0,380	25,000	70,000	18,000	75,000	35,000					
23	12	гейзер Плашеница	гейзерит	85,480	2,380	1,980	0,540	0,380	21,000	11,000	21,000	16,000	15,000					
24	592	Южно-Кихпиничское (ТП-18)	опалит	80,480	7,170	0,760	0,320	1,260	15,000	2,000	25,000	20,000	78,000					
25	372в	ВПТП	кальцит	0,120	-	47,600	0,210	0,080	36,000	103,000	15,000	9,000	20,000					
26	373а	поле (ТП-22)	кальцит	0,120	-	47,600	0,210	0,008	27,000	40,000	10,000	7,000	61,000					
27	378а	ист. Аверий	кальцит	0,150	-	55,520	0,400	0,220	29,000	3,000	18,000	4,500	62,000					
28	756а1	кратер влк. Старый Кихпинич (ТП-2)	арагонит	8,920	3,320	41,120	0,720	0,240	24,000	11,000	2,000	4,500	103,000					

Таблица 2. Продолжение.

№ п/п	Номер пробы	Место отбора	Название породы	Макроэлементы: %					Микроэлементы: мкг/л					Источники данных
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	Zn	Pb	La	Ce	
Кальдеры Академии наук и Карымская														
29	1-001	КВЦ (фундамент - N ₂)	базальт	53,390	14,600	7,100	3,050	1,240	244,000	92,000	3,810	12,990	12,740	Гриб и др., 2009
30	1024	Кальдера Карымская (зап. борт)	андезит	58,500	16,000	4,870	4,920	1,750	214,000	127,000	н.о.	7,160	16,000	Иванов, 2008
31	1-4497	Карымский вулкан	андезит (толеитовый)	62,400	15,700	4,990	4,580	1,700	28,000	74,000	-	12,000	29,600	Иванов, 2008
32	1-4499		андезит (известково-щелочной)	60,800	16,800	4,910	4,550	1,600	38,000	85,000	-	10,400	21,000	
33	20-991	Влк. Однобокий	андезитбазальты	54,020	16,420	8,460	3,380	0,880	114,000	67,000	3,180	7,880	19,250	
34	34-001	Влк. Соболиный (экструзия)	риодацит	76,080	12,100	0,600	3,690	3,880	25,000	25,000	9,170	17,370	38,150	
35	K27-96	Кальдера Академии Наук	тефра базальтов (1996 г.)	51,360	19,430	9,940	2,580	0,840	105,000	142,000	1,960	6,630	16,370	Гриб и др., 2009
36	K7-04	Кальдера Карымская	дациты	67,360	13,900	3,100	4,280	2,330	21,000	46,000	7,470	14,470	32,580	
37	K10-96	Кальдера Академии Наук	пемзовые бомбы (1996 г.)	70,900	14,560	1,700	3,230	4,310	13,000	39,000	13,110	15,340	37,300	
38	OK-05	Дно оз. Карымское (экструзия)	андезитлациты	68,520	15,700	3,100	5,210	2,110	21,000	66,000	10,240	11,680	28,140	наши данные
39	K7a-05	Кальдера Карымская	ювен. шлак андезитбазальтов	56,890	16,700	7,300	3,450	1,060	22,000	115,000	4,020	8,800	19,870	
40	7294	ист. Карбонатный	кальцит	-	-	-	-	-	34,000	6,000	3,000	0,000	58,000	
41	5563	Гейзер Стенка	гейзерит	90,120	2,745	0,459	0,367	0,184	37,000	3,000	22,000	11,000	27,000	наши данные
42	5560	район гейзера Старый	гейзерит	92,480	2,885	0,188	0,160	0,099	82,000	2,000	12,000	11,000	27,000	
Мутновский вулкан														
43	1/М	Влк.	базальт	50,070	19,250	9,750	2,450	0,310	110,000	87,000	-	-	-	Бортникова и др., 2009
44	2/М	Мутновский	андезит	59,520	17,520	6,980	3,350	1,430	63,000	55,000	-	-	-	
Восточная Камчатка														
45	1/В	Восточная Камчатка	базальт (толеитовый)	49,960	18,830	10,840	2,370	0,400	-	-	-	2,600	6,700	Вольнец и др., 1990
46	2/В		базальт (известково-щелочной)	51,720	17,620	9,480	3,070	0,910	-	-	-	6,000	14,000	

Примечание. КВЦ - Карымский вулканический центр; ВГТП - Верхне-гейзерное термальное поле, ТП - термальное поле; нет данных.

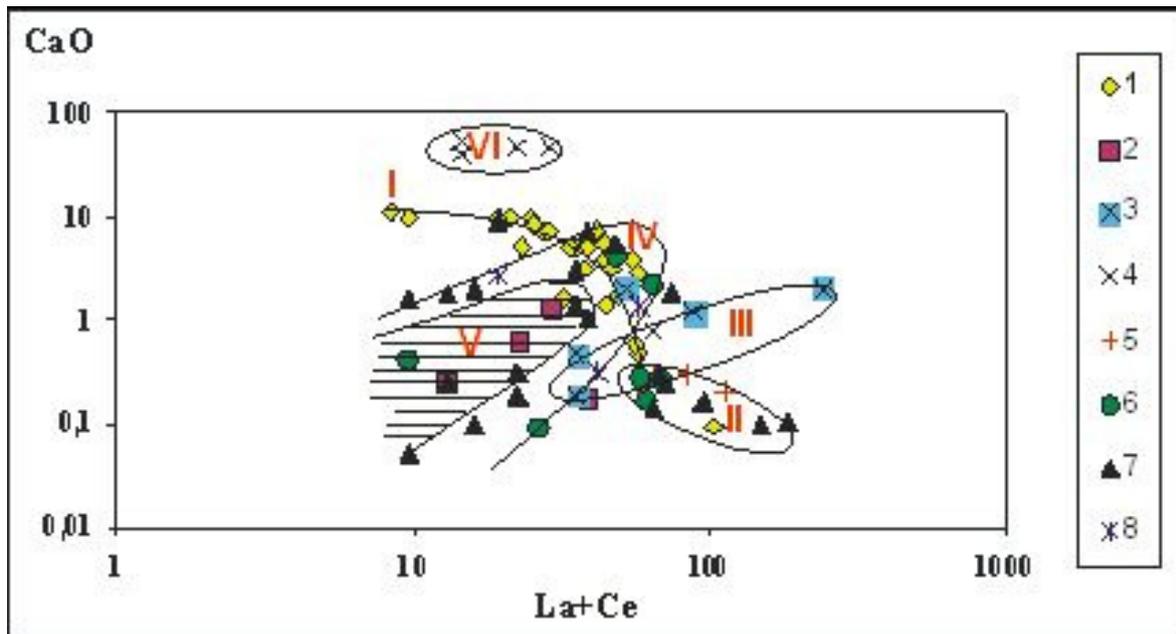


Рис. 3. Соотношение CaO (%) к La + Ce (г/т), нормализованного к хондриту, в различных породах Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии. Условные обозначения: 1 – породы (базальты, андезиты, дациты), 2 – илы, 3 – гейзериты, 4 – минеральные осадки, 5 – грязевые вулканчики, 6 – грязевые котлы, 7 – глины, 8 – зона оруденения.

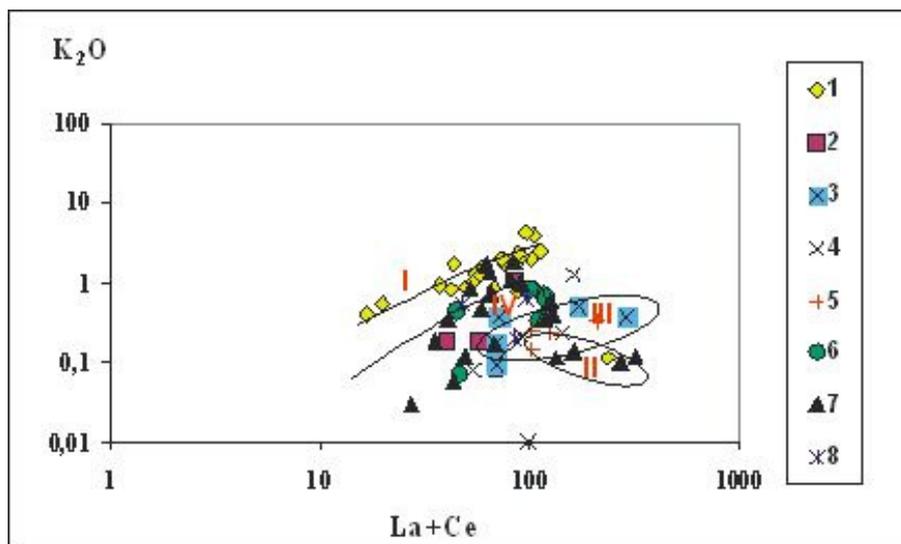


Рис. 4. Соотношение K₂O (%) к La + Ce (г/т), нормализованного к хондриту, в различных породах Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии. Условные обозначения те же, что и к рис. 3.

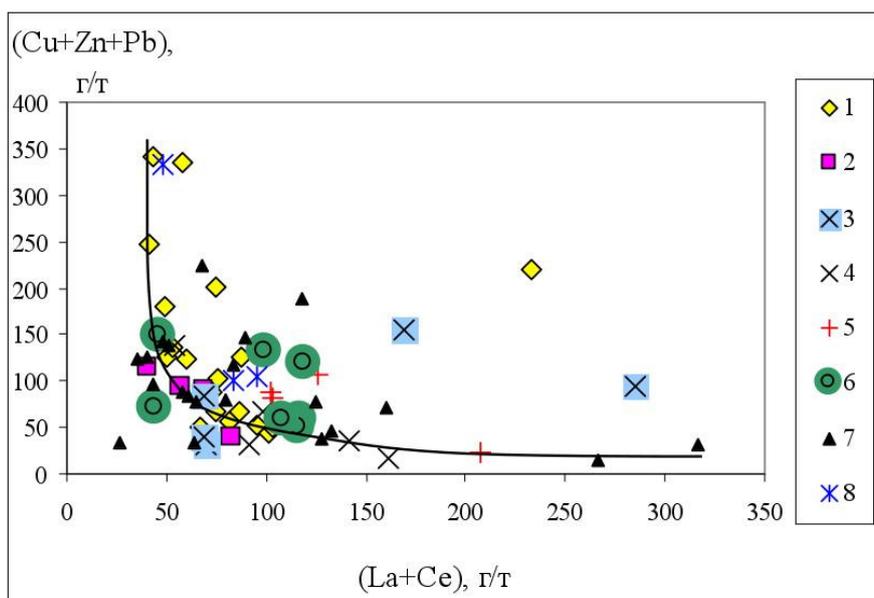


Рис. 5. Соотношение в (г/т) Cu + Zn + Pb к La + Ce, нормализованного к хондриту, в различных породах Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии. Условные обозначения те же, что и к рис. 3.

Работа выполнена при поддержке проекта CRDF Global — ДВО РАН «Геохимия редкоземельных элементов и полиметаллов в гидротермальных растворах и аргиллизированных метасоматитах современных термальных полей Камчатки» (RUG1-7086-РК-13).

Список литературы

1. Бортникова С. Б., Гавриленко Г. М., Бессонова Е. П., Лапухов А. С. Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 26–43.
2. Волынец О. Н., Антипин В. С., Перепёлов А. Б., Аношин Г. Н. Геохимия вулканических серий островодужной системы в приложении к геодинамике (Камчатка) // Геология и геофизика. 1990. № 5. С. 3–13.
3. Гриб Е. Н., Перепёлов А. Б., Леонов В. Л. Геохимия вулканических пород Узон-Гейзерной депрессии (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2003. № 4. С. 11–28.
4. Гриб Е. Н., Леонов В. Л., Перепёлов А. Б. Геохимия вулканических пород Карымского вулканического центра // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 3–25.
5. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука. 2006. 360 с.
6. Ероцев-Шак В. А., Золотарёв Б. П., Карпов Г. А., Артамонов А. В. Вторичные изменения базальтов и дацитов в кальдере Узон (Камчатка) // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 2. С. 195–206.
7. Иванов Б. В. Андезиты Камчатки. М.: Наука. 2008. С. 346–357.
8. Карпов Г. А. Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение // М.: Наука. 1988. 183 с.
9. Карпов Г. А., Николаева А. Г., Алексин Ю. В. Содержание и источники редкоземельных элементов в современных вулканогенных гидротермальных системах Камчатки // Петрология. 2013. Том 21. № 2. С. 1–14.
10. Леонов В. Л., Гриб Е. Н. Структурные позиции и вулканизм четвертичных кальдер Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2004. 189 с.
11. Barley M. E., Groves D. J., Ho S. E., Phillips G. H. Archaen and Tertiary volcanic-hosted gold mineralization and contrast // Intern. volcanol. Congr.: Proc. of symp. 5: Volcanism, hydrothermal Systems and related mineralization. Auckland. 1986. С. 13–17.
12. Hedenquist Jeffrey W., Lowenstern Jacob B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits // Nature. Vol. 370 № 6490, 18 august 1994. P. 519–527.