

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИКРОЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ ГИДРОТЕРМ И ФУМАРОЛ КАМЧАТКИ

Г.А. Карпов¹, Ю.В. Алехин², С.А. Лапицкий²

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, 683006;
e-mail: karpovga@kscnet.ru*

²*Геологический факультет, Московский государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

Введение

Камчатка, особенно ее Восточный вулканический пояс, является классическим примером региона островодужного типа, характеризующегося аномально высоким тепловым потоком, широким развитием современного вулканизма, проявлением многочисленных гидротермальных систем и повышенной сейсмичностью. Гидротермальные системы Камчатки, в большинстве своем, приурочены к грабен-синклиналям, заполненным плиоцен-четвертичными вулканогенно-осадочными отложениями, пространственно и генетически связанными со стратовулканами. Для них характерен магматизм контрастного типа, с преобладанием на завершающем этапе кислых экструзий дацитов, риолито-дацитов, андезитов, спекшихся туфов, игнимбритов и пемз. Наиболее высокотемпературные гидротермальные системы тяготеют к грабенам, кольцевым вулканотектоническим депрессиям и кальдерам (Паужетка, Узон, Долина Гейзеров, Академии Наук и т.д.) с характерным режимом растяжения земной коры. Предполагается, что они контролируются длительноживущими коровыми магматическими очагами, имеющими связь с верхней мантией. В зависимости от условий формирования, общесолевой состав и металлоносность гидротерм имеют определенную специфику.

Исследования современных вулканогенных гидротермальных систем важны как для развития теории гидротермального минералорудообразования, так и с практической стороны. К сожалению, к настоящему времени еще очень мало достоверного аналитического материала, необходимого для генетических построений. Как хороший пример геохимического подхода к рассмотрению генезиса эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг., можно привести работу И.А. Меньяйлова с соавторами [4]. На базе анализа изотопных отношений, главным образом, гелия, оперируют в своих оценках величины тепломассопотока из мантии Б.Г. Поляк [5], А.М. Рожков [7]. Следует отметить обстоятельную работу Ю.А. Тарана [9] по геохимии геотермальных газов вулканических районов, основанную на добротном аналитическом материале. Теоретическую проработку этих вопросов предприняли И.Д. Рябчиков и др. [8], В.Н. Шарапов [10]. С позиций распределения изотопов углерода в системе CO₂-CH₄ в геотермальных растворах подходит к оценке глубинности современных гидротермальных систем Гиггенбах (Giggenbach) [12], а Манн (Mann), Фарди (Fardy), Хеденквист (Hedenquist) [13] связывают глубинность с содержанием в современных гидротермах редких элементов. Нами ранее были сделаны попытки увязать геохимию новообразованных термальных источников в кальдере Академии Наук с извержением базальтов в этом районе в 1996 г. [3, 13, 14].

Задачей настоящих исследований было комплексное изучение микроэлементного состава гидротерм и фумарол Камчатки.

Условия отбора проб и методы исследования

Наши исследования микроэлементного состава терм и эксгаляций на современных гидротермальных системах и фумарольных полях Камчатки базируются на полевых

измерениях ряда интенсивных параметров непосредственно в полевых условиях, параллельной консервации проб по стандартной методике.

На каждой точке пробоотбора выполнялись следующие процедуры:

1. Отбирались пробы нефильтованной воды объемом 0.5-1.5 л без консервации для макрохимического анализа и лабораторного контроля электрохимических характеристик: рН, Eh (Pt), рNa, рК, рСа, рNO₃, рF, рS.

2. Для анализа микроэлементного состава в полипропиленовые (полиэтиленовые) флаконы объемом 20 (40) мл – и в так называемые «преформы», тщательно отфильтровывалась проба воды через мембранный фильтр 0.45 мкм и подкислялась 0.1 (0.2) мл 72% азотной кислотой «Merk» квалификации «Ultrapure».

На каждом источнике, кроме отбора проб, проводились потенциометрические измерения «in situ» в отношении рН, Eh (Pt) и рS. Сероводород не сохраняется в пробах, что оправдывает его обязательное определение на точке пробоотбора и лучше «in situ» вместе с рН, и, особенно, окислительно-восстановительным потенциалом. Обязательно определялись температура (°С) и электропроводность (в мкСм и ом/см, с пересчетом в значения солености в условных мг/л по NaCl), что позволяло вводить необходимые коррекции в разбавление проб перед ИСП-МС - полиэлементным анализом.

Полные гидрохимические анализы водных проб выполнялись с использованием следующих методов: потенциометрический (рН, HCO₃, F, H₃BO₃), объемный (при argentометрическом определении Cl с роданидом; определение SO₄ с индикатором нитрохромазо; комплекснометрическое определение Ca и Mg), колориметрический (NH₄, Fe, H₄SiO₄), атомно-абсорбционный (Na, K). Типы приборов – иономер ИВ-74, колориметр КФК-3, атомно-абсорбционный спектрофотометр SP-2900, иономер И-130, хроматограф жидкостной ионный «Стайер», используемые в аналитической практике лабораторий ИВиС ДВО РАН.

Определение всех микроэлементов в пробах жидкой фазы и конденсатах пара из термальных источников Камчатки, а также в отобранных сепаратах и конденсатах глубоких скважин Мутновской ГеоЭС (всего определялось до 68 элементов + определение содержания ртути) проводилось с помощью метода ИСП-МС высокого разрешения на приборе «Элемент 2» в лаборатории аналитической масс-спектрометрии кафедры геохимии геологического факультета МГУ. Определения велись в трех режимах: низкого, среднего и высокого разрешения для учета возможных масс-интерференций как с введением индия в качестве внутреннего стандарта, особенно при необходимости разбавления проб, так и напрямую в отобранных пробах. Всего в рассмотрение включено 140 полных анализов проб, таблица данных по которым здесь не приводится, но практически все они использованы при факторном анализе.

Фактический материал

Для статистической обработки рассматриваемых результатов анализов на 68 (рис. 1) элементов в 140 пробах вод из термальных источников: Дачных и других терм и скважин вулкана Мутновский, Карымшинских, Долины Гейзеров, кальдеры Узон, кальдеры Академии Наук и других терм района влк. Карымский и Карымского озера, Опальских, Апачинских, Саванских, Семячских, Малкинских, Пущинских, и многих других (более 30 объектов), был использован факторный анализ (программа GOLD Геохимик, автор С.А. Воробьева, МГУ) в варианте, который не содержал каких-либо априорных предположений о геохимической близости поведения элементов в термах, а также о возможной генетической разнородности объектов. Представительность обобщенной выборки, т.е. статистическая достоверность корреляций, достигалась также тем, что каждый объект был представлен 2-15 пробами, причем статистический вес увеличен для крупных современных геотермальных систем (термальные поля районов крупных вулканических центров: Мутновский, Карымский, в кальдерах Узона и Академии Наук, в Долине Гейзеров). Дендрограмма весьма показательна. Выделено 17 факторов, харак-

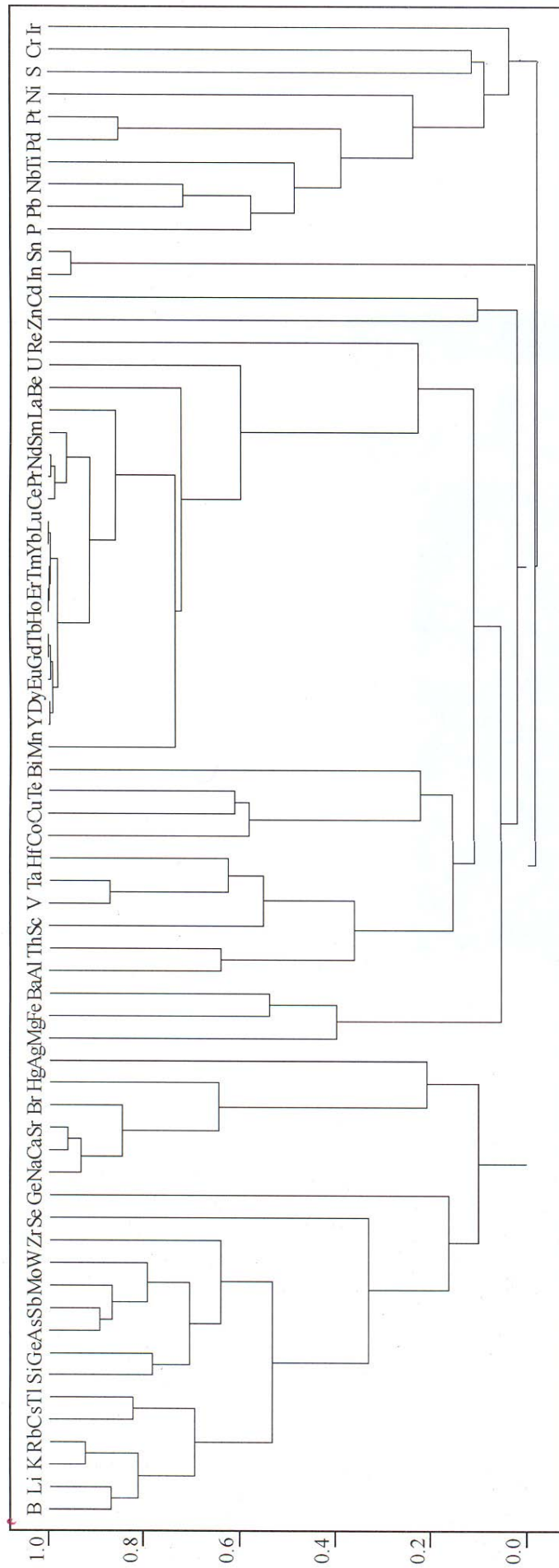


Рис. 1. Корреляционная дендрограмма составов термальных вод Камчатки

теризующих устойчивые связи, и при этом в 17-й фактор попали все 4 пробы, не фильтрованные через мембранные фильтры, с необычно высокими содержаниями элементов-гидролизатов – этот кластер проб был исключен из дальнейшего рассмотрения. Значения остальных 16 факторов были использованы для построения дендрограммы корреляционных связей, причем в силу разнообразия составов и солености вод терм, их очевидной генетической пестроты, мы, в интегральной выборке статистически значимыми принимали значения межэлементных корреляций, начиная с 0.6 и выше. Конечно, для однородных групп проб, например, для терм влк. Карымский, как будет ясно из ниже приведенного обсуждения, существуют корреляционные связи и устойчивые парные отношения и среди других элементов, конкретно связанные либо общностью источника поступления, либо подобием процессов заимствования или (сорбционной) потери во вмещающих породах. Однако, и без этой детализации несомненным является факт тотальной коррелированности содержаний всех 15-ти редкоземельных элементов, начиная с иттрия, а также их устойчивые связи с такими элементами – гидролизатами как марганец и бериллий, а также уран. Среди низкокларковых элементов устойчивы связи Pt-Pd и In-Sn, но непривычны значимая связь V-Ta и малозначимая для пары Al-Th. Природа корреляционных связей между химическими элементами начала Периодической системы с высокими кларками и «малыми литофилами» понятна, и не требует разъяснений. Более любопытен кластер Na-Ca-Sr-Br-Hg. Эту группу с ртутью в термах объединяет родство в хлоридных водах и доминирование среди растворенных форм хлоридных комплексов ртути. Аналитическими исследованиями нами было установлено, что, за исключением локальных проявлений (Узон, Апапель, Киреунские источники и некоторые другие), Камчатку вряд ли можно, подобно Средиземноморью, считать по составу вод типичной ртутной геохимической провинцией. Причина этому – очевидна. При значительности ее эндогенной эмиссии велико разбавление метеорными водами и, что не менее важно, ртуть терм Камчатки доминирует как элементарная в газовой фазе, накапливаясь обычно именно в ней (коэффициент распределения около 10 в пользу конденсатов газовой фазы), то есть она рассеивается при эмиссии в атмосферу в отсутствие сероводородного барьера. Обычно находимые содержания на уровне 10 ppt - 1 ppb, и часто ниже, чем в морской воде (30 ppt). Мы не можем не отметить полное отсутствие корреляционных связей в водах терм, т.е. какой-либо общности в способах водной миграции геохимических пар элементов пород: Mo/Re, Ta/Nb, Zr/Hf, также отсутствие значимой корреляций между Mg и Fe. Казалось бы, все они экстрагируются в воды из вмещающих пород, где геохимически понятны их отношения, которые достаточно устойчивы. Но именно в термах их пути радикально расходятся. Показательна, в этом отношении, группа As, Sb, Mo, W, а так же Si и Ge, представленная в водах оксианионами (иногда гидроксикомплексами) как главными формами миграции. Для первых (рудных компонентов) не исключен и их совместный привнос в воды терм в виде летучих галогенидов и оксигалогенидов, но из газовой фазы, более глубоинной по условиям генерации. Таким образом, в составе вод в первую очередь коррелируют те элементы, которые близки по миграционным формам и коэффициентам распределения жидкость - пар, но не те, что экстрагируются из пород совместно или даже частично адсорбционно соосаждаются.

Из результатов факторного анализа и дендрограммы связей следует еще один важный вывод – при всем генетическом и геологическом разнообразии источников вещества, на первом, самом обобщенном, уровне рассмотрения в большинстве терм Камчатки главные механизмы формирования состава едины и не разнообразны. Они сводятся к простой, почти афористической схеме – фразе: Пресные, и в переменной степени контаминированные морскими аэрозолями, метеорные воды, инфильтруясь и становясь грунтовыми или подземными, лишь в локальных обстановках с большими тепловыми потоками смешиваются с низко минерализованной глубоинной паро-газовой смесью, и приобретают дополнительную возможность эффективнее выщелачивать компоненты из

вмещающих пород. Формирующиеся при этом концентрации микроэлементов далеки от тех, которые можно встретить в подземных водах климатических зон с меньшим количеством метеорных поступлений. Такое вводное обобщенное рассмотрение нам представляется вполне нейтральной и объективной оценкой существа основных процессов, но оно не «вооружает» нас ни одной специфической «меткой», никаким дополнительным геохимическим трассером в отношении глубины формирования термальных вод. В стандартной череде смещений флюидных фаз и повторяющихся вскипаний, а также процессов достижения локальных равновесий флюидов и твердых фаз специфическая информация о глубине источника поступления аналитически значимых количеств эндогенной компоненты, очевидно, «размазывается», теряется. Еще раз обратимся к дендрограмме. Если бы в недрах Камчатки, хотя бы в заметной части современных термальных систем, в настоящее время можно было предполагать генезис сульфидных руд, мы имели бы существенные корреляции между многими халькофильными элементами и серой. В обобщенной выборке устойчивые связи, как между ними, так и с серой, не просматриваются. Понятным исключением являются рудогенерирующие хлоридные термы кальдеры Узон. В Апапельских источниках мы сталкиваемся, скорее, с ремобилизацией ранее образованной киновари. Продолжение поиска таких исключений, редких и специфических рудогенерирующих обстановок поэтому принципиально важно.

Однако, обобщенные выводы ни в коем случае не исключают важности и полезности более детального анализа, с поиском других парных корреляций, при рассмотрении составов в однородных сериях проб отдельных объектов, когда появление частных, но статистически значимых связей, позволяет определенно и, главное, в сравнительном плане обсуждать источники элементов, конкретные механизмы их миграции, глубины формирования флюидов и роль состава вмещающих пород. Этим сравнениям по малой выборке проб, и лишь для ряда объектов, посвящен наш анализ некоторых очевидных, но более частных закономерностей.

Особенности распространения микроэлементов в камчатских термах обсуждаются здесь в последовательности их порядковых номеров, в которой они обычно приводятся при демонстрации данных анализов методами ИСП-МС и ИСП-ОЕС, что делает обращение к табличным данным от текста более удобным. Из обсуждения в этой части работы исключены макроэлементы, однако результаты их анализа учтены при определении химических типов терм.

В таблице 1 приведена сокращенная, но представительная выборка гидротерм Камчатки.

Как видно из материала таблицы, содержания микроэлементов в водах различных гидрохимических типов современных вулканогенных гидротермальных систем имеют вполне определенные и закономерные вариации.

Первое, что бросается в глаза при анализе материала этой таблицы – это практически повсеместное значимое присутствие в термах Al и наличие P в больших количествах только в двух объектах – Карымских источниках и в источнике Карбонатном в кальдере Академии Наук. Из проанализированных нами более 30 групп термальных источников Камчатки, P определен еще только в восьми – это источники Средне-Паратунские, Малкинские, Саванские, Пляжные, Донные, Пийповские (последние три расположены в кальдере Академии Наук и возникли после извержения в Карымском озере в 1996 г.), а также в некоторых скважинах Мутновской гидротермальной системы. Содержание фосфора в вышеуказанных источниках превышает его концентрацию в морской воде.

Железо и марганец присутствуют во всех изученных объектах, с максимумом – в более кислых термах. Причем, Mn, по-видимому, является индикатором повышенной мощности гранитно-метаморфического слоя земной коры, и наряду с гидрокарбонат-ионом проявляется в повышенных содержаниях в растворах, выходящих в тектоничес-

Таблица 1. Содержание микроэлементов (мкг/л) в различных гидрохимических типах современных гидротерм Камчатки

Тип терм	$\frac{Cl^{197}}{Na(K)98}$			$\frac{ClHCO_3SO_4}{NaCa}$	$\frac{HCO_3,41SO_3,38Cl}{Mg50Na35Ca}$	$\frac{HCO_3,51SO_4,31Cl^{18}}{Na91Ca7}$	$\frac{ClHCO_3SO_4}{Na}$
Место отбора	Кальдера Узон	Кальдера Академии Наук	Киреунские источники	Карбонатный Кальдера Академии Наук	Карымские источники	Ходуткинские источники	Кеткинские источники
Номер пробы	КВ-59	КМЧ-12/05	4606	КМЧ-21/05	КМЧ-29/05	Х/06	К/1
t°C	96	87	96	96	38.8	45	66
PH	7.5	9.3	7.9	7.45	6.2	7.3	5.0
M, г/л	2.8	1.6	1.8	1.2	2.1	0.6	1.2
1	2	3	4	5	6	7	8
Al	241.0	259.0	13.6	31.0	19.5	45.458	56.00
P	<П.О.	<П.О.	<П.О.	228.0	318.0	н.д.	<П.О.
Sc	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	12.819	<П.О.
Ti	<П.О.	<П.О.	<П.О.	13.2	6.1	1.085	<П.О.
V	1.0	8.4	3.0	3.5	<П.О.	2.280	<П.О.
Cr	<П.О.	<П.О.	<П.О.	31.0	34.4	0.401	<П.О.
Mn	805.0	1.9	46.8	12.6	531.0	0.968	40.9
Fe	3547.0	34.1	32.3	290.0	526.0	38.435	226.00
Co	0.81	<П.О.	<П.О.	0.2	0.390	0.033	<П.О.
Ni	<П.О.	<П.О.	<П.О.	17.2	19.8	2.114	<П.О.
Cu	2.8	0.85	<П.О.	4.8	7.1	1.195	7.90
Zn	33.6	2.3	5.500	14.1	34.9	37.716	41.00
Ga	<П.О.	4.1	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.295	<П.О.
Ge	3.1	21.4	21.0	10.8	1.5	7.136	3.10
As	3309.0	990.0	3807.0	577.0	17.1	176.048	57.00
Se	6.0	< 4	12.0	< 3	<П.О.	1.713	<П.О.
Br	4435.0	858.0	3280.0	469.0	315.0	<П.О.	14657.00
Sr	192.0	38.2	525.0	302.0	363.0	36.299	79769.00
Ba	102.0	4.5	26.8	4.1	19.5	3.262	1012.00
Hg	<П.О.	0.49	<П.О.	<П.О.	<П.О.	-	5.80
Pb	0.69	0.77	<П.О.	2.1	2.2	0.158	1.50
Li	2076.6	1348.254	3249.969	846.957	378.03	383.789	2249.88
Be	0.112	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Rb	109.84	73.922	173.275	47.654	32.02	19.268	264.13
Y	1.7558	0.020	<П.О.	0.013	0.04	0.021	<П.О.
Zr	<П.О.	0.616	<П.О.	0.334	0.0758	0.033	<П.О.
Nb	<П.О.	<П.О.	0.0116	0.079	0.0894	0.003	<П.О.
Mo	1.36	39.530	61.353	14.096	1.4110	13.889	1.14
Ru	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Rh	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.000	<П.О.
Pd	<П.О.	<П.О.	<П.О.	1.006	1.024	0.000	<П.О.
Ag	0.0768	0.037	<П.О.	0.018	<П.О.	0.094	0.16

1	2	3	4	5	6	7	8
Cd	0.1520	0.049	0.0628	0.074	0.082	0.163	0.16
In	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	12.155	<П.О.
Sn	0.154	0.063	<П.О.	0.362	0.421	0.089	<П.О.
Sb	5.23	31.574	125.621	13.791	0.085	5.376	0.93
Te	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Cs	58.77	106.984	254.393	62.924	3.613	22.266	568.00
La	0.27	0.014	<П.О.	0.043	0.177	0.007	<П.О.
Ce	0.55	0.026	<П.О.	0.076	0.092	0.006	<П.О.
Pr	0.071	0.003	<П.О.	0.007	0.009	0.001	<П.О.
Nd	0.373	0.013	<П.О.	0.028	0.037	0.005	<П.О.
Sm	0.142	0.004	<П.О.	0.006	<П.О.	0.001	<П.О.
Eu	0.0339	<П.О.	<П.О.	0.001	0.002	0.000	<П.О.
Gd	0.252	0.004	<П.О.	0.004	0.009	0.001	<П.О.
Tb	0.0454	0.001	<П.О.	0.000	0.0005	0.000	<П.О.
Dy	0.327	0.002	<П.О.	0.003	0.0068	0.002	<П.О.
Ho	0.0714	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.001	<П.О.
Er	0.222	0.002	<П.О.	0.002	0.0029	0.002	<П.О.
Tm	0.0319	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.000	<П.О.
Yb	0.211	<П.О.	<П.О.	0.002	0.0025	0.001	<П.О.
Lu	0.0353	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.000	<П.О.
Hf	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.000	<П.О.
Ta	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.000	<П.О.
W	0.118	15.406	30.395	4.997	0.0974	13.791	1.65
Re	<П.О.	0.225	<П.О.	<П.О.	0.0102	13.214	<П.О.
Os	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	-	<П.О.
Ir	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.000	<П.О.
Pt	<П.О.	0.013	<П.О.	1.047	1.1790	<П.О.	<П.О.
Au	<П.О.	0.008	0.012	0.005	<П.О.	0.000	<П.О.
Tl	0.0066	0.189	0.746	0.130	0.0043	0.021	<П.О.
Bi	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.003	<П.О.
Th	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.001	<П.О.
U	0.0098	0.003	0.002	0.060	0.0054	0.002	<П.О.

Примечание: Анализы выполнены методом ICP-MS, аналитик В.В. Пухов, МГУ. н.д.- нет данных, <П.О.-ниже предела обнаружения.*) Данные [2]. Жирно - элементы с повышенным содержанием в термах.

ки опущенных глыбах [11]. Повсеместно наблюдаются As, Sb, W, Mo, Br (последний – за исключением Ходуткинских терм), Zn, Cu (последняя присутствует в Киреунских термах в следовых количествах), Ag (на уровне предела обнаружения только в Киреунских и Карымских термах), Ge, Sr, Li, Rb, Cs, Te, Y (последнего мало только в Киреунских и Кеткинских термах), Zr (мало там же и в Узонских термах).

Характерно, что Pd и Pt обнаружены в аналитически значимых содержаниях только в двух проявлениях вулканогенных гидротерм – в источнике Карбонатном кальдеры Академии Наук, где в настоящее время происходит формирование карбонатного панциря осадков, и в Карымских источниках, также имеющих в водах повышенные содержания гидрокарбоната кальция.

Впервые нами обнаружено присутствие Re в термальных водах. Причем, в гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридных, натриево-кальциевых термах Ходуткинских источников наблюдается его наиболее высокое содержание. Следует отметить повышенные содержания Br, Sr и Ba в ассоциации с Li, Rb и Cs в Кеткинских источниках. В них

Таблица 2. Содержание микроэлементов (мкг/л) в конденсатах fumarольных выходов и в fumarольных термах Камчатки

Тип терм	$\frac{SO_4}{NaAlKCaFe}$	$\frac{SO_4 - Cl - HCO_3}{Na - K - NH_4}$	$\frac{SO_4}{Na - Ca - NH_4 - K - Mg}$	$\frac{SO_4 68Cl 28F 4}{H 35Al 24R 15CaHg 23}$
Место отбора	в. Авача	в. Мутновский скв. М-029	источники Дачные «Котел»	озеро Троицкое в. Малый Семячик
Номер пробы	КВ-43/III	КВ-61/II	КВ-64	КВ-69
t°C	300	171	91	38
pH	0.5	4.9	3.0	1.4
M, г/л		1.7	0.6	8.0
Al	122	245	2387	303940
P	<П.О.	<П.О.	<П.О.	1510
Sc	<П.О.	<П.О.	<П.О.	60.0
Ti	3.0	<П.О.	5.0	985.0
V	0.3	1.4	15.5	733.0
Cr	22.4	10.2	17.1	72.9
Mn	2.3	7.7	261.0	4474
Fe	158.0	303	12545.0	245927
Co	0.52	0.27	0.99	40.7
Ni	0.5	2.0	3.0	13.3
Cu	3.9	3.4	1.8	18.7
Zn	25.2	15.5	51.2	277.0
Ga	<П.О.	<П.О.	<П.О.	29.1
Ge	<П.О.	<П.О.	<П.О.	2.0
As	1.4	3.7	5.2	5.4
Se	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Br	<П.О.	<П.О.	<П.О.	1445.0
Sr	0.8	7.4	66.6	1971.0
Ba	4.4	1.9	49.8	21.8
Hg	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Pb	0.62	1.70	0.31	8.6
Li	0.33	6.60	4.53	79.74
Be	<П.О.	<П.О.	0.21	1.41
Rb	0.4	<П.О.	10.52	40.71
Y	0.34	0.65	2.55	55.52
Zr	0.03	0.11	0.09	8.10
Nb	<П.О.	0.002	0.003	<П.О.
Mo	0.1	20.04	0.109	0.293
Ru	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Rh	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Pd	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Ag	0.013	<П.О.	0.116	0.311
Cd	0.13	0.36	0.152	6.329
In	<П.О.	<П.О.	<П.О.	1.600
Sn	0.15	0.14	<П.О.	0.410
Sb	0.87	0.33	0.07	0.633
Te	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.100
Cs	0.02	0.45	0.94	3.167
La	0.18	0.19	0.307	20.690
Ce	0.34	0.30	0.891	67.694
Pr	0.030	0.02	0.145	10.630

Nd	0.087	0.07	0.782	53.919
Sm	0.006	0.01	0.262	14.800
Eu	0.001	0.003	0.085	3.987
Gd	0.01	0.02	0.362	14.365
Tb	0.001	0.003	0.065	2.132
Dy	0.004	0.021	0.450	12.838
Ho	0.001	0.004	0.098	2.473
Er	0.003	0.013	0.295	7.043
Tm	0.0006	0.002	0.045	0.946
Yb	0.004	0.013	0.302	6.288
Lu	0.0004	0.001	0.450	0.924
Hf	<П.О.	<П.О.	0.004	0.145
Ta	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
W	0.10	0.18	0.010	0.354
Re	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.013
Os	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Ir	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Pt	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Au	<П.О.	<П.О.	<П.О.	<П.О.
Tl	0.003	0.043	0.031	14.887
Bi	<П.О.	<П.О.	<П.О.	0.041
Th	0.015	<П.О.	0.007	1.723
U	0.002	0.002	0.097	0.862

же наблюдается довольно высокое содержание Hg, не отмеченное больше ни в одном типе терм Камчатки.

В таблице 2 показано содержание микроэлементов в конденсатах фумарольных выходов на вулканах и в фумарольных термах Камчатки.

Как видим, все эти воды кислые и практически повсеместно наблюдаются минимальные содержания или следы большинства микроэлементов.

Выделяются воды кратерного озера Троицкое на вулкане Малый Семячик. В них содержания редкоземельных элементов, особенно лантаноидов – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, на 2-3 порядка превосходят другие термы. Кстати, только в этих водах также обнаруживаются повышенные содержания Вг и Sr, а также Th и U.

Обсуждение результатов

Нам представляется, что повсеместное нахождение Al, Fe и Mn во всех типах терм отражает наличие их во всех изверженных породах региона, т.е. специализацию магматических очагов. Что касается фосфора, то в силу его достаточно постоянного наличия в магматических породах (апатит) можно было бы ожидать более широкое его представительство и в гидротермах. По-видимому, содержание химических элементов в термах обуславливается не только взаимодействием в системе «раствор-порода», но и спецификой переноса их с определенными глубинными флюидами. В тех случаях, где в термах наблюдаются повышенные содержания фосфора, можно предполагать связь гидротерм с субвулканическими очагами базальтового состава.

Практически, подтверждается представление Г.И. Арсановой [1] о выдержанности в водах отношений концентраций редких щелочей – лития, рубидия и цезия – в субщелочных термах в отношении, близком к 88: 8(5): 4(7). По нашим данным, в термах Узона, Долины Гейзеров и гейзерных водах кальдеры Академии Наук наблюдаются именно такие соотношения. В других исследованных объектах и в других типах терм эти отношения сильно вариабельны, что можно объяснить, по-видимому, в первую оче-

редь, различной степенью разбавления терм инфильтрационными водами поверхностного формирования.

Обращает на себя внимание высокое содержание мышьяка приблизительно в 40% изученных термопроявлений. В некоторых из них, в субкислых термах, концентрация мышьяка достигает высоких значений, и в точках их разгрузки отлагаются сульфиды или оксиды мышьяка (Узон, Киреунские, Налычево, Апапель). Следует отметить повышенное содержание брома в ряде источников. Особенно высоки его концентрации в Кеткинских сероводородных гидротермах, которые отличаются также аномально высокими содержаниями бария, стронция и наличием ртути.

В генетическом плане интересны содержания в термах редкоземельных элементов – лантаноидов. Используя данные содержаний лантаноидов в четвертичных изверженных породах [6], обнаруживаем, что отношение La/Y в андезитах Карымского вулкана равно 0.7. В воде же Карымских источников оно равно 4.1. Таким образом, источники Карымские, хотя и находятся у основания действующего вулкана Карымский, тем не менее, микроэлементный состав их вод обуславливается иными поставщиками вещества. В четвертичных базальтах это отношение La/Y равно 0.6, при La/Yb = 2.9-3.5. Посмотрим эти характеристики у термальных источников кальдеры Академии Наук – Пляжных, Донных, Карбонатного и местных гейзеров – Новый и Старый. По лантан-иттриевому отношению они, по нашим данным, различны: 0.6; 0.5; 3.4; 8.0; 0.7 (соответственно). Для лантан-иттербиевого отношения, соответственно: 8.0; 4.9; 18 и 113 (не обнаружен иттербий в воде гейзера Старый). С большой достоверностью вещественное питание именно новообразованных источников Пляжных, Донных и гейзера Старый по лантан-иттриевому отношению можно объяснить воздействием магматического очага, с которым было связано фреато-магматическое, и именно базальтовое, подводное извержение в кальдере Академии Наук в 1996 г. В материалах этого извержения [3] присутствовало до 3% кислых пород (пемзовидных дацитов), что, возможно, и обусловило некоторую изменчивость этих отношений, используемых в качестве критериальных. В кислых изверженных породах Восточной Камчатки лантан-иттербиевое отношение колеблется в пределах 2.8-7.5. В термах кальдеры Узон оно варьирует в пределах 1.3-3.1, и мы связываем генезис вещества этих терм с дацитовой экструзией горы Белой. Отношение V/Ni в дацитах равно 9.5, а для опробованных гидротерм оно колеблется в пределах от 0.01-0.05 до 0.2-0.5, и не может использоваться для генетических построений. То же касается и отношения Ni/Co. В дацитах оно равно 1.0; в базальтах – 0.9-1.4, а в наших гидротермах оно составляет 15-40. Расчеты для исследованных нами гидротерм показали, что отсутствует стабильность и в отношениях содержаний таких экзотических пар элементов как W/Tl, Cs/W, Pt/Sm. Кроме того, очевидно, что необходимо учитывать различную подвижность и формы нахождения этих элементов в различных по pH, Eh, составу и температуре водах. А вот «странное» отношение P/Cr для терм, содержащих фосфор, укладывается в интервал 7.3-10 (с единственным отскоком до 14.5 в водах Пляжных источников, но последние наверняка испытывают подмешивание вод озера Карымское). В этой связи, по-видимому, так же можно связать вещественный состав этих терм с базальтовыми очагами. Кстати, подтверждает это заключение и удивительная в фосфорсодержащих термах выдержанность отношения Ni/Ti – порядка 1-2. Удивительно выдержанное отношение содержаний в термальных водах пары элементов Sr/Br = 0.7-1.0 наблюдается в таком ряде источников: Пляжные, Донные, Карбонатный, Береговые, Пийповские, Опальские и Малкинские горячие, причем первые пять из них, безусловно, являются «молодыми», связанными с базальтовым очагом. Для выявления элементов-индикаторов глубинности потока вещества необходимо также знать, на каком глубинном уровне в том или ином случае идет подмешивание инфильтрационных вод к глубинным эманациям, и в каких пропорциях. Эти вопросы, скорее всего, можно решать на основе комплексного геохимического анализа форм переноса элементов и изотопии воды.

Заключение

Анализ парных элементных корреляций для большинства исследованных нами терм склоняет нас к выводу о том, что устойчивость отношений элементов является свидетельством, в первую очередь, особенностей и глубин формирования термальных вод. Именно для редкоземельных элементов наблюдается весьма корректная их устойчивость. Последнее обстоятельство может иметь важное теоретическое значение для генетических реконструкций, так как корреляционные тренды для терм различного генезиса значительно отличаются.

На термальных полях непосредственно в кратерных зонах действующих вулканов развит сульфатный тип ультракислых гидротерм. Наиболее характерными его представителями являются термы Активной группы Дачного участка Мутновской гидротермальной системы. Обращает на себя внимание большое содержание в этих водах иона аммония, а также Li, Rb, Cs, Sb, Mo.

Особый тип кислых и ультракислых фумарольных терм представляют растворы кратерных озер. На примере воды озера Троицкого, локализованного в кратере вулкана Малый Семячик на Камчатке, можно видеть, что она является высокоминерализованным раствором, в составе которого именно редкоземельные элементы выделяются своим повышенным содержанием. Это позволяет отнести их к термам, перспективным на технологическое извлечение ценных элементов.

Впервые обнаружены заметные содержания Re, а также Pd и Pt в термах Камчатки, что ставит на повестку дня вопрос о поисках в пределах их распространения и самих рудных тел, обеспечивающих вынос этих элементов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 06-05-72550 НЦНИЛ-а, 08-05-00581-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арсанова Г.И.* Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. Новосибирск. Наука, 1974. 110 с.
2. *Гриб Е.Н.* Петрологические продукты извержения 2-3 января 1996 г. в кальдере Академии Наук // Вулканология и сейсмология. № 5. 1997. С.71-96.
3. *Карпов Г.А., Бортникова С.Б., Кузьмин Д.Ю., Андреев В.И., Николаева А.Г.* Геохимия гидротерм кальдеры Академии Наук (Камчатка) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего Востока. Сборник материалов совещания 11-15 августа 2003 г. Владивосток. С. 108-117.
4. *Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н.* Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 234 с.
5. *Поляк Б.Г.* Тепломассопоток из мантии в главных тектонических структурах земной коры: Автореферат дис. доктора геол.-мин.н. М. 1996. 40 с.
6. *Пополитов Э.И., Волынец О.Н.* Геохимические особенности четвертичного вулканизма Курило-Камчатской островной дуги и некоторые вопросы петрогенеза. Новосибирск: Наука, 1981. 182 с.
7. *Рожков А.М.* Газовый состав, радиоактивность Rn, изотопные отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ как показатели условий формирования и разгрузки термальных вод кальдеры Узон (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1979. № 6. С. 30-40.
8. *Рябчиков И.Д., Соловова И.П., Дмитриев И.И., Муравицкий Г.Н.* Вода в родоначальной магме океанических ферробазальтов // Геохимия. 1984. № 2. С. 209-216.
9. *Таран Ю.А.* Геохимия геотермальных газов. М.: Наука, 1988. 168 с.
10. *Шарапов В.Н.* К толкованию природы современных эндогенных флюидных систем. Новосибирск. 1993. 52 с.
11. *Яроцкий Г.П.* Закономерности размещения кислого четвертичного вулканизма восточной Камчатки // Материалы V Косыгинских чтений «Тектоника, глубинное строение и минерализация Востока Азии». ИТИГ ДВО РАН. Г. Хабаровск. 2006. С. 192-197.

12. *Giggenbach W.F.* Carbon-13 exchange between CO₂ and CH₄ under geothermal conditions // *Geochem. Cosmochem. Acta.* 1982. V. 46. № 2. P.159-165.
13. *Karpov G.A.* Metal-bearing capacity of modern hydrothermal systems of Kamchatka // *Metallogeny of the Pacific Northwest: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins.* Vladivostok. 2004. P. 643-646.
14. *Karpov G.A., Esikov A.D.* Isotope geochemistry of thermal springs in the Karymsky geothermal areas, Kamchatka, Russian Federation. IAEA-TECDOC – 1448. April, 2005. P. 133-154.
15. *Mann A.W., Fardy J.J., Hedenquist J.W.* Major and trace elements concentrations in some New Zealand geothermal waters // *Intern. Volcanol. Congr.: Proc. of Symp. S.: Volcanism, hydrothermal systems and related mineralization.* Auckland. 1986. P. 61-66.

NEW DATA ON MINOR ELEMENT COMPOSITION OF THERMAL SPRINGS AND FUMARoles OF KAMCHATKA

G.A. Karpov¹, Yu.V. Alekhin², S.A. Lapitsky²

¹ *Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006*
e-mail: karpovga@kscnet.ru

² *Moscow State University, Moscow, 119992*

Considered is geochemical specialization of hydrotherms and fumarole therms in Kamchatka. With regard to their genesis, pair correlations of typical chemical elements have been calculated: La/Y; La/Yb; Ni/Co; W/Tl; Cs/W; Pt/Sm, Ni/Ti; Sr/Br. The importance of studying a number of trace elements ratios for genetic reconstructions has been revealed.