



УДК 551.23: 550.42

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

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский, 683 006;
e-mail: kof@kscnet.ru*

Марганец в термальной воде источников и в хемогенных осадках из неё в районе Кихпиньчского долгоживущего вулканического центра (КДВЦ)

В статье показано поведение Mn в термальной воде источников и в осадках из неё в районе КДВЦ. Выделяются три типа осадков, содержащих MnO: 1 — рыхлые марганцовистые (33% MnO), 2 — в парагенетической ассоциации с современными железистыми осадками (до 1,8%), 3 — в ассоциации с карбонатными осадками (до 17% MnO). В воде источников содержание Mn достигает 10,8 мг/л. Такие высокие содержания марганца в воде редки для источников Камчатки и Курил, также как и в карбонатных осадках.

Введение

Марганец широко распространённый элемент, который среди металлов вышел на третье место по потреблению вслед за Fe и Al. По происхождению месторождения Mn делятся на терригенно-осадочные, вулканогенно-осадочные и метаморфогенные. Масштабы рудных концентраций снижаются от гидрогенно-литогенных океанических Fe-Mn конкреций к литогенным и литогенно-вулканогенным, далее к гидротермальным, контактово-метасоматическим и вулканогенным [3]. Часто промышленные рудные концентрации Mn имеют осадочно-гидротермальный и осадочный генезис с участием процессов выветривания и метаморфизма. Известно, что некоторая часть марганцевых месторождений и оруденений приурочена к вулканам. С различными частями вулканических построек связаны различные генетические типы оруденений (в том числе и гидротермально-метасоматические) [4].

Осадки из термальных вод

Изучение современных хемогенных осадков в районе КДВЦ показало их большое разнообразие. Это железистые осадки, серные, карбонатные, марганцовистые, кремнистые и глинозёмистые осадки. На рис. 1 отмечены поля, на которых в термальной воде и в хемогенных осадках встречается Mn. На рис. 2 приведена схема расположения участков на Верхне-Гейзерном поле. В табл. 1 и 2 (на стр. 131 и 132) приведён химический состав осадков, содержащих более 0,5% MnO. Наибольшее содержание марганца отмечается на участке Термальное болото Верхне-Гейзерного поля (ТП 22). Здесь встречаются как рыхлые марганцовистые осадки с содержанием 33% MnO, представленные вадами (обр. 373а, см. табл. 1), так и карбонатные осадки с содержанием MnO до 13% (см. табл. 1 и 2). Карбонаты имеют концентрически-скорлуповатое строение

и представлены кальцитом. Отдельные скорлупы отделяются друг от друга очень тонкими (доли мм) слоями плотных марганцовистых осадков. Отдельные кристаллы кальцита внутри скорлуп покрыты рыхлым марганцовистым осадком, поэтому осадки имеют темно-серый цвет. На участке ТП 22з на устьях небольших источников в керолитах и карбонатизированных керолитах отмечается повышенное содержание MnO — 0,95% и 0,86%, соответственно (см. рис. 2 и табл. 1). Отметим, что керолиты — разновидность серпентина, но с более высоким содержанием SiO₂ (~50%) и низким (~30%) MgO [5].

Марганцовистые осадки встречаются на ТП 9. Здесь, на устьях источников осаждаются гидроокислы Fe (сидерогели). Далее, в местах растёка воды, на некотором расстоянии от источников, осаждаются карбонатные осадки (кальцит). Карбонатная плита имеет размеры ~60×200 м и мощность более 1 м. В разрезе шурфов выделяются слои, имеющие белые, охристые, зеленоватые, серые и чёрные цвета. В шурфах, на глубине 20–40 см прослеживается зона, обогащённая Mn, мощностью от 1 до 20 см. Травертины на этой глубине содержат 0,52–1,77% MnO (см. табл. 1 и 2). Выше и ниже этой зоны марганца в травертинах обычно менее 0,1%.

На ТП 1 в русле сухого ручья были встречены железистые осадки коричневатого-чёрного цвета, в которых 1,55% MnO (см. табл. 1). Ещё на двух термальных полях в сидерогелях отмечались содержания MnO более 1% (см. табл. 1) — на ТП 8 (1,04%, обр. 543) и ТП 9 (1,8%, обр. 579д). В железистых осадках этого поля кроме гётита и гидрогётита определены рентгеновским методом Mn-содержащие минералы: рокбриджит — (Fe²⁺, Mn)Fe³⁺₄(OH)₅(PO₄)₃ и фронделит — Mn²⁺Fe³⁺₄(OH)₅(PO₄)₃.

Следует отметить также, что кальцит, содержащий 0,9% MnO (см. табл. 2) был обнаружен вблизи

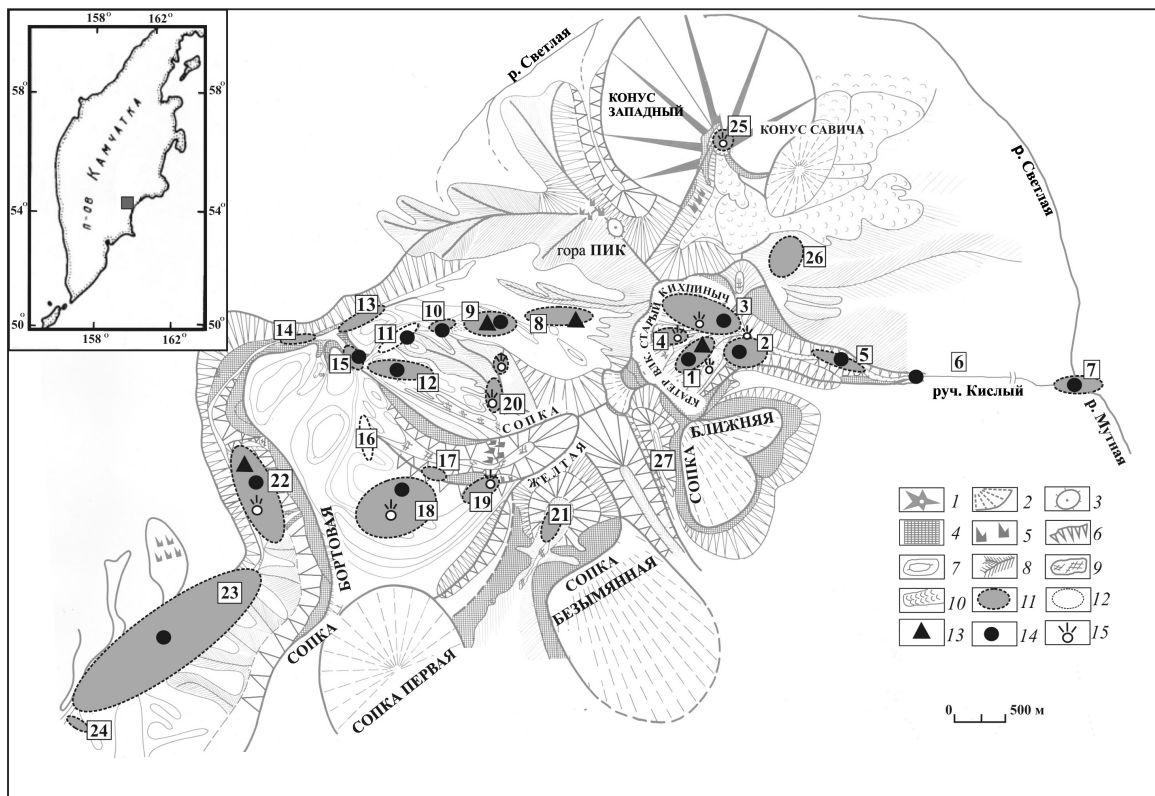


Рис. 1. Схематическая карта расположения термальных полей КДВЦ, на которых показана встречаемость Mn в пробах воды и хемогенных осадках из неё. Условные обозначения: 1 — лавовые конусы; 2 — лаво-пирокластические конусы; 3 — вершины; 4 — отвесные склоны; 5 — отдельные скалы; 6 — крутые склоны; 7 — горизонтали; 8 — водоразделы; 9 — снежники; 10 — лавовые потоки; 11 — термальные поля (цифра — номер поля); 12 — границы полей с холодными источниками; 13 — марганец, определённый в осадках; 14 — марганец, определённый в воде; 15 — фумаролы. Термальные поля: 1–5 — вулкан Старый Кихпинич (1 — Южное, 2 — Восточное, 3 — Северное, 4 — Западное, 5 — «Щёки»); 6 — русло ручья Кислого между полем «Щёки» и истоком реки Мутная; 7 — исток реки Мутная; 8 — Перевальное; 9 — Травертиновое; 10 — Тёплое; 11 — Серное (холодное); 12 — Каменный Карман; 13 — ручей Прозрачный; 14 — «Колорадо»; 15 — Долина Смерти; 16 — холодные источники Новые; 17 — горячий источник Новый; 18 — Южно-Кихпиничское термальное поле; 19 — Вершинное; 20 — Северо-Кихпиничское; 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. На врезке показано расположение района исследований.

гейзера Бурлящий (ТП 23). В остальных кальцитах на ТП 23 и ТП 24 его содержание <0,25%, в арагоните ТП 2 содержит 0,44% MnO.

Выделяются три разновидности осадков, содержащих повышенное содержание Mn: 1 — рыхлые марганцовистые (ТП 22); 2 — в ассоциации с железистыми осадками (ТП 1, ТП 8, ТП 9) и 3 — в травертинах в ассоциации с кальцитом (ТП 9, ТП 22, ТП 23).

Марганцовистые осадки на Верхне-Гейзерном поле наиболее разнообразны и представлены такими минералами, как пиролюзит MnO_2 и его янокристаллическая разновидность — полианит, вернадит — $MnO_2 \cdot nH_2O$, пирохроит — $Mn(OH)_2$, криптомелан — $K_{<2}(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$, нсутит — $Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}O_{2-2x}(OH)_{2x}$, манганокальцит — $(Mn, Ca)CO_3$, родохрозит — $MnCO_3$, родонит — $MnSiO_3$, вад — $MnO_2 \cdot nH_2O$, где $n \gg 1,0$. Формулы марганцевых минералов приведены по [8].

Марганец в термальных водах

Во многих источниках в исследуемом районе отмечается высокое содержание марганца. Характер распределения содержания Mn в воде на отдельных термальных полях КДВЦ показан на рис. 3, а на участках ТП 22 — на рис. 4. В табл. 3 для отдельных термальных полей КДВЦ приведены интервалы содержания Mn в воде источников, его средние значения и некоторые другие данные. Аналогичные данные для участков Верхне-Гейзерного поля даны в табл. 4. На двух термальных полях в кратере вулкана Старый Кихпинич содержание Mn в источниках весьма высоко и достигает 6,5 мг/л (ТП 3) и 10,6 мг/л (ТП 1). На Верхне-Гейзерном поле (ТП 22) содержание Mn максимально и составляет 10,8 мг/л (см. табл. 4). На этих же полях наиболее высокое среднее его содержание: $X_{19} = 2,83$ мг/л (ТП 3); $X_{50} = 3,64$ мг/л (ТП 1) и $X_{60} = 1,50$ мг/л (ТП 22). Зависимость содержания

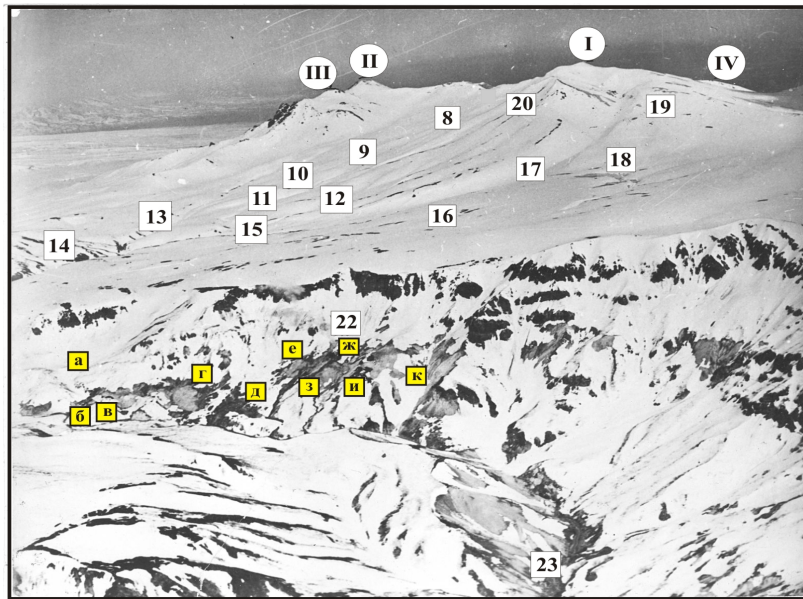


Рис. 2. КДВЦ со стороны р. Гейзерной (фото В. И. Белоусова, июнь 1967 г.). I — Сопка Жёлтая, II — конус Савича, III — гора Пик, IV — сопка Безымянная. Нумерация термальных полей согласно рис. 1. Участки Верхне-Гейзерного поля (ТП 22): а — ручей Кровавый, б — Малышка, в — Большая фумарола, г — Лагерный, д-е — Термальное болото (площадки: д — нижняя, е — верхняя), ж — исток ручья Горячего (виден столб пара), з-и — ручей Тёплый (площадки: з — северная, и — южная), к — ручей Подъёмный.

Таблица 1. Химический состав хемогенных осадков КДВЦ, содержащих >0,5% MnO

№ ТП Участок	ТП 1	ТП 2	ТП 8	ТП 9				ТП 22					
				ТП 9	ТП 22д	ТП 22з							
№ обр.	1031	756а	543	579а	579д	585а	586д	373а	79	79/1	П-37*	35г ₁	35г ₂
SiO ₂	11,16	8,92	15,86	0,12	28,78	0,78	11,72	27,48	<*	0,12	9,76	20,48	56,20
TiO ₂	<	0,25	0,27	<	0,25	<	0,13	0,46	<	0,04	0,25	<	<
Al ₂ O ₃	2,16	3,32	1,85	<	4,18	0,43	2,26	10,41	<	<	3,69	0,20	0,30
Fe ₂ O ₃	53,60	4,54	54,80	0,69	35,91	1,22	8,85	3,92	0,39	0,24	3,07	0,10	0,95
FeO		<	0,43	<		<	<		<	0,17	0,08	<	
MnO	1,55	0,44	1,04	0,54	1,80	1,20	1,77	33,30	13,00	4,20	7,4	0,86	0,95
CaO	3,22	41,12	1,40	52,82	2,62	50,92	36,71	<	46,68	47,6	38,86	34,56	1,08
MgO	0,40	1,04	0,68	0,50	1,27	0,35	1,30	8,49	3,38	5,10	0,48	12,42	29,11
Na ₂ O	0,10	0,72	0,24	0,32	0,50	0,37	0,54	0,97	0,38	0,21	0,30	0,23	0,07
K ₂ O	0,24	0,24	0,12	0,12	0,24	0,12	0,24	0,91	0,13	0,08	0,15	0,12	0,12
H ₂ O ⁻	24,00	2,56	12,52	0,18	10,50	0,41	2,32	2,48	0,26	0,40	1,63	1,06	2,89
H ₂ O ⁺		4,09	9,86	0,93	10,13	1,06	4,23	11,00	1,20	0,46	2,45	1,84	6,35
P ₂ O ₅	<	0,11	0,62	0,09	2,45	0,15	0,46	0,21	0,50	0,11		<	<
CO ₂		32,2	<	43,80	1,02	43,30	30,00		33,00	40,38	33,45	27,60	<
SO ₃	3,52		<		0,14				1,03	0,72		0,24	<
Σ	99,95	99,56	99,69	100,11	99,79	100,34	100,53	99,63	99,95	99,83	99,57	99,71	98,02

Примечание. Анализы выполнены в ИВ ДВО РАН. Аналитики: Т. Г. Осетрова, Л. Г. Байцаева.

* С. И. Набоко (1980). (Местоположение участков д и з на Верхне-Гейзерном поле см. на рис. 2).

** < — ниже чувствительности. Пустая клетка — не определялось.

Mn в воде от значения рН приведена на рис. 5. Среднее содержание Mn в воде источников в кратере вулкана Старый Кихпинич выше, чем на других полях КДВЦ.

Как было показано выше, на КДВЦ выделяются три разновидности осадков, содержащих повышен-

ное содержание Mn: 1 — рыхлые марганцовистые на ТП 22 (33% MnO); 2 — в ассоциации с железистыми осадками на ТП 1 и ТП 8 (до 1,8%) и 3 — в травертинах в ассоциации с кальцитом на ТП 22 (до 17% MnO), на ТП 9 (до 2%). Только в травертинах Верхне-Щапинских источников содержание мар-

Таблица 2. Химический состав карбонатных осадков из термальных вод источников, содержащих более 0,5% MnO.

№ поля	ТП 9								ТП 22			ТП 23
	№ обр.	572a	5726	579a	579в	5816	583	5846	585	796	599	6056
Нерастворимый осадок	0,72	0,44	1,94	2,02	2,32	0,40	0,20	0,76	0,06	4,86	0,42	0,62
Растворимый неопределённый	6,46	5,65	3,99	4,59	5,42	5,45	5,53	4,80	4,24	10,94	4,63	3,80
Fe ₂ O ₃ общ.	0,83	0,78	0,11	0,08	1,08	1,00	0,74	0,99	0,11	0,27	0,25	0,42
MnO	1,45	1,06	0,53	0,52	1,66	0,99	0,71	0,58	5,52	4,04	7,92	0,90
CaO	50,45	51,19	52,29	51,92	49,35	51,56	51,92	51,56	46,03	42,35	43,09	53,03
MgO	1,03	0,72	0,76	0,49	1,29	0,92	0,92	1,15	3,22	0,47	3,18	0,28
CO ₂	39,06	40,16	40,38	40,38	38,88	39,68	39,98	40,16	40,82	37,07	40,51	40,95
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Примечание. Анализы выполнены в Ильменском заповеднике по рациональной методике.

Таблица 3. Содержание Mn в термальных водах источников в районе КДВЦ (мг/л).

№ поля	от	до	X _{ср.} *	n **	Встречаемость, %
1	0,10	10,60	3,64	50	80,6
2	0,1	0,84	0,40	3	15,0
3	0,30	6,50	2,83	19	100,0
5	0,20	0,20	0,20	3	75,0
6	0,50	2,70	1,17	6	100,0
9	0,73			1	20,0
10	0,14			1	25,0
11	0,20	0,60	0,40	2	100,0
12	0,50	0,90	0,70	2	50,0
15	0,70	1,60	1,15	2	66,7
18	0,10	2,60	0,80	23	39,7
22	0,01	10,80	1,50	60	61,2
23	0,10	2,90	0,77	12	36,4

* X_{ср.} — среднее содержание марганца в пробах воды,

** n — количество проб, в которых содержание Mn выше чувствительности метода. Названия термальных полей см. рис. 1.

ганца (0,88–8,65% MnO, [7]) приближается к тому, которое встречено в карбонатах Верхне-Гейзерного поля. Рассматриваемые осадки КДВЦ сопоставимы в генетическом плане с составом Fe-Mn конкреций, которые делятся на три группы [3]: марганцевые (вернадит и др.), оксидов железа (гётит и др.) и акцессорные (кварц, цеолиты, глины и др.). Наши Mn — содержащие осадки также делятся на три группы, но в отличие от Fe-Mn конкреций в осадках КДВЦ третьей группой являются карбонатные осадки. Осадки района исследований содержат Mn преимущественно в виде гидроксидов.

Марганец является широко распространённым компонентом термальных вод. Частота его встречаемости для различных термальных полей КДВЦ

Таблица 4. Содержание Mn в термальных водах источников на отдельных участках Верхне-Гейзерного поля (ТП 22), мг/л.

№ п/п	№ поля	от	до	X _{ср.} *	n **	Встречаемость, %
1	а	0,30	4,00	1,70	3	75,0
2	б	0,12	0,30	0,21	3	75,0
3	в ₁	0,25	2,00	1,07	5	83,3
4	в ₂	0,15	0,90	0,44	5	33,3
5	в ₃	1,00			1	50,0
6	г ₁	0,90	2,80	1,83	3	100,0
7	г ₂	1,40	10,80	5,62	5	100,0
8	д ₁	0,50	7,10	1,99	13	59,1
9	д ₂	0,10	0,20	0,15	2	100,0
10	е ₁	1,60			1	50,0
11	е ₂	0,50	1,00	0,75	4	44,4
12	ж	0,02			1	25,0
13	з	0,03	3,90	1,46	3	50,0
14	и	0,20	0,70	0,40	4	80,0
15	к	0,01	4,00	0,95	7	77,8

* X_{ср.} — среднее содержание марганца в пробах воды,

** n — количество проб, в которых содержание Mn выше чувствительности метода.

Названия участков см. на рис. 2. На некоторых участках выделены площадки: «Большая fumarола» — три площадки (в₁ — верхняя, в₂ — центральная, в₃ — нижняя); «Лагерный» — две площадки (г₁ — та, которая была до оползня 1986 г., г₂ — после; «Термальное болото» — четыре (д₁ — нижняя, д₂ — новая, обнаруженная в 1986 г., е₁ — средняя, е₂ — верхняя).

разная, также, как и для участков ТП 22 (см. табл. 3 и 4). В областях современного вулканизма в кислых fumarольных термах хлоридного состава содержание марганца обычно колеблется от 0,1 до 1–2 мг/л и достигает 10–15 мг/л. В кислых fumarольных термах сульфатного состава по данным Баскова и др. [1] концентрации Mn несколько ниже и не пре-

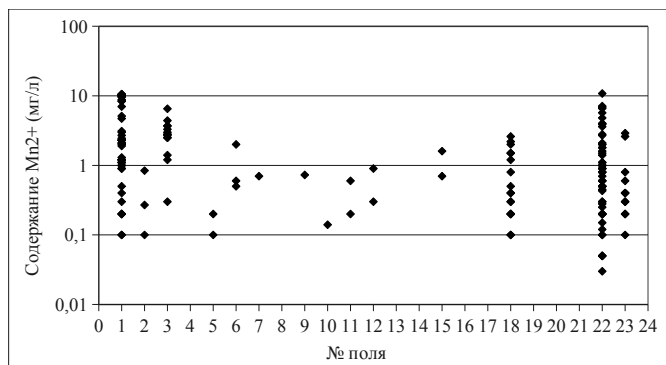


Рис. 3. Содержание Mn в воде источников на отдельных термальных полях КДВЦ. Название полей см. рис. 1.

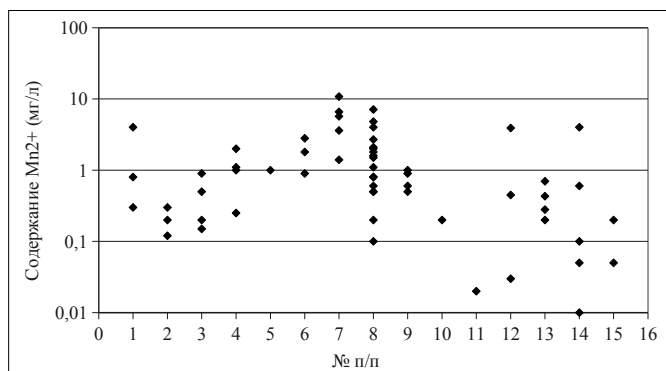


Рис. 4. Содержание Mn в воде источников на отдельных участках Верхне-Гейзерного поля. Название участков см. табл. 4.

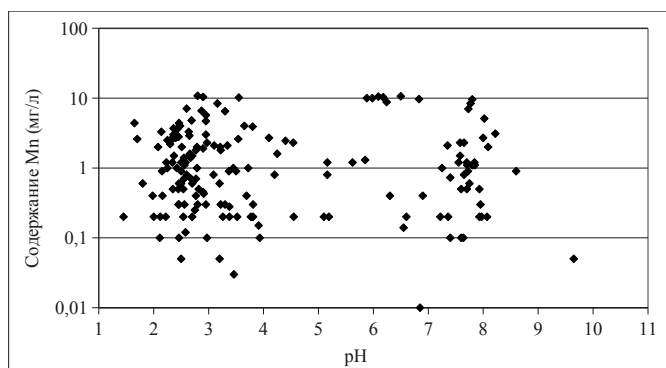


Рис. 5. Зависимость содержания Mn в термальной воде от pH.

вышают 4,5 мг/л. В сульфатных водах ТП 3 это значение не выше, (см. табл. 3), но на участке Лагерном (ТП 22, см. рис. 2) в пробе с сульфатной водой его содержание выше в 2 раза (10,8 мг/л Mn). В близонейтральных ($\text{pH} > 7$) $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ Mg-Ca водах ТП 1 содержание Mn достигает 10,6 мг/л. Известно, что различные соединения марганца весьма подвижны преимущественно в кислых средах и именно

в кислых водах чаще всего встречается марганец в районе КДВЦ. Выпадение Mn в осадок начинается со значений pH 7,6–8,5 [2]. Выпадению марганца в осадок в термальных водах препятствуют высокие содержания кремнезёма [1]. Среднее содержание марганца на этих термальных полях значительно выше, чем в большинстве термальных источников Камчатки. Оно сопоставимо с содержанием Mn в перегретых Cl-Na водах и для таких месторождений термальных вод, как Большое Киреунское, Налачевское и Малкинские горячие источники, но в конденсатах фумарольных газов вулкана Эбеко оно выше (19 мг/л) [6, (табл. 33 и 34)]. Близкие содержания Mn в термах Северо-Восточного фумарольного поля вулкана Эбеко (7,5 мг/л) и в Нижне-Менделеевских источниках острова Кунашир (11 мг/л) [1, (табл. 30)].

Гидрогеохимия марганца зависит от форм нахождения его в растворах при определённых значениях Eh-pH и концентрации Mn и карбонатов [3]. Важное значение имеет малая растворимость гидроксидных форм Mn, карбонатов и относительно высокая — гидрозакисных соединений. При увеличении концентрации CO_2 и снижении pH содержание Mn в воде увеличивается, наличие Mn^{2+} лимитируется распространённостью MnCO_3 .

В заключение отметим, что такие высокие содержания Mn в травертинах и воде, как на термальных полях КДВЦ редки на Камчатке и Курилах. По содержанию марганца только Верхне-Щапинские травертины приближаются к карбонатам ТП 22. По содержанию этого элемента в воде близки Нижне-Менделеевские источники и термы Северо-Восточного фумарольного поля Эбеко.

Список литературы

1. Басков Е. А., Суриков С. Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. М.: Недра, 1975. 172 с.
2. Зеленов К. К. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 216 с.
3. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, 1995. кн. 4.
4. Кассандров Э. Г., Мазуров М. П., Лидин Н. С., Кассандрова Е. В., Баженов Н. Н., Кассандров В. Э. Геология и генезис марганцевых месторождений Южно-Минусинского межгорного прогиба. Новосибирск: СНИИГ-ГиМС, 2009. 106 с.
5. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
6. Набоко С. И. Металлоносность современных гидротерм в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1980. 199 с.
7. Петров В. С. Термальные источники хребта Тумрок (Восточная Камчатка) и минеральные отложения из них. Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970. С. 144–157.
8. Рой С. Месторождения марганца. М.: Мир, 1986. 520 с.