



УДК 550.84; 550.422

А. Г. Николаева¹, Ю. В. Алёхин², Г. А. Карпов¹

¹ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский, 683 006;
e-mail: ocean@kscnet.ru*

² *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
г. Москва, 495 125; alekhin@geol.msu.ru*

Редкоземельные элементы в современных вулканогенных гидротермах Камчатки

Рассматриваются особенности геохимии РЗЭ в разных гидрохимических типах наиболее известных современных вулканогенных гидротермальных систем Камчатки. Предполагается наличие генетической связи вулканогенных гидротерм Камчатки, выносящих значительную массу РЗЭ, с магматическими очагами среднего и кислого состава.

Введение

Гидротермальные системы Камчатки тяготеют к отрицательным формам рельефа: грабенам, кольцевым вулкано-тектоническим депрессиям и кальдерам, заполненным плиоцен-четвертичными вулканогенно-осадочными отложениями, пространственно и генетически связанными с вулканами. Предполагается, что они контролируются длительноживущими коровыми магматическими очагами, имеющими связь с верхней мантией через различные разломные зоны. Для них характерен магматизм контрастного типа, с преобладанием на завершающем этапе кислых экструзий дацитов, риолито-дацитов, андезитов, спёкшихся туфов, игнимбринов и пемз. Исследования современных вулканогенных гидротермальных систем имеют особую важность для изучения теории гидротермального рудообразования. Химический состав гидротерм в таких системах (учитывая условия формирования) имеет свою определённую специфику. В чём заключается эта специфика — рассматривается многими исследователями.

В нашей работе мы пытаемся рассмотреть малую часть этой специфики: поведение содержаний РЗЭ в различных гидротермальных системах Камчатки, их реакцию на изменение окислительно-восстановительных условий среды, и выяснить возможный источник транспортировки вещества.

Группа редкоземельных элементов (РЗЭ) — лантаноидов состоит из 15 элементов, имеющих преимущественно степень окисления 3+ и близкие атомные и ионные радиусы. От других элементов отделяются лишь два — Се и Eu, которые могут менять свои степени окисления (соответственно на 4+ и 2+). Такие изменения несут важную информацию об изменении окислительно-восстановительных условий среды. Максимальные различия в химических свойствах для РЗЭ (3+) проявляются лишь у La и Lu. Этого бывает достаточно, чтобы

в ряде природных процессов происходило заметное разделение (фракционирование) лёгких и тяжёлых РЗЭ. Исключение из всех элементов составляет лишь Pm — радиоактивный элемент, находящийся в природе в крайне малых количествах [4].

Особенность РЗЭ, заключающаяся в близости их физических и химических свойств, что в конечном итоге обуславливает их однотипное поведение в процессах трансформации вещества. Предполагается, что при магматической дистилляции, а также при выщелачивании из пород, они сохраняют свои первоначальные соотношения в образующихся растворах. Это и позволяет использовать РЗЭ для генетических построений. Но к настоящему времени ещё мало аналитического материала, необходимого для генетических построений. На сегодняшний день имеется мало статей [1, 6], в которых приводятся данные о содержании редкоземельных элементов (по данным ICP-MS — анализов) в современных вулканогенных гидротермальных системах Камчатки. В основном, это касается лишь одной или двух-трёх таких систем. Вследствие чего, и возник интерес к рассмотрению содержаний РЗЭ элементов в целом ряде гидротермальных систем Камчатки. Помимо этого, интересно было также сравнить наши данные с данными, полученными в океанских гидротермах.

Методы исследований

Наши исследования относительно состава РЗЭ в термах на современных гидротермальных системах Камчатки базируются на полевых измерениях некоторых интенсивных параметров ($T^{\circ}C$, pH) непосредственно в полевых условиях и параллельной консервации проб по стандартной методике.

Для анализа состава РЗЭ водные пробы из различных гидротерм отбирались в специальные полипропиленовые (полиэтиленовые) флаконы объёмом 20 (40) мл (в так называемые «преформы»). Перед этим, отобранная проба воды тщательно отфильтровывалась через мембранный фильтр 0,45 мкм,

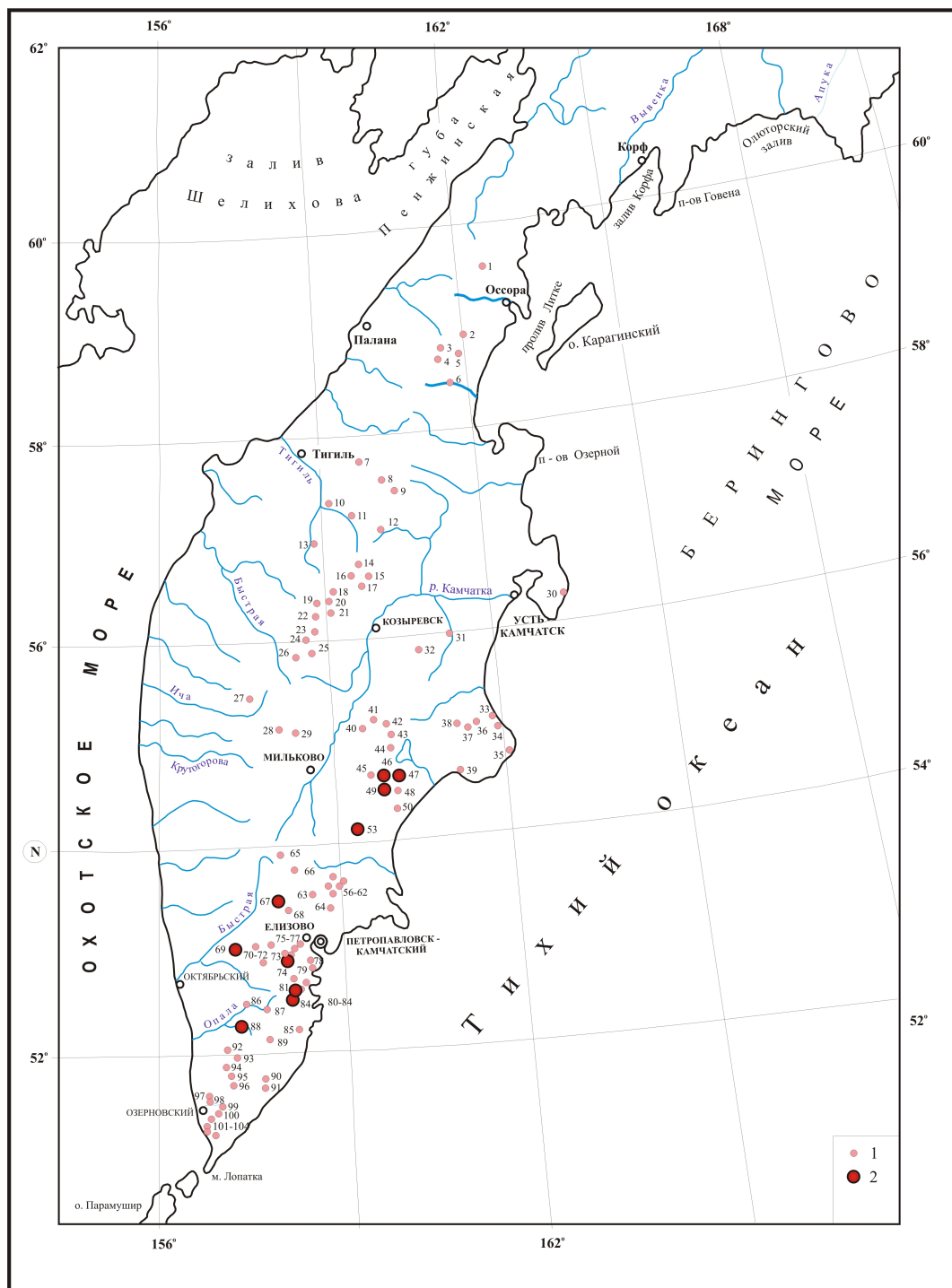


Рис. 1. Карта-схема расположения гидротермальных систем Камчатки: 1 — гидротермальные системы Камчатки и их номера; 2 — гидротермальные системы, рассматриваемые в работе и их номера: 46 — Узонская, 47 — Долина Гейзеров, 49 — Мало-Семячинская, 53 — кальдера Академии Наук, 67 — Малкинская, 69 — Апачинская, 74 — Верхне-Паратунская, 81 — Северо-Мутновская, 84 — Мутновская, 88 — Саванская.

а после перелива в преформу — подкислялась 0,1 (0,2) мл 72% азотной кислотой «Merk» квалификации «Ultrapure».

На каждом источнике, кроме отбора проб, проводились потенциметрические измерения «in situ» в отношении pH, Eh (Pt). Обязательно определялись температура и электропроводность (в мкСм и ом/см,

с пересчётом в значения солёности в условных мг/л по NaCl), что позволяло вводить необходимые коррекции в разбавление проб перед ИСП-МС — полиэлементным анализом.

Определение РЗЭ в пробах жидкой фазы и в отобранном конденсате глубокой скважины Мутновской ГеоЭС проводилось с помощью метода ИСП-МС

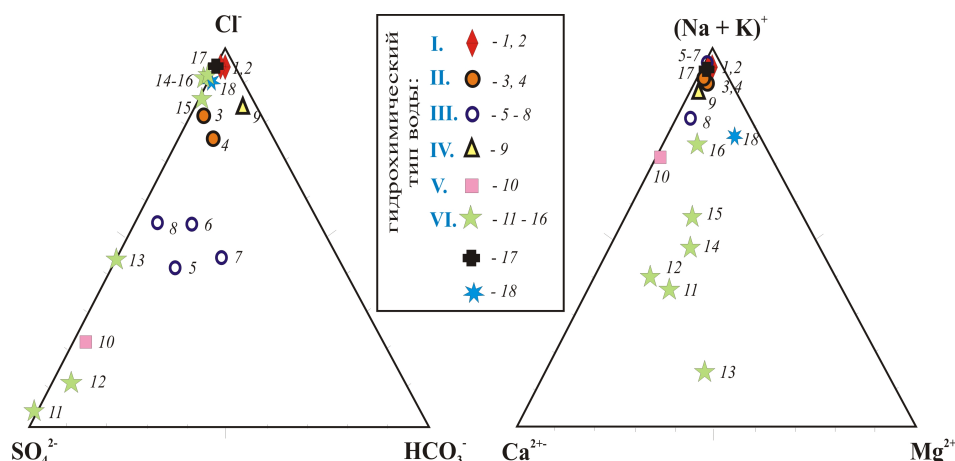


Рис. 2. Диаграмма гидрохимических типов гидротерм: I – Cl/Na, кальдера Узон: 1 – ист. Центральный, 2 – ист. Антимонитовый; II – Cl-SO₄/Na: 3 – гейзер Жемчужный (Долина гейзеров), 4 – гейзер Новый (кальдера Академии Наук); III – Cl-SO₄-HCO₃/Na-Ca: 5 – ист. Малкинские (горячие), 6 – скв. 055 (Северо-Мутновская ГеоТЭС), 7 – ист. Апачинские, 8 – ист. Пийповские (кальдера Академии Наук); IV – Cl-HCO₃-SO₄/Na-Ca: 9 – ист. Саванские; V – SO₄-Cl-HCO₃/Na-Ca: 10 – скв. 1/1 (Верхне-Паратунская ГТС); VI – SO₄-Cl/Al-Fe-Ca-Mg-Na: 11 – ист. Дачные (Северо-Мутновская ГеоТЭС), 12 – руч. Банный (кальдера Узон), 13 – оз. Троицкого (влк. Малый Семячик), 14–16 – водно-грязевые котлы Донного поля (влк. Мутновский); 17 – подводный гидротермальный флюид (13° с. ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия); 18 – морская вода.

высокого разрешения на приборе «Элемент 2» в лаборатории аналитической масс-спектрометрии кафедры геохимии геологического факультета МГУ. Определения велись в трёх режимах: низкого, среднего и высокого разрешения для учёта возможных масс-интерференций как с введением In в качестве внутреннего стандарта, особенно при необходимости разбавления проб, так и напрямую в отобранных пробах.

Результаты и их обсуждение

В нашей работе, на базе ICP-MS – анализов, рассматриваются особенности геохимии РЗЭ в различных гидрохимических типах наиболее известных современных вулканогенных гидротермальных систем Камчатки, представленных на рис. 1. В сущности, рассматривался гораздо больший ряд таких систем. На основании формул Курлова из всего спектра рассматриваемых нами гидротерм были выделены (или определились) так называемые представители для каждого гидрохимического типа вод. Всего было выделено шесть таких гидрохимических типов вод (рис. 2, табл. 34, сс. 160,161).

Можно сказать, что ярко выраженной общей закономерностью по отношению к РЗЭ является довольно выдержанные их содержания практически во всех гидрохимических типах гидротерм Камчатки, на 1,5–3 порядка превышающие таковое содержание в морской воде и приближающиеся к содержанию во флюидах подводно-океанических гидротермальных полей (табл. 34, сс. 160,161). Общим практически для всех рассматриваемых нами гидротерм является относительный дефицит для тяжёлых РЗЭ.

При построении графиков содержаний РЗЭ в естественных значениях в гидротермах столкнулись

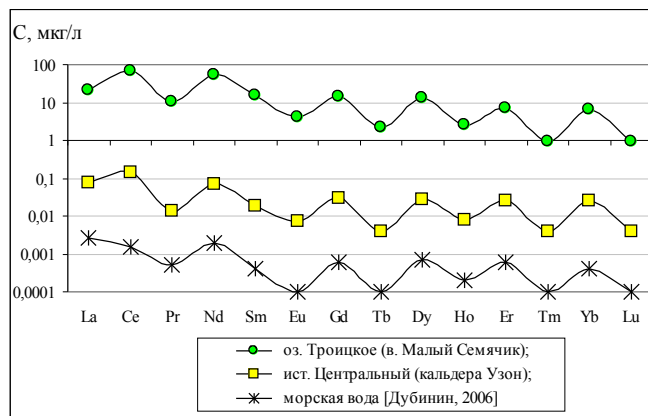


Рис. 3. Содержание абсолютных значений РЗЭ в растворах (согласно правилу Оддо-Гаркина).

с пилообразным характером их распределения. Причём на графиках довольно чётко выдерживалось правило Оддо-Гаркина: чётные элементы имели более высокие содержания, чем нечётные (рис. 3). Во избежание такой ситуации полученные аналитические данные содержаний РЗЭ в водных растворах нормализовались к хондритам. После чего в вулканогенных гидротермальных растворах всех рассмотренных нами гидрохимических типов стала чётко просматриваться отрицательная аномалия Eu (рис. 4). Это резко отличается их как от морской воды, так и от подводно-океанических флюидов.

В этой связи показательно, что в молодых дачитах и в изменённых породах кальдеры Узон, где максимально-высокой температурой обладают Cl-Na термы, наблюдаются повышенные содержания РЗЭ и чётко выраженный Eu минимум на диаграмме распределения элементов, нормированной к хон-

Таблица 2. Содержание РЗЭ (г/т) в различных породах Восточной Камчатки.

№ п/п	Наименование породы	Место отбора	Номер пробы	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
1	Базальт*		обр. 44	25,16	24,75	20,00	17,95	16,33	13,71	11,00	10,25
2	Дациты*		обр. 5	35,48	39,60	33,33	26,15	16,33	23,21	19,62	18,01
3	Гидротермально изменённые дациты	кальд. Узон	обр. 30	38,71	43,32	38,33	32,31	21,77	27,43	17,70	16,46
4			обр. 33	58,06	43,32	25,00	15,90	5,58	7,38	6,22	5,90
5			обр. 3	32,26	34,65	26,67	20,00	8,84	18,57	15,31	14,29
6	Андезит**	Маар оз. Дальнее (кальд. Узон)	обр. К-1/03	27,48	26,72	25,50	22,82	19,59	21,31	18,66	20,19
7	Дацитовая пемза**	Ю-в склон в. Узон	обр. 152-86	60,94	60,53	57,73	46,36	34,29	31,43	23,44	23,29
8	Дацит**	Верх. р. Гейзерной (докальд. этап)	обр. 67-77	65,19	61,99	54,50	43,64	26,80	30,17	25,84	26,71
9		Экструзия г. Гейзерная	обр. 515-78	49,42	46,86	40,23	32,36	20,68	23,42	22,97	23,91
10		Экструзия г. Останец	обр. 360-74	48,19	45,04	38,40	30,87	22,59	22,78	22,34	23,29
11	Базальтоиды фундамента ⁺	Фундамент (С-З сектор КВЦ)	1-00Л	12,74	30,57	18,06	4,92	1,55	0,87	2,70	0,40
12	Риодацит ⁺	Район в. Соболиный (экструзия, С. КВЦ)	34-00Л	17,37	38,15	21,37	4,81	0,60	0,57	2,13	0,35
13	Дациты, риодациты, пемза ⁺	кальд. Половинка (юг КВЦ)	36п-02Л	11,14	23,51	12,28	2,62	0,54	0,37	1,58	0,24
14	Риодациты, дациты, пемза	кальд. Карымская (центр КВЦ)	К7-04	14,47	32,58	16,99	3,71	0,77	0,61	2,34	0,36
15	Риодацит, пемз. бомбы ⁺	Извержение 1996 г. (центр КВЦ)	К10-96	15,34	37,30	22,15	5,11	0,76	0,80	3,16	0,50
16	Андезит ⁺⁺	Срединно-океанические хребты		61,29	47,03	26,67	18,97	14,97	13,50	10,53	9,32
17	Базальт ⁺⁺			11,94	14,23	16,67	16,92	17,69	18,35	17,70	17,39
18	Хондрит ⁺⁺			0,31	0,81	0,60	0,20	0,07	0,05	0,21	0,03

КВЦ – Карымский вулканический центр; * – данные по [5]; ** – данные по [3]; + – данные по [2]; ++ – данные по [4], 1 – Фундамент (С-З сектор КВЦ).

дриту (табл. 34, рис. 5). В базальтовых же породах напротив – Eu минимум отсутствует.

Литофильная природа РЗЭ отчётливо проявилась в вулканогенных гидротермах застойного и слабо-проточного режимов. Так, кислые, Cl–SO₄/Fe–Al–Ca–Mg гидротермы кратерного оз. Троицкого на вулкане Малый Семячик отличаются на 3 порядка более высоким содержанием всех исследованных элементов (см. табл. 34). Аналогичная картина, но в значениях на порядок меньше, наблюдается в также кислых Cl–SO₄ гидротермах оз. Банное (кальдера Узон) и близких им по составу источни-

ках Дачных (Мутновская гидротермальная система), являющихся, по нашему мнению, дериватами Cl–Na гидротерм.

По данным [4], при повышенных температурах в гидротермах с достаточно высоким содержанием Cl⁻ ионов и низким значениям pH, РЗЭ переносятся, главным образом, в виде свободных ионов и комплексных соединений с хлором. В нейтральных водах преобладают гидратные формы переноса, то же в основном касается и щелочных вод.

Распределение высоких содержаний РЗЭ в параметрах C_{элемент}–pH (рис. 6) и характер дифференци-

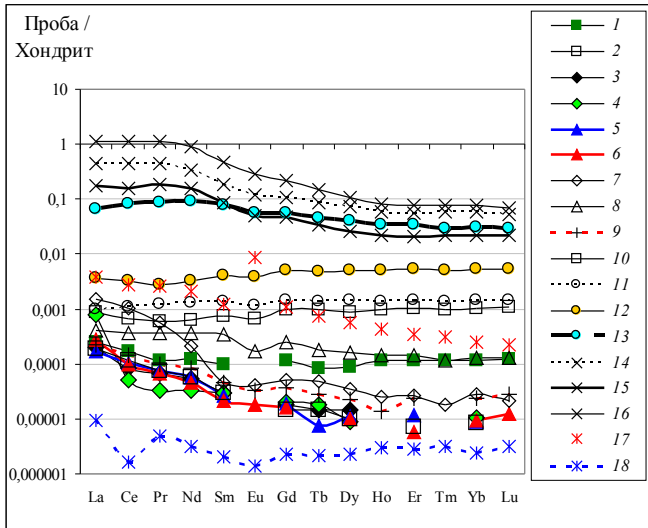


Рис. 4. Сводный график содержаний РЗЭ (мкг/л) в различных гидрохимических типах гидротерм Камчатки. Названия гидротерм и места их отбора соответствуют порядковым номерам табл. 1.

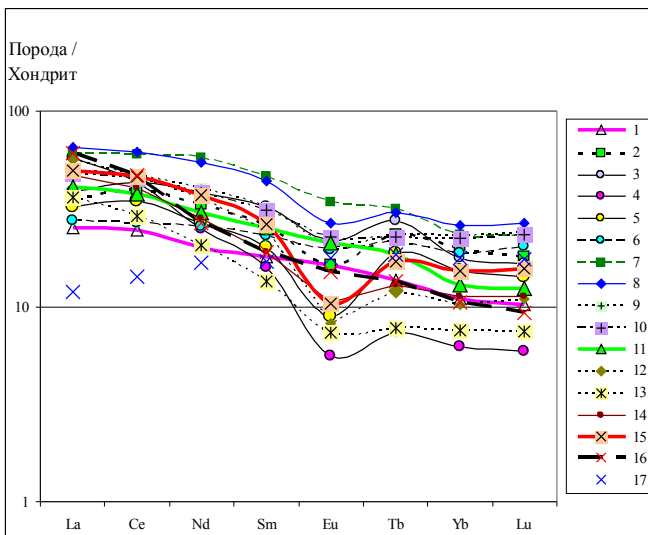


Рис. 5. Содержание РЗЭ (г/т) в различных породах Восточной Камчатки. Наименование пород и места их отбора соответствуют порядковым номерам таблицы 2.

ации состава и содержаний РЗЭ в гидротермальных системах разных гидрохимических типов растворов, может свидетельствовать о том, что источником рассматриваемых элементов в гидротермах могут быть как вмещающие породы, из которых происходит интенсивное выщелачивание микроэлементов при кислых рН, так и глубинный магматический флюид (с близкнейтральными и щелочными характеристиками рН).

На несомненное присутствие глубинной составляющей в составе вулканогенных гидротерм указывают, по нашему мнению, корреляции содержаний РЗЭ и Cl⁻ иона (рис. 7). Довольно очевидно, что

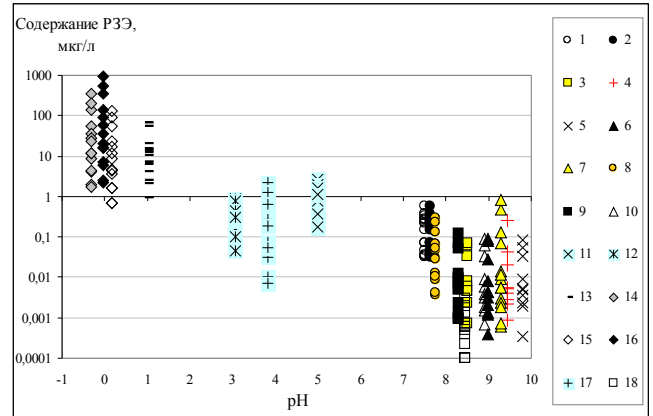


Рис. 6. Распределение абсолютных значений РЗЭ в гидротермах в зависимости от рН. Названия гидротерм и места их отбора соответствуют порядковым номерам табл. 1.

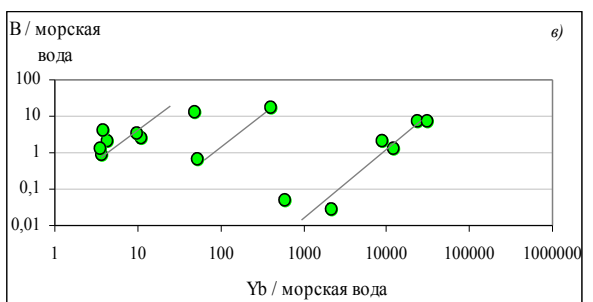
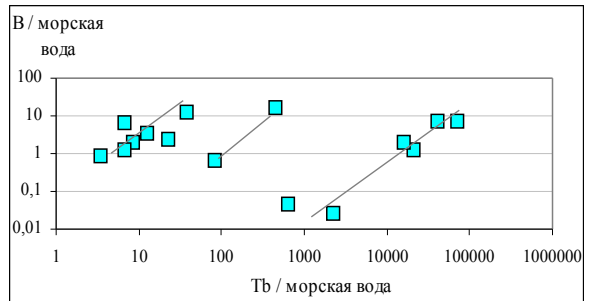
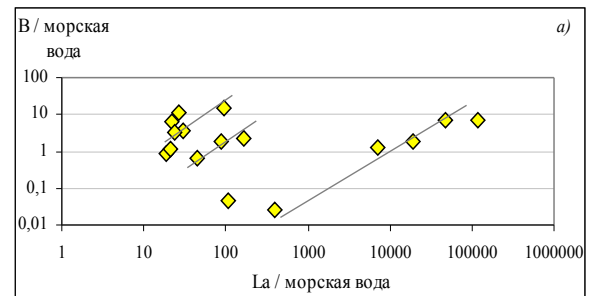


Рис. 7. Корреляции содержаний РЗЭ и Cl⁻ иона в гидротермах Камчатки: а) лёгкие РЗЭ (Ce); б) средние (Tb); в) тяжёлые (Yb).

поля содержаний РЗЭ на данном рисунке, хорошо распадаются на три участка, тренды которых субпараллельны и отражают условия кислотности —

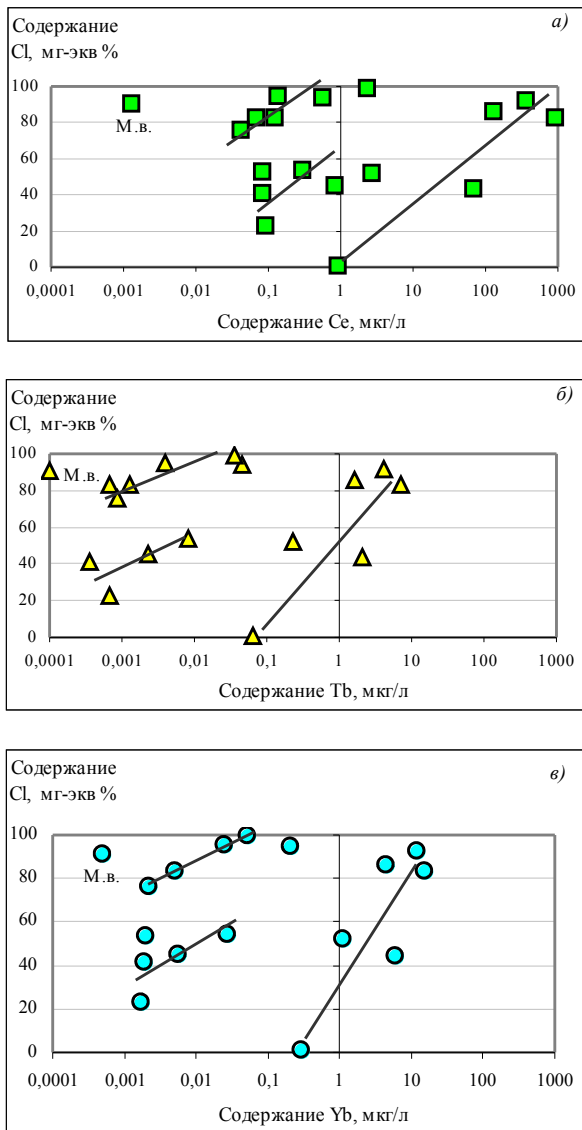


Рис. 8. Корреляции нормализованных к морской воде содержаний РЗЭ и *Cl* в гидротермах Камчатки: а) лёгкие РЗЭ (La); б) средние (Tb); в) тяжёлые (Yb).

щёлочности и гидрохимические особенности растворов.

Аналогичная картина наблюдается и для соотношений содержаний РЗЭ и *B* в растворах (рис. 8), особенно хорошо проявляющаяся в высокотемпературных *Cl* – *Na* гидротермах.

Заключение

Анализ содержаний РЗЭ для большинства исследованных нами гидротерм склоняет нас к выводу о том, что устойчивость РЗЭ является свидетельством, в первую очередь, особенностей и глубин формирования термальных вод. Последнее обстоятельство может иметь важное теоретическое значение для генетических реконструкций. Материалы, изложенные в данной работе, как раз и позволяют сделать предположение о наличии генетической связи вулканогенных гидротерм Камчатки, выносящих значительную массу РЗЭ, с магматическими очагами среднего и кислого состава.

Состав лантаноидов может нести информацию об изменении окислительно-восстановительных условий среды.

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

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 11–05–00 572а.

Список литературы

1. Бортникова С. Б., Гавриленко Г. М., Бессонова Е. П. и др. Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 26–43.
2. Гриб Е. Н., Леонов В. Л., Перепёлов А. Б. Геохимия вулканических пород Карымского вулканического центра // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 3–25.
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. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
5. Ероцев-Шак В. А., Золотарёв В. П., Карпов Г. А. и др. Литология и полезные ископаемые. 1998. № 2. С. 195–206.
6. Чудаев О. В., Чудаева В. А., Карпов Г. А. и др. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток. Дальнаука. 2000. 160 с.

Таблица 1. Содержание РЗЭ (мкг/л) в различных гидрохимических типах термальных вод Камчатки

№ п/п	Название гидротермальной системы	Гидрохимический тип вод	Место отбора	Номер пробы	Вид водопро- явления	T° C	pH	La	Ce	Pr	Nd	Sm
1	Узонская	I. Cl/Na	ист. Центральный	КВ-59	ист.	97,5	7,50	0,078	0,137	0,014	0,072	0,019
2			ист. Антимонит	КВ-59А	ист.	96,0	7,50	0,272	0,552	0,071	0,373	0,142
3	Долина Гейзеров	II. Cl-SO ₄ /Na	гейзер Жемчужный	4592	гейзер	95,0	8,49	0,063	0,068	0,008	0,033	0,006
4	кальд. Академии Наук		гейзер Новый	4602	гейзер	98,0	9,44	0,250	0,042	0,004	0,020	0,006
5	Малкинская	III.	ист. Малкинские	КМЧ-01/05	скв. 9	55,0	9,80	0,054	0,084	0,009	0,034	0,005
6	Северо-Мутновская	Cl-SO ₄ -HCO ₃ /Na-Ca	С.-Мутновская ГеоТЭС	КВ-63с	скв. 055	178,5	8,98	0,087	0,081	0,008	0,028	0,004
7	Апачинская		ист. Апачинские	КВ-38	ист.	66,00	9,30	0,470	0,818	0,068	0,126	0,009
8	кальд. Академии Наук		ист. Пийповские	4701	ист.	71,2	7,76	0,128	0,290	0,046	0,224	0,067
9	Саванская	IV. Cl-HCO ₃ -SO ₄ /Na-Ca	ист. Саванские	КМЧ-42/05	ист.	73,00	8,30	0,068	0,119	0,012	0,051	0,009
10	В.-Паратунская	V. SO ₄ -Cl-HCO ₃ /Na-Ca	В.-Паратунка	КМЧ-31/05	скв. 1/1	49,00	8,92	0,060	0,092	0,009	0,034	0,006
11	Сев.-Мутновская		ист. Дачные	КВ-64	котел	91,10	3,06	0,307	0,891	0,145	0,782	0,262
12	Узонская	VI. SO ₄ -Cl/ Al-Fe-Ca-Mg-Na	руч. Банный оз. Троицкого	КВ-51	ручей	63,0	5,00	1,131	2,603	0,341	1,910	0,797
13	Мало-Семячинская			КВ-69	МСГ-03/1	35,0	1,42	20,690	67,694	10,633	53,919	14,800
14			кратер вулкана Мутновский	СДП-3	водно-грязевые	87,0	-0,31	140,000	350,000	55,000	200,000	36,000
15	Мутновская*			СДП-4	грязевые	83,0	0,18	55,000	130,000	23,000	92,000	17,000
16				СДП-5	котлы	84,0	-0,03	340,000	920,000	140,000	540,000	90,000
17	ВТП**	Cl-SO ₄ /Na-Ca-Fe	Тихий океан, 130с.ш.	М-1984	подв. флюид	317,0	3,83	1,1680	2,2560	0,3110	1,2450	0,2380
18	Морская вода**	Cl-SO ₄ /Na-Mg	Тихий океан	В-1985а	океан	20,0	8,2	0,0029	0,0013	0,0006	0,0019	0,0004

Примечание: ВТП – Восточно-Тихоокеанское поднятие; * – данные по [1]; ** – данные по [4]; ПО – предел обнаружения химического элемента; «-» – отсутствие данных.

Таблица 1. Продолжение

№ п/п Е _т	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	-	0,030	0,004	0,028	0,008	0,025	0,004	0,025
2	0,034	0,252	0,045	0,327	0,071	0,222	0,032	0,211
3	0,000	0,005	0,001	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
4	ПО	0,005	0,001	0,003	ПО	ПО	ПО	ПО
5	ПО	0,005	0,000	0,004	ПО	0,002	ПО	0,002
6	0,001	0,004	ПО	0,003	ПО	0,001	ПО	0,002
7	0,003	0,014	0,002	0,012	0,002	0,006	0,001	0,006
8	0,012	0,064	0,008	0,051	0,010	0,030	0,004	0,027
9	0,002	0,010	0,001	0,007	0,001	0,005	ПО	0,005
10	ПО	0,004	0,001	0,003	ПО	0,002	ПО	0,002
11	0,085	0,362	0,066	0,450	0,099	0,295	0,045	0,302
12	0,286	1,292	0,227	1,644	0,362	1,128	0,163	1,117
13	3,987	14,365	2,132	12,838	2,473	7,043	0,946	6,288
14	8,800	28,000	4,100	23,000	4,300	12,000	1,900	12,000
15	3,600	12,000	1,600	8,400	1,600	4,300	0,700	4,600
16	21,000	58,000	7,200	35,000	6,000	16,000	2,500	16,000
17	0,6520	0,2770	0,0350	0,1870	0,0310	0,0720	0,0100	0,0530
18	0,0001	0,0006	0,0001	0,0007	0,0002	0,0006	0,0001	0,0005

Примечание: ПО — предел обнаружения химического элемента; «-» — отсутствие данных.