



УДК 553.078.2 + 537.533.35

С. Н. Рычагов<sup>1</sup>, Р. Г. Давлетбаев<sup>1</sup>, О. В. Ковина<sup>1</sup>,  
А. В. Сергеева<sup>2</sup>, В. Н. Соколов<sup>3</sup>, М. С. Чернов<sup>3</sup>,  
Ю. В. Щегольков<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
Петропавловск-Камчатский, 683 006;  
e-mail: rychn@kscnet.ru*

<sup>2</sup> *Воронежская государственная технологическая академия  
Воронеж, 394 036; e-mail: valraf2009@yandex.ru*

<sup>3</sup> *Геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова  
Москва, 119 991; e-mail: sokolov@geol.msu.ru*

<sup>4</sup> *ФГУП ЦНИГРИ  
Москва, 117 545; e-mail: schegolkov@inbox.ru*

## Миграция катионов в гидротермальных глинах: к вопросу о критериях металлоносности газо-гидротермальных флюидов

Большую роль в составе гидротермальных глин, залегающих на термальных полях, играют катионы ряда металлов (Fe, Al, Ti, Na, Mg, Ca, K, Mn, Ba), а также Si, C, N, S и летучие (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). Источником элементов служат как вмещающие породы, гидротермально-метасоматические новообразования, солевые отложения и др. осадки, так и глубинный флюид. В структуре геотермальных аномалий формируется единая система «гидротермально-метасоматическая порода — газо-водный флюид — минерал», каждый элемент которой участвует в транспорте, накоплении и перераспределении металлов. Такой подход к изучению геохимии современных геотермальных систем может служить основой для разработки критериев металлоносности метасоматитов, газо-гидротермальных флюидов и минеральных новообразований.

### Введение

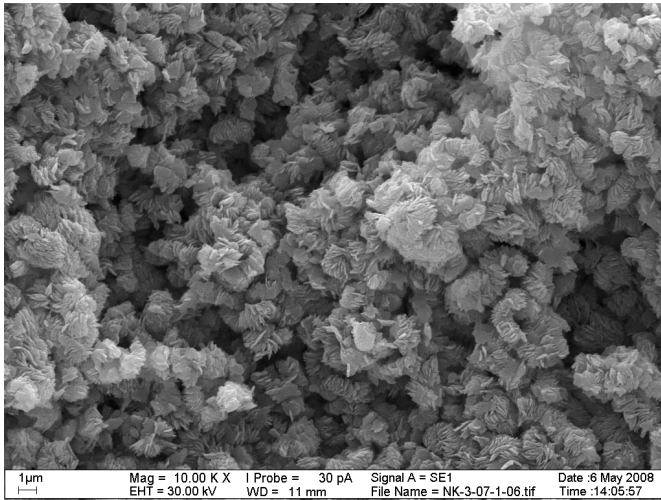
Металлоносности современных гидротермальных растворов, вулканических и геотермальных газов, гидротермально изменённых пород посвящены многие исследования. С. И. Набоко, по-видимому, впервые обосновала положение о необходимости одновременного изучения металлоносности современных гидротермальных растворов и образующихся под их влиянием осадков и метасоматитов для решения этой, одной из наиболее сложных, проблем в минерало-рудообразовании вулканических областей [5]. Тем не менее, до настоящего времени преобладает оценка металлоносности природных вод и гидротермально-метасоматических пород по принципу: много — металлоносные, мало — «пустые». С целью получения критериев оценки металлоносности системы «гидротермально-метасоматическая порода — газо-водный флюид — новообразованный минерал» авторы доклада, развивая представления Д. С. Коржинского, С. И. Набоко и др. исследователей, используя новые фактические данные и современные экспериментальные и аналитические возможности, рассматривают миграцию ионов в такой высокодинамичной среде, как гидротермальные глины геотермальных месторождений.

### Результаты исследований

Исследования проводятся на примере Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (руд-

ного) района. Непосредственными объектами изучения служат Паужетское и Нижне-Кошелевское геотермальные месторождения, их естественные термопроявления. Подробная характеристика геологического строения этих структур дана в [2, 7, 11]. На поверхности Паужетского и Нижне-Кошелевского месторождений формируются кислые и слабо кислые сульфатные смешанного катионного состава (Ca-Na-Mg-K) и гидрокарбонатно-сульфатные аммониевые воды, минерализация их редко превышает 1 г/л. Отмечается щёлочно-металльная и щёлочно-земельная специализация вод [6], для них характерно наличие кремниевой кислоты в растворённой и коллоидной формах. На термальных полях формируется чехол гидротермальных глин. Установлено, что он служит водупором и теплоизолятором, а также сложным и высокодинамичным геохимическим барьером [8]. Остановимся на особенностях микро- и наностроения этих специфических образований в связи с процессами катионного замещения в минералах гидротермальных глин.

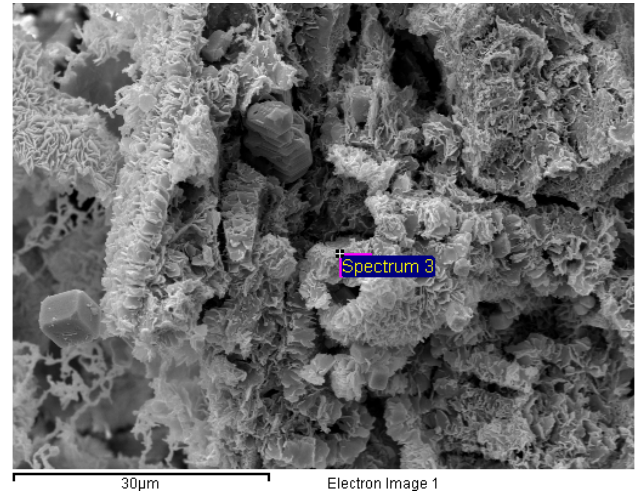
По данным количественного минералогического анализа в разрезах толщи гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии преобладают минералы группы смектита. В верхних горизонтах отмечается присутствие смешанослойных образований типа каолинит-смектит, для них характерны доменоподобные наноструктуры, сложенные ассо-



**Рис. 1.** Доменоподобная наноструктура гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской геотермальной аномалии.

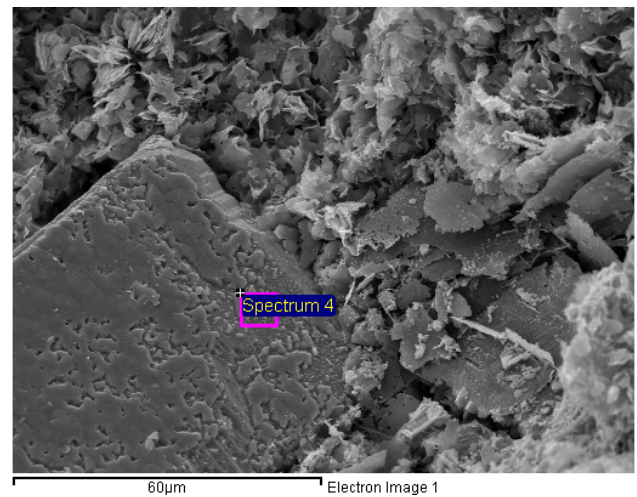
циациями аксиально ориентированных наночастиц смешанослойных минералов типа каолинит-сметтит (рис. 1). Микро- и наноструктуры гидротермальных глин Паужетского месторождения носят унаследованный характер и относятся к глобулярно-пластинчатому типу (рис. 2). В результате переработки обломков вулканического стекла образуются глобулы диаметром  $\leq 8-10$  мкм, сложенные пластинчатыми наночастицами смектитового состава с высоким содержанием железа. «Синие глины», образующиеся на геохимических (термодинамических) барьерах, имеют особое строение: кристаллы пирита размером 0,5–1,0 мкм в ассоциации с глинистыми минералами и кремнезёмом образуют каркас структуры этих глин [9]. Изучение отдельных фрагментов глин на энергодисперсионном спектрометре показало значительное разнообразие катионов в их составе: Fe, Al, Mg, Ti, Mn, Ca, K, Na, Ba, Ni; присутствуют P, а также F, Cl, др. летучие (см. рис. 2). Такой состав наблюдается на участках глин, сложенных «изоморфными минеральными смесями», состоящими из кристаллических, аморфных и переходных фаз. Аморфные и переходные фазы наиболее характерны для Нижне-Кошелёвской термоаномалии, где в настоящее время происходит активное формирование гидротермальных глин под влиянием восходящих высокотемпературных парогидротерм. Минеральный состав гидротермальных глин «зрелого типа», формирующихся в условиях Паужетского геотермального месторождения, более выдержан по разрезам и представлен, в основном, кристаллическими минеральными фазами. Здесь происходит замещение катионов в минералах семейства монтмориллонит-каолинит и образование кристаллических и, вероятно, переходных минеральных фаз в пределах группы слоистых силикатов [4].

Новые минеральные фазы формируются не только в основной матрице глин, но и на поверхности кристаллов пирита (рис. 3). По данным рентгеновской



	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO
Вес. %	1	4	25	59	1	1	1	8

**Рис. 2.** Глобулярно-пластинчатая микроструктура и химический состав участка поверхности в гидротермальных глинах Верхне-Паужетского термального поля.



	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	FeO	NiO
Вес. %	1	4	3	47	1	3	38	3

**Рис. 3.** Характерные микроструктуры и химический состав поверхности зёрен пирита, образующегося в гидротермальных глинах Верхне-Паужетского термального поля.

фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) особенностью зёрен пирита является наличие в их поверхностных слоях высоких концентраций N, Ti и Si (табл. 1). Данные РФЭС свидетельствуют о том, что Ti и N химически не связаны между собой, а представляют различные соединения на поверхности зёрен пирита. Ti находится в форме диоксида (TiO<sub>2</sub>), N — в восстановленной форме (N–H и C–N связи), Si

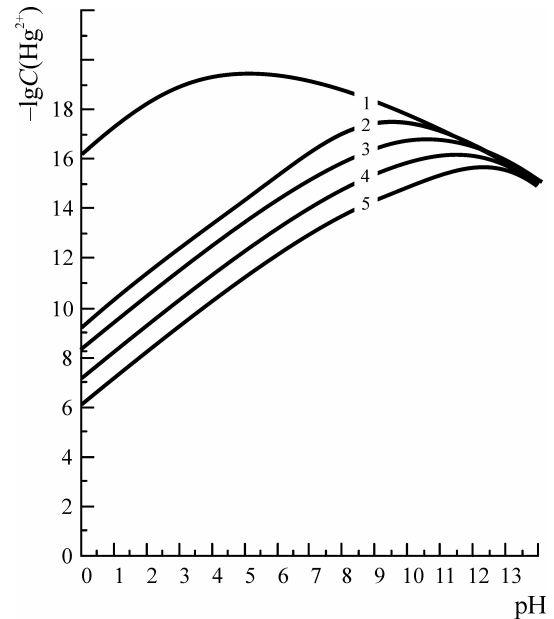
**Таблица 1.** Состав поверхности монофракций пирита по данным РФЭС.

№ пробы	Атомные концентрации, %					
	Fe	S	Ti	N	O	Si
НК 8/07-2	2,3	3,6	0,7	2,6	86,2	4,6
НК 8/07-3	2,9	3,4	2,8	4	83,4	3,5
НК 8/07-5	1,8	5,6	1,1	5,9	81	4,6
НК 8/07-8	2,1	2,2	2,9	5,1	79,7	8
НК 6/07-7	1,4	2,5	1,4	4,4	84,6	5,7

Примечание. При расчетах атомных концентраций углерод не учитывался, как элемент, всегда присутствующий в составе примесей, адсорбированных из атмосферы на поверхности образцов. В дополнении к этому, влияние углерода в наших исследованиях могло усиливаться тем, что кристаллы пирита не полностью закрывали монтажную ленту подложки, содержание углерода в которой достигает 90 ат. %.

может находиться в силикатной форме, либо в виде аморфного кремнезёма. В целом, установлено, что на поверхности зёрен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской термоаномалии, образуется минеральная плёнка толщиной от нескольких нм или меньше до сотен нм, имеющая слоистую структуру и разный химический состав: верхний слой представлен титансодержащей оксидно-силикатной фазой, нижний — тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом [10]. Образование плёнки, вероятно, отражает влияние глубинных флюидов на зону гипергенеза геотермального месторождения.

Минералы, образованные переходными металлами (в т.ч. Fe, Ti, Au, Ag, Hg и др.), обычно слабо растворимы. Присутствие лигандов может существенно повысить растворимость минералов за счёт перехода металла в раствор в виде комплексных соединений. Расчёты изменения растворимости некоторых сульфидов в присутствии тиосульфат- и цианид-ионов показали, что даже очень малые концентрации ионов (лигандов) меняют суммарное содержание металла в растворе на порядки. Так, Hg образует прочные цианидные ( $[\text{Hg}(\text{CN})_n]^{2-n}$ ), тиосульфатные ( $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{2-2n}$ ) и полисульфидные ( $[\text{HgS}_n]^{2-2n}$ ) комплексы [1]. Если в растворе, контактирующем с HgS, есть соответствующие анионы, то равновесие  $\text{HgS} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$  смещается в сторону растворения за счёт связывания ртути в комплексы:  $\text{Hg}^{2+} + n\text{L}^{z-} \rightleftharpoons [\text{HgL}_n]^{2-nz}$ . Разрушение комплексов (например, на геохимических барьерах) приводит к выделению сульфида из раствора. В присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  и  $\text{CN}^-$  концентрация ртути в растворе увеличивается на 7 — 11 порядков, наблюдается зависимость растворимости от pH (рис. 4). В отсутствие тиосульфата и цианида растворимость HgS повышена в сильноокислой (за счёт протонирования сульфид-иона) и сильнощелочной (за счёт образования растворимых гидроксокомплексов ртути) средах. Меньшая растворимость наблюдается при pH

**Рис. 4.** Суммарная концентрация ртути в растворе при разной концентрации тиосульфата ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ): 1 — 0, 2 —  $10^{-8}$ , 3 —  $10^{-7}$ , 4 —  $10^{-6}$ , 5 —  $10^{-5}$  моль/л.

от 3 до 8. Поэтому повышение pH сильноокислого раствора, контактирующего с HgS, приводит к пересыщению раствора относительно HgS. Вероятно, так происходит транспорт и образование сульфидов ртути в гидротермальных глинах и донных осадках на термальных полях.

#### Обсуждение результатов

В гидротермальных глинах на геотермальных полях происходят процессы активного формирования химического и минерального составов. На начальных стадиях раскristаллизации силикатных, сульфидных, карбонатных и др. гелей образуются изоморфные минеральные смеси (аморфные, кристаллические и переходные фазы), характеризующиеся длинным рядом катионов: Fe, Al, Mg, Ti, Mn, Ca, K, Na, Ba, Ni и др. Также присутствуют галогенид-ионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). В микро- и наноструктурах гидротермальных глин идёт активное катионное замещение и образование новых минеральных фаз. Формирование минеральных микро- и наноструктур в гидротермальных глинах происходит под влиянием восстановленных (над сквозькорковыми разломами) и кислых или ультракислых (над остывающими магматическими телами) газо-гидротермальных флюидов. Наличие в составе флюидов лигандов (галогенид-, тиосульфат-, цианид-, сульфид- и полисульфид-ионов), даже в бесконечно малых концентрациях, приводит к образованию соответствующих комплексных соединений и химическому транспорту металлов: растворению их комплексных соединений и насыщению растворов в одних физико-химических условиях и разрушению соединений и переходу комплексных соединений металлов в сульфиды, оксиды, гидроксиды, силикаты и карбо-

наты — в других. Таким образом, критерием оценки металлоносности газо-гидротермальных флюидов областей современного вулканизма является, прежде всего, наличие системы «гидротермально-метасоматические породы — флюид — минеральные соединения». Исследование взаимосвязи и взаимозависимости каждого элемента этой системы служит основой для разработки конкретных критериев оценки металлоносности паро-газовых и водных флюидов. Одним из таких критериев, на наш взгляд, является наличие условий для химического транспорта металлов в газовой, водной и минеральной средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-05-00503а, 10-05-00009а).

### Список литературы

1. Аналитическая химия ртути / Гладышев В. П., Левитская С. А., Филиппова Л. М. М.: Наука, 1974. 228 с.
2. Белоусов В. И. Геология геотермальных полей. М.: Наука, 1978. 176 с.
3. Бусев А. И., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука. 1975. 272 с.
4. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.
5. Набоко С. И. Металлоносность современных гидротерм в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1980. 198 с.
6. Памтура В. Д. Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1985. 153 с.
7. Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965. 208 с.
8. Рычагов С. Н., Давлетбаев Р. Г., Ковина О. В. Гидротермальные глины и пирит геотермальных полей: значение в геохимии современных эндогенных процессов (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2009. №2. С. 39–55.
9. Рычагов С. Н., Соколов В. Н., Чернов М. С. Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // ДАН. 2010. Том. 435. С. 806–809.
10. Рычагов С. Н., Щегольков Ю. В. Минеральные новообразования на поверхности зёрен пирита Нижне-Кошелёвской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Руды и металлы. 2011. №2. С. 52–57.
11. Структура гидротермальной системы. М.: Наука, 1993. 298 с.