

УДК 551.251:550.422

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ (La, Ce) В АРГИЛЛИЗИТАХ ВЕРХНЕЙ ЗОНЫ
СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ
УЗОН-ГЕЙЗЕРНОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ (КАМЧАТКА)

Г.А. Карпов¹, А.Г. Николаева¹, О.Ф. Карданова¹, О.И. Сийдра²

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

² *Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург*

Аргиллизиты являются характерной фацией низкотемпературных метасоматитов на термальных полях Узон-Гейзерной гидротермальной системы. На базе многолетних комплексных исследований рассмотрено распределение двух легких редкоземельных элементов – La и Ce в глинистых образованиях верхней зоны аргиллизации на термальных полях кальдеры Узон и северного фланга кальдеры Долины Гейзеров (южное подножье вулкана Кихпинич). Обнаружены аргиллизиты с повышенными содержаниями La и Ce. Выявлены критерии связи повышенных содержаний La и Ce с содержанием окислов Na, K, Ca и Al.

Введение

В последнее время резко повысился интерес к геохимии редкоземельных элементов (РЗЭ) в современном гидротермальном процессе [2, 10, 12]. Но до сих пор совершенно не исследована геохимия РЗЭ самых распространенных пород на современных термальных полях – низкотемпературных аргиллизитов.

Фации аргиллизитов в виде гидротермальных глин разного цвета и состава широко развиты на всех термальных полях Узон-Гейзерной гидротермальной системы, локализованной в Узон-Гейзерной вулcano-тектонической структуре [9]. Они фиксируют участки гидротермальной проработки пород в зонах интенсивной трещиноватости и генетически связаны с выходами газо-гидротерм, проявляющимися в виде термальных источников, грязевых котлов и грязевых вулканчиков, участков пропаривания. В зависимости от физико-химических параметров газо-гидротерм и состава исходных пород формируются аргиллизиты различного цвета и минерально-вещественного состава [5-7].

Целью наших исследований является, во-первых, выявление типов аргиллизитов, имеющих повышенные содержания РЗЭ и, во-вторых, – установление характерных особенностей распределения в глинах различных термальных полей двух основных лантаноидов – La и Ce.

Объекты исследований

В районе Узон-Гейзерной гидротермальной системы нами до глубины 0.3 м было опробовано 5 участков развития аргиллизитов на термальных полях в кальдере Узон и 7 участков термальных полей у южного подножья вулкана Кихпинич, а также участки в верховьях реки Гейзерной и непосредственно вблизи гейзеров в Долине Гейзеров.

Основное внимание при опробовании обращалось на физико-химические условия на участках аргиллизации (ТоС, рН источников), макрохарактеристику глин (цвет, консистенция), морфологию глинистых образований (грязевые котлы и вулканчики, проявления фумарол) и на состав исходных вулканитов, сохранившихся по периферии участков аргиллизации. Петрохимическую характеристику последних, а также изверженных пород из других вулканов Восточной Камчатки, помимо наших данных, мы заимствовали из опубликованных работ [1-5, 7, 8, 11].

Основные результаты исследований

1. Особенности влияния содержаний щелочей (Na и K) и кремнезема (SiO₂) в изверженных породах на состав образующихся по ним аргиллизитов.

В Узон-Гейзерной вулcano-тектонической структуре развиты изверженные породы всех основных разновидностей вулканитов Восточной Камчатки – от базальтов до риолитов. Их петрохимия и распределение содержаний легких РЗЭ (La и Ce), в общем, близки к таковым в изверженных породах региона (табл.1).

На классификационной диаграмме SiO₂ / (Na₂O + K₂O) фигуративные точки состава неизменных изверженных пород района исследований, в целом, легли на единую линию I, тренд которой направлен от основных пород к кислым, в соответствии с повышением в них содержания кремния и щелочей (рис.1).

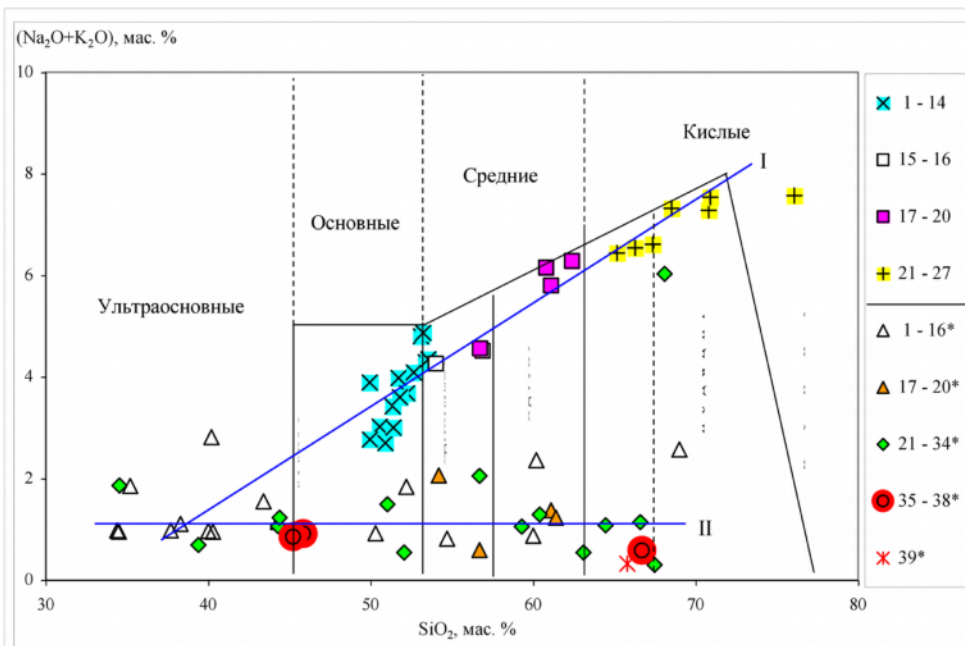


Рис. 1. Диаграмма SiO₂ – (Na₂O + K₂O) для пород и глин гидротермальных систем Восточной Камчатки по нашим данным и (Вольнец и др., 1990; Ерощев-Шак и др., 1998; Арискин, Бармина, 2000; Гриб и др., 2003, 2009; Иванов, 2008). Цифры в условных обозначениях без звездочки соответствуют порядковым номерам из таблицы 1, а со звездочкой – из таблицы 2.

В тоже время, составы аргиллизитов, представленных, в основном, каолинитовыми глинами, четко легли на горизонтальную линию II независимо от содержания в них Na и K. Это

интерпретируется нами как доказательство независимости конечного результата перерождения пород в аргиллизиты от исходного состава вулканитов в условиях низкотемпературного гидротермального процесса.

Кроме того, отмечено, что каолиновые глины, образовавшиеся по кислым и средним разностям пород – риолитам, дацитам и андезитам содержат гораздо меньше щелочей, чем свежие вулканиты, т.е. аргиллизация происходит с выносом щелочей.

Причем, в кислых породах этот процесс проявляется наиболее заметно.

2. Особенности распределения содержаний La и Ce в изверженных породах и аргиллизитах.

Тенденция зависимости содержаний La и Ce от содержания в породах щелочей подтвердилась особенно наглядно на диаграмме $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) / (\text{La}+\text{Ce})$ (рис.2).

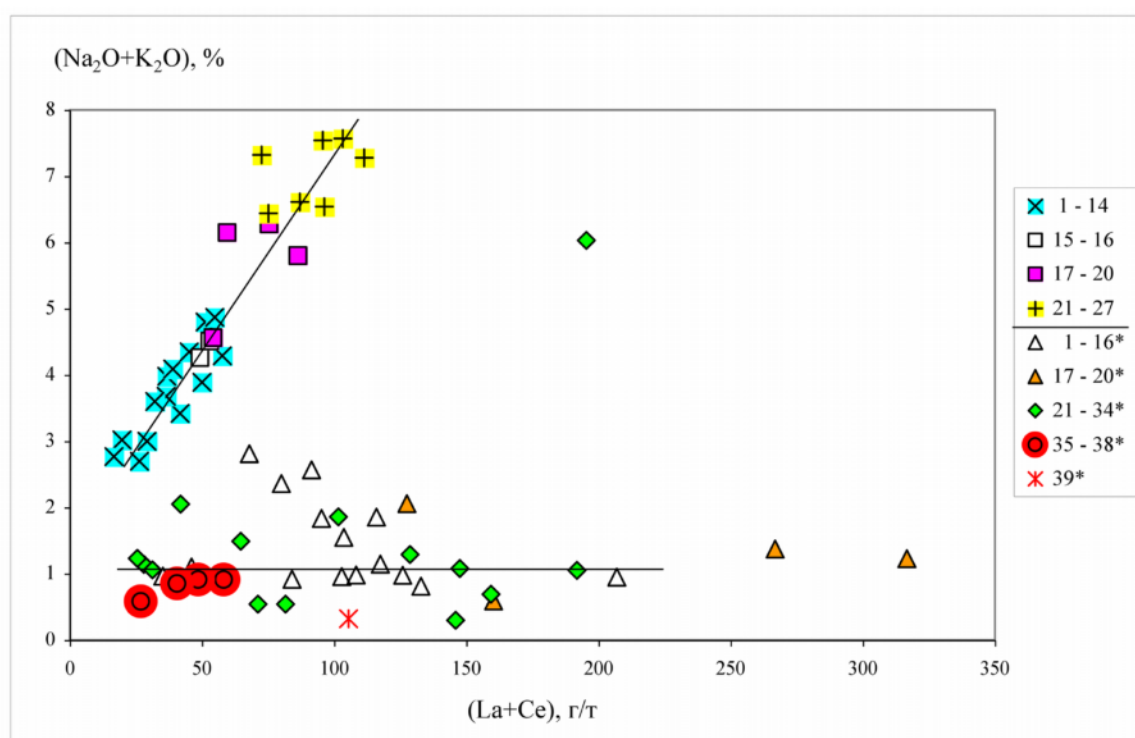


Рис. 2. График отношений содержаний $(\text{La}+\text{Ce}) / (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ в изверженных породах и аргиллизитах Узон-Гейзерной гидротермальной системы. Цифры в условных обозначениях соответствуют тем же условиям, что и к рис. 1.

Отражая повышенное содержание щелочей в кислых вулканитах, в последних и содержания суммы $(\text{La}+\text{Ce})$ выше, чем в более основных разностях пород.

Соответственно и каолиновые глины, образовавшиеся по кислым разностям вулканитов, оказались в 1.5-3 раза более обогащенными La и Ce, чем исходные породы (табл. 2).

Таблица 1. Содержание макро- и микроэлементов в характерных породах Восточной Камчатки

№ п/п	Номер пробы	Место отбора	Название породы	Макроэлементы:							Микроэлементы:			Источники данных
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O	La	Ce	La+Ce		
				%							г/г			
1	44	Западное поле (Узон)	Базальт	49,94	17,72	9,60	3,00	0,89	3,89	25,16	24,75	49,91	Ерошев-Шак и др., 1998	
2	11-91	Вулкан Кихшинч	Базальт толентовый	50,56	19,80	9,42	2,48	0,54	3,02	9,61	10,07	19,69	Гриб и др., 2003	
3	1-00Л	КВЦ (фундамент)	Базальт	53,39	14,60	7,10	3,05	1,24	4,29	41,90	15,77	57,67	Гриб и др., 2009	
4	1В/90	Восточная Камчатка	Базальт толентовый	49,96	18,83	10,84	2,37	0,40	2,77	8,39	8,29	16,68	Поголитов,	
5	2В/90	Восточная Камчатка	Известково-щелочной базальт	51,72	17,62	9,48	3,07	0,91	3,98	19,35	17,33	36,68	Вольнец, 1981	
6	К27-96	Кальдера Академии Наук (КВЦ)	Тэфра базальтов (1996 г.)	51,36	19,43	9,94	2,58	0,84	3,42	21,39	20,26	41,65	Гриб и др., 2009	
Прорывы в районе вулкана Ключевской:														
7	КЛ-3	Булочка	Базальты	50,90	13,70	9,90	2,20	0,50	2,70	14,19	12,13	26,32	Арискин, Барыгина, 2000	
8	КЛ-5	Булочка	Базальты	51,40	13,50	9,60	2,40	0,60	3,00	15,16	13,99	29,15		
9	КЛ-28	Малева	высокомagneзильные	52,65	14,44	9,29	3,37	0,72	4,09	21,61	17,33	38,94		
10	КЛ-45	Туйла	Базальты пинноземистые	52,24	14,41	9,57	2,83	0,85	3,68	20,00	16,46	36,46		
11	КЛ-15	Цирк	Базальты пинноземистые	51,80	15,80	9,30	3,00	0,60	3,60	17,74	14,36	32,10		
12	КЛ-6	Белякиня	Базальты	53,55	16,93	8,17	3,45	0,90	4,35	24,84	20,30	45,14		
13	КЛ-15	Пийпа	Базальты	53,10	17,70	7,80	3,60	1,20	4,80	29,03	22,15	51,19		
14	КЛ-31	Былинкиной	высокоглиноземистые	53,23	17,96	7,77	3,72	1,15	4,87	31,61	23,14	54,76		
15	20-99Л	Вулкан Однобокий (КВЦ)	Андезитобазальт	54,02	16,42	8,46	3,38	0,88	4,26	25,42	23,82	49,24		Гриб и др., 2009
16	К7а-05	Кальдера Карымская (КВЦ)	Плак андезитобазальтов (ювен.)	56,89	16,70	7,30	3,45	1,06	4,51	28,39	24,59	52,98		наши данные
17	К-1/03	Озеро Дальнее (Узон)	Андезиты	56,74	14,84	7,00	3,31	1,25	4,56	27,48	26,72	54,20	Гриб и др., 2003	
18	446-75	Река Гейзерная, экструзия (ДГ)		61,10	15,61	5,64	3,91	1,89	5,8	44,032	42,290	86,322	Иванов, 2008	
19	1-4497	Карымский вулкан (КВЦ)		62,40	15,70	4,99	4,58	1,70	6,28	38,71	36,63	75,34		
20	1-4499			60,80	16,80	4,91	4,55	1,60	6,15	33,55	25,99	59,54		
21	5	Сопка Белая, экструзия (Узон)		65,17	15,72	5,15	4,48	1,96	6,44	35,48	39,60	75,09	Ерошев-Шак и др., 1998	
22	515-78	Река Гейзерная, экструзия (ДГ)	Дацилы	66,28	14,93	3,72	4,32	2,22	6,54	49,42	46,86	96,28	Гриб и др., 2003	
23	К7-04	Кальдера Карымская (КВЦ)		67,36	13,90	3,10	4,28	2,33	6,61	46,68	40,32	87,00	Гриб и др., 2009	
24	OK-05	Озеро Карымское, экструзия (КВЦ)		68,52	15,70	3,10	5,21	2,11	7,32	37,68	34,83	72,50		
25	312-74	Река Гейзерная, экструзия (ДГ)	Риодациты	70,80	14,40	2,81	4,78	2,50	7,28	57,74	53,56	111,31	Гриб и др., 2003	
26	К10-96	Кальдера Академии Наук (КВЦ)*		70,90	14,56	1,70	3,23	4,31	7,54	49,48	46,16	95,65	Гриб и др., 2009	
27	34-00Л	Вулкан Соболиный, экструзия (КВЦ)	Риолит	76,08	12,10	0,60	3,69	3,88	7,57	56,03	47,22	103,25		

Примечание. КВЦ - Карымский вулканический центр; ДГ - Долина Гейзеров. * - пемзовая бомба (1996 г.)

Таблица 2. Содержание макро- и микроэлементов в глинах Узон-Гейзерной вулканогенно-тектонической структуре

№ п/п	Номер пробы	Место отбора образцов	Характеристика глины	Макроэлементы: %							Микроэлементы:		
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O	La	Ce	Ga+Se	
Кальдера Узон:				69,000	11,600	2,960	1,690	0,879	2,569	58,065	33,416	91,480	
1	7172/1	Шурф у скв. К-4	каолинит серого цвета	52,200	19,500	1,340	1,220	0,617	1,837	58,065	37,129	95,193	
2	7172/2		монтмориллонит	50,300	24,800	0,307	0,718	0,208	0,918	41,935	42,079	84,015	
3	7545		каолинит серого цвета	37,700	33,000	0,296	0,735	0,240	0,975	83,871	42,079	125,950	
4	7162/1	Грязевой влк. у скв. К-4	каолинит серого цвета	34,500	31,500	0,300	0,697	0,258	0,955	64,516	38,366	102,882	
5	7162/2		каолинит серого цвета	43,400	27,900	0,214	1,400	0,150	1,550	58,645	45,050	103,695	
6	7685		каолинит серого цвета	40,300	36,200	0,203	0,612	0,338	0,950	112,903	94,059	206,963	
7	7161	Грязевые котлы Узона:	каолинит серого цвета	44,300	30,100	0,271	0,765	0,379	1,144	58,065	59,406	117,470	
8	7164/1		Восьмерка	35,200	2,400	0,265	1,150	0,705	1,855	67,742	48,267	116,009	
9	7164/2		Овальный	34,400	25,300	0,165	0,637	0,342	0,979	61,290	47,030	108,320	
10	7165	У смотровой площадки	каолинит серого цвета	60,000	15,900	0,406	0,419	0,451	0,870	9,677	34,653	44,331	
11	7552		На III участке ВТП	38,300	29,700	0,090	1,030	0,073	1,103	26,065	19,926	45,990	
12	7687	Другие терм. поля Узона:	каолинит серого цвета	60,200	15,400	1,340	1,250	1,110	2,360	35,484	44,554	80,038	
13	7548		Западное поле	54,700	27,200	0,239	0,698	0,115	0,813	70,968	61,881	132,849	
14	7549		Перемычка оз. Восьмерка	40,000	10,700	0,250	0,776	0,187	0,963	12,903	22,277	35,180	
15	7554	Западное поле	каолинит серого цвета	40,200	24,000	2,970	2,630	0,182	2,812	35,839	32,054	67,893	
16	7656-а		Нефтяной шурф	56,700	20,100	0,156	0,452	0,137	0,589	94,842	65,842	160,325	
17	7667	Оранжевое поле	каолинит оранжевого цвета с Fe	61,100	25,600	0,095	1,270	0,103	1,373	149,871	116,955	266,826	
18	7668		каолинит оранжевого цвета с Fe	61,400	20,400	0,106	1,110	0,119	1,229	182,452	134,282	316,734	
19	7669		каолинит серого цвета	54,200	26,900	0,138	1,660	0,400	2,060	65,161	62,376	127,538	
20	7677	Вулканический массив Кихлиныч:											
21	К-2010	Конус Савица (Фум. поле)	красная глина	66,600	12,700	0,630	0,880	0,260	1,140	3,226	24,752	27,978	
22	884 а	Влк. Старый Кихлиныч:	GI (38); Op (35); Al (25)	44,300	37,000	0,180	1,020	0,040	1,060	6,452	24,752	31,204	
23	885		GI (38); Op (35); Al (25)	44,400	36,900	0,080	1,020	0,050	1,230	3,226	22,277	25,503	
24	914 б	Исток	KI (57); Op (29); Yr (6); Ox (6)	51,030	20,960	0,300	0,720	0,770	1,490	22,581	42,079	64,660	
25	1516 в		светло-серая глина	56,700	17,200	2,060	1,460	0,590	2,050	9,677	32,178	41,856	
26	609	Сопка Желтая:	розовато-желтая глина	60,400	24,200	0,150	0,930	0,360	1,290	74,194	54,455	128,649	
27	356 а		Фумар. поле на сев. склоне	34,540	7,890	0,300	0,270	1,590	1,860	48,387	53,218	101,605	
28	358	Грязевые котлы	каолинит белого цвета	64,460	18,620	0,100	0,120	0,960	1,080	12,903	34,653	147,557	
29	521б		у	67,480	21,060	0,610	0,200	0,100	0,300	58,065	87,871	145,936	
30	570	южного подножья	каолинит белого цвета	59,300	27,600	0,110	0,260	0,790	1,050	122,581	69,307	191,888	
31	751 б		подножья	52,060	31,500	0,080	0,200	0,340	0,540	41,935	39,604	81,539	
32	357б	Шурфы у южного подножья сопки (ЮКПП*)	KI (13); Op (32); Al (18); Py (18); S° (16)	39,400	15,000	0,300	0,090	0,600	0,690	51,613	107,673	159,286	
33	590 б(1)		Шурфы у южного подножья сопки (ЮКПП*)	68,100	16,900	0,090	0,730	5,300	6,030	132,258	63,119	195,377	
34	591 б	Верхне-Гейзерное термальное поле:											
35	82	Грязевые котлы	каолинит белого цвета	63,100	25,900	0,040	0,290	0,250	0,540	29,032	42,079	71,110	
36	82 б		Mnt (79); Op (2); Ox (18)	45,860	17,770	1,960	0,430	0,480	0,910	16,129	42,079	58,208	
37	86		вишневая глина	45,240	15,650	1,570	0,490	0,360	0,850	9,677	30,941	48,531	
38	68 А		красная глина	66,700	18,100	0,240	0,260	0,320	0,580	14,516	12,376	26,892	
39	380	Долина Гейзеров:											
Грязевые котлы				65,800	17,800	0,100	0,280	0,040	0,320	80,645	24,752	105,398	
Грязевый котел				65,800	17,800	0,100	0,280	0,040	0,320	80,645	24,752	105,398	

Примечание: ЮКПП* - Южно-Кихлинычское термальное поле.

Отмечена четкая зависимость содержания РЗЭ от содержания в породах Са: низкие содержания лантаноидов в высококальциевых базальтах и высокие их содержания в кислых вулканитах – дацитах и риолитах, наследующихся и в развитых по ним аргиллизитах (рис. 3).

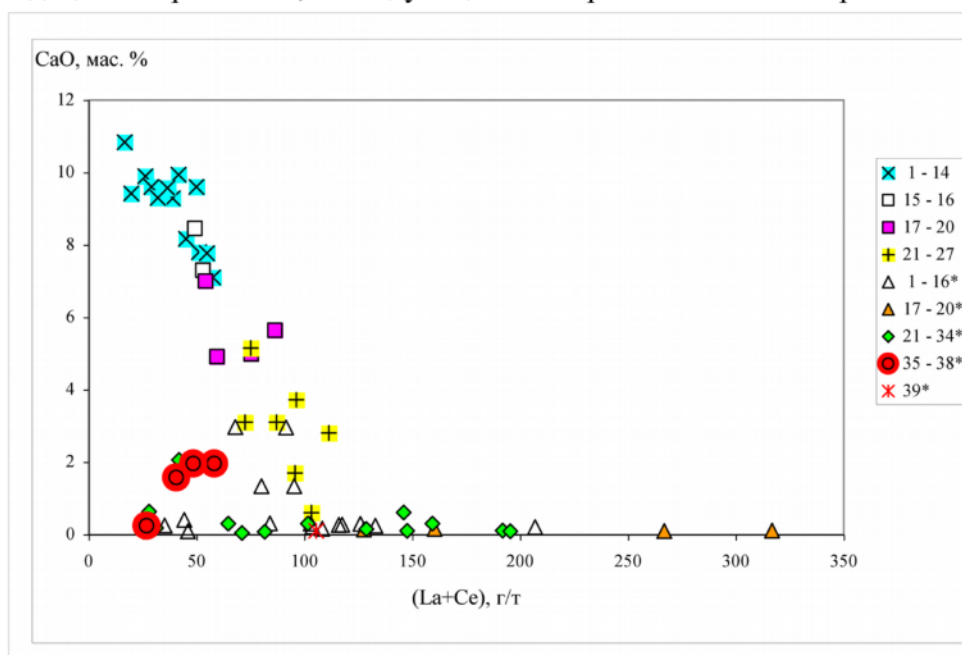


Рис. 3. График отношений содержаний (La+Ce) / СаО в изверженных породах и аргиллизитах Узон-Гейзерной гидротермальной системы. Цифры в условных обозначениях соответствуют тем же условиям, что и к рис. 1.

Содержание глиноземистой компоненты в исходных породах, напротив, не играет определяющей роли в накоплении РЗЭ в аргиллизитах.

Обсуждение результатов

Методический подход, используемый нами при анализе особенностей содержания La и Ce в свежих вулканитах и в глинах, позволил не только наглядно продемонстрировать картину поведения исследуемых элементов в процессе аргиллизации, но и выявил характерные особенности их распределения.

Во-первых, оказалось, что в глины перерождаются практически все вулканиты независимо от их состава. Но легче всего и полнее в каолинитовые глины перерождаются кислые вулканиты.

Во-вторых, каолинитовые глины практически всех исследованных термальных полей имеют повышенные содержания La и Ce. Распределение этих элементов зависит от основности исходных пород. Наибольшие их содержания наблюдаются в глинах, образовавшихся по исходным кислым разностям вулканитов – дацитам и риолитам. Причем, обнаружилась достаточно четкая корреляция содержаний La и Ce с содержанием в породах окислов Na, K и Са. В процессе аргиллизации эти соединения выщелачиваются из вулканитов. Можно пред-

положить, что при аргиллизации вулканитов разрушаются вкрапленники плагиоклазов и происходит изовалентное замещение ионов Са ионами La и Се, с накоплением последних.

По уровню концентраций La и Се заметно выделяются каолининовые глины Оранжевого поля в кальдере Узон и, существенно, каолининовые глины термального поля, расположенного у сопки Желтой в вулканическом массиве Кихпинич.

В этих глинах наблюдаются самые высокие содержания РЗЭ, в 2-3 раза превышающие их содержание в исходных породах. Повышенные содержания La и Се обнаружены и в аргиллизитах, содержащих сульфиды или гидроокислы железа.

Учитывая обнаруженные нами ранее [10] повышенные содержания La и Се в существенно кислых гидротермах, можно предположить, что накопление РЗЭ в глинах происходит и с участием кислых поровых растворов, формирующихся в процессе вторичных изменений пород под воздействием притока гидротерм. В таком случае переносчиками РЗЭ являются современные вулканогенные флюиды.

Основными факторами накопления La и Се в глинах являются:

1. Кислый состав исходных пород и степень выщелачивания из них в первую очередь Са, а также Na и К.
2. Параллельное с аргиллизацией происходит образование и накопление сульфидов или гидроокислов железа.
3. Привнос La и Се с гидротермами.

Заключение

В заключение можно констатировать, что низкотемпературный метаморфизм пород на современных термальных полях – аргиллизация, приводит к существенному обогащению каолининовых глин РЗЭ, образовавшихся по кислым разностям вулканитов. Принимая во внимание высокую степень обогащения лантаноидами и большие масштабы участков развития каолининовых аргиллизитов, последние могут иметь и практическое значение.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF Global – ДВО РАН 2013-2015 гг. (№ CRDF-14-006, RUG1-7086-ПК-13).

Список литературы

1. *Арискин А.А., Бармина Г.С.* Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука. МАИК НАУКА/Интерпериодика. 2000. 363 с.
2. *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.
3. *Гриб Е.Н., Перепелов 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., Перепелов А.Б.* Геохимия вулканических пород Карымского вулканического центра // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 3-25

5. *Ероцев-Шак В.А.* Гидротермальный субповерхностный литогенез Курило-Камчатского региона. М.Наука. 1992. 130 с.
6. *Ероцев-Шак В.А., Набоко С.И., Карпов Г.А. и др.* Формирование глинистых минералов при низкотемпературном гидротермальном процессе (на примере кальдеры Узон). М: Наука. 1977. С. 172-184.
7. *Ероцев-Шак В.А., Золотарев Б.П., Карпов Г.А. и др.* Вторичные изменения базальтов и дацитов в кальдере Узон (Камчатка) // Литол. и полез. ископ. 1998. № 2. С. 195-206.
8. *Иванов Б.В.* Андезиты Камчатки: справочник химических анализов вулканитов и основных породообразующих минералов. М.: Наука. 2008. 470 с.
9. *Карпов Г.А.* Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. М. Наука. 1988. 183 с.
10. *Карпов Г.А., Николаева А.Г., Алехин Ю.В.* Содержание и источники редкоземельных элементов в современных вулканогенных гидротермальных системах Камчатки // Петрология. 2013. Т. 21. № 2. С. 163-176.
11. *Пополитов Э.Н., Волынец О.Н.* Геохимические особенности четвертичного вулканизма Курило-Камчатской островной дуги и некоторые вопросы петрогенезиса. Новосибирск: Наука. 1981.
12. *Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А. и др.* // Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток. Дальнаука. 2000. 160 с.