

УДК 553.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ТРАВЕРТИНОВ ВИЛЮЧИНСКОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ РУДООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

^{1,2}*Яблокова Д.А., ¹Голушкова А.В.*

¹*Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга*

²*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН*

Научный руководитель к.г.-м.н. Округин В.М.

В работе приведены результаты исследований травертиновых куполов и террас Вилючинской гидротермальной рудообразующей системы, выполненных в 2012 году. Методы исследований: минералогический, рентгенофлуоресцентный, гидрохимический, индукционно связанная плазма, аналитическая сканирующая электронная микроскопия. Результаты исследований: травертины - сложные полиминеральные агрегаты, сложенные ромбоэдрами кальцита, иглами и сферолитами арагонита, «оплывшими» корочками кремнезема. Агрегаты с элементами слоистого строения представляют собой «микрпереслаивание» карбонатных и кремнистых разностей. Отличительная особенность травертинов ВГРС - высокие концентрации мышьяка (до 2 525 ppm) и наличие золота.

Ключевые слова: травертины, Вилючинская рудообразующая система, Южная Камчатка, мышьяк.

ВВЕДЕНИЕ

Травертины или известковые туфы - карбонатные осадки, образующиеся в местах выхода подземных вод. Их морфология довольно разнообразна и зависит от характера разгрузки термальных вод, температуры и многих других факторов. Крупные травертиновые постройки имеют куполообразную форму (травертиновые купола) Механизм образования травертинов хорошо изучен [2]. При выходе вод на поверхность падает давление, происходит вскипание углекислого газа, который улетучивается из гидротермальных вод. В результате вода становится пересыщенной по кальциту и он начинает осаждаться из раствора [1, 5].

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВИЛЮЧИНСКОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ РУДООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ (ВГРС)

ВГРС располагается на восточном фланге Родникового рудного поля между вулканами Вилючинским, Мутновским и Горелым (рис. 1). Рудообразующая система расположена на стыке различных наложенных вулканогенных структур, сложенных породами от олигоценового до голоценового возраста [4, 8, 9].

Вилючинская гидротермально-магматическая рудообразующая система существует, по меньшей мере, более млн. лет. Ее деятельность носит пульсационный характер. В результате эволюционной деятельности этой системы произошло накопление значительных концентраций Au, Ag, Sb, As, Hg, которые получили название Родникового эпитеpмального золото-серебряного месторождения [4]. В настоящее время на дневной поверхности из хлоридно-карбонатно-натровых мышьяковистых вод с $T=54-78^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивное отложение карбонатов с образованием больших полей травертинов, которые отличаются высокими концентрациями мышьяка от 17 до 2 525 ppm.



Рис. 1. Местоположение Вилючинской гидротермальной системы.

ОБЪЕКТ, ЦЕЛИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

ВГРС - одна из немногих на Камчатке гидротермальных систем, деятельность которых приводит к формированию значительных объемов травертинов. Она, вместе с Налычевской, входит в число наиболее интересных и заслуживающих пристального внимания объектов для изучения особенностей вулканогенного минерало- и рудообразования.

И не случайно исследования ВГРС были предприняты еще в середине XX века. Они нашли свое отражение в работах лаборатории вулканогенного рудообразования начиная с 2004 г. [6, 7]. Одним из важных достоинств ВГРС служит ее относительная близость от краевого центра (около 70 км к югу), сравнительная доступность в течение круглого года, наличие базы САЭГЛК «Алней», коллектив которого всемерно содействует в проведении экспериментальных исследований.

В 2012 г. в рамках молодежной студенческой научной школы «Мутновская рудно-магматическая школа» были проведены контрольно-ревизионные работы на всех травертиновых куполах, террасах и гидрогеологических скважинах ВГРС. В работах приняли участие студенты 3-4 курсов, магистранты КамГУ им. Витуса Беринга, доктор геол.-мин. наук Чайковский И.И. (ГИ УрО РАН, г. Пермь), канд. геол.-мин. наук Митюшева Т.П. (ИГ Коми РАН, г. Сыктывкар) и руководитель школы - зав. лабораторией вулканогенного рудообразования ИВиС ДВО РАН Округин В.М. Особое внимание было уделено детальному минералого-геохимическому картированию с отбором проб как травертинов, так и термальных вод (рис. 2).

В данном сообщении приведены результаты изучения минерального и химического составов, микроструктуры травертинов, которые были получены с применением традиционных минералогических и современных физико-химических методов исследований (рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый - АЦ ИВиС ДВО РАН; индукционно связанная плазма -

АСИЦ ИПТМ РАН; аналитическая сканирующая электронная микроскопия - ГИ УрО РАН).



Рис. 2. Панорама ВГРС, показано положение точек детального минералого-геохимического картирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование травертинов методом рентгенофлуоресцентного анализа показало, что главную роль в их составе играют оксиды кальция, кремния, железа и марганца (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав гравитинов Вилючинской гидротермальной системы по данным рентгенофлуоресцентного анализа, масс. %

Х.э.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂	20,1	20,9	25,6	24,8	22,8	19,5	30,1	56,3	23,9	24,5	22,2	24,1	24,3	27,7	31,2	31,5	32,1	24,1	30,7
Fe ₂ O ₃	0,30	1,85	1,47	6,82	5,77	0,21	0,38	2,78	1,43	1,18	0,17	1,30	0,79	1,21	3,41	1,04	1,71	1,54	0
FeO	0,10	0,17	0,06	0,37	0,41	0,28	0,05	3,59	0,19	0,34	0,32	0,05	0,04	0,10	0,20	0,09	0,08	0,25	0,56
MnO	D	0,56	0,41	0,50	0,44	0,31	0,31	0,14	0,83	0,25	0,38	0,78	0,52	0,68	0,60	0,78	0,74	0,32	0,60
CaO	33,4	31,2	30,5	27,2	28,6	35,0	31,00	4,73	31,3	29,8	32,7	30,8	31,6	27,7	27,8	29,0	27,9	30,4	30,1
MgO	0,30	0,51	0,45	0,49	0,39	0,31	0,41	1,53	0,60	0,48	0,39	0,43	0,40	0,43	0,85	0,39	0,64	0,47	0,43
Na ₂ O	0,3	0,38	0,43	0,53	0,36	0,24	0,36	3,55	0,51	0,42	0,29	0,41	0,36	0,48	0,87	0,47	0,79	0,41	0,48
K ₂ O	0,10	0,11	0,10	0,10	0,09	0,07	0,08	1,57	0,10	0,14	0,07	0,09	0,08	0,10	0,32	0,08	0,20	0,12	0,07
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	D	0,01	0,17	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
S	1,40	2,07	1,14	1,07	1,15	1,20	0,59	0,07	1,22	1,28	1,00	1,16	1,01	0,98	0,67	0,66	0,67	1,44	0,80

Примечание. 1 - 1TR12-1, 2 - 2TR-12-1, 3 - 2TR-12-3, 4- 3 TR-12-1, 5 - 3TR-12-3а, 6 - 3TR-12-3б, 7 - 3TR-12-4, 8 - 4TR-12-1, 9 - 5TR-12-1, 10 - 5TR-12-10, 11 - 5TR-12-2, 12 - 5TR-12-3, 13 - 5TR-12-4, 14 - 5TR-12-5, 15 - 5TR-12-6, 16 - 5TR12-7, 17 - 5TR12-8, 18 - 5TR12-9, 19 - 6TR-12-1. D – область определения меньше 0,01. Анализы выполнены в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН

На графиках распределения Si_2O и CaO можно видеть, что содержания данных компонентов варьируют в пределах 27-33 мас. %, а это 30% от общего состава травертинов (рис. 3). Выпадает одна проба (4TR-12-1) – выходы термальных источников с небольшим травертиновым куполом между главным куполом (3TR-12-14) и травертиновой террасой (5TR-12-1-10).

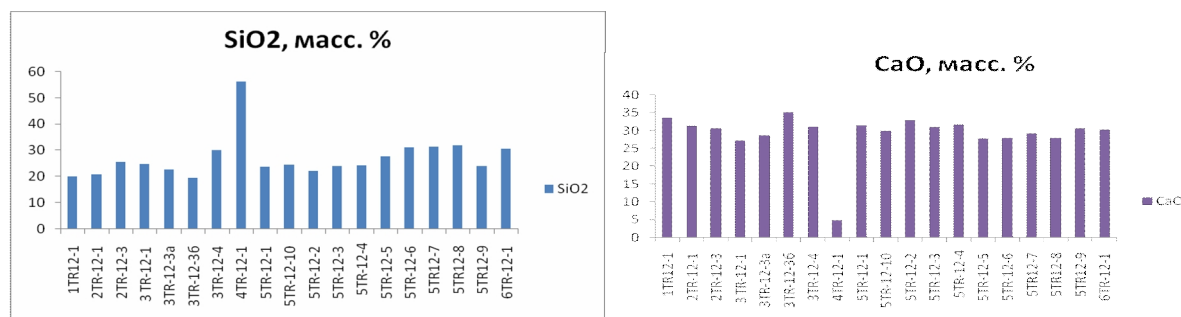


Рис. 3. Графики распределения кремния и кальция в травертинах ВГС.

График распределения MnO показывает его высокие концентрации на травертиновых куполах 54 (3TR-12-1-4), 1974 г. (6TR-12-1) и травертиновой террасе (5TR-12-1-10). Что же касается распределения Fe_2O_3 , то оно крайне неравномерное (0.30 до 6.82 масс. %). При этом максимальные концентрации установлены на травертиновых куполах 54 и 1974 г.

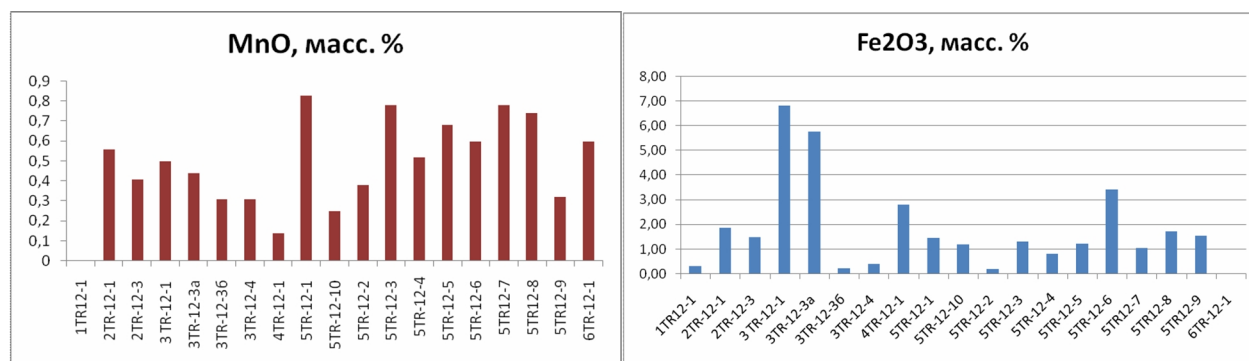


Рис. 4. Графики распределения MnO и Fe_2O_3 . по латерали.

Содержания таких важных в промышленном отношении металлов как Au, Ag, Pb, Zn, Cu в травертинах были определены методом индукционно связанной плазмы (ICP, табл. 2).

Таблица 2. Химический состав травертинов Вилючинской гидротермальной системы по данным индукционно связанной плазмы, ppm.

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Co	18,00	0,10	7,00	0,64	6,10	1,00	0,60	0,60	1,10	< ПО	0,72	0,77	1,20
Cu	47,00	4,00	30,00	1,30	11,30	6,60	< ПО	< ПО	2,60	< ПО	1,30	< ПО	2,30
Zn	83,00	20,00	35,00	6,80	37,30	12,30	4,80	4,70	11,70	6,40	14,20	11,50	12,70
As	1,70	1,00	1,00	16,90	501,00	2525,00	346,00	322,00	482,00	307,00	399,00	313,00	368,0
Sb	0,50	0,20	0,15	0,41	2,30	21,80	2,70	2,30	4,60	2,10	4,40	2,50	3,80
Au	0,0043	X*10 ⁻³	X*10 ⁻³	2,70	2,30	1,40	1,30	1,30	34,00	14,70	9,10	7,40	2,80
Pb	16,00	9,00	9,00	1,10	5,30	1,60	0,43	0,25	0,53	< ПО	0,69	0,27	0,39
Bi	0,009	D	D	0,05	0,07	0,04	0,03	0,02	0,16	0,09	0,07	0,07	0,07
Ni	58,00	20,00	30,00	3,30	< ПО	< ПО	2,70	2,10	< ПО	2,10	< ПО	< ПО	2,20
Cd	1,3*10 ⁻¹	3,5*10 ⁻²	X*10 ⁻²	< ПО	0,08	< ПО	< ПО	< ПО	0,09	< ПО	0,09	0,07	0,11
Sn*	2,50	X*10 ⁻¹	X*10 ⁻¹	0,33	0,93	0,43	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ag	7*10 ⁻²	X*10 ⁻²	X*10 ⁻²	< ПО	0,13	< ПО	< ПО	< ПО	0,08	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО

Примечание. 1 - среднее содержание в земной коре по Виноградову, 1962 [3]; 2 – среднее содержание в карбонатных осадочных породах по К. Таркяну и К. Ведеполу, 1961 [3]; 3 - среднее содержание в известковых глубоководных осадках по К. Таркяну и К. Ведеполу, 1961 [3]; 4 - 1TR/12-1; 5 - 2TR/12-4; 6 - 3TR/12-3а; 7 - 3TR/12-3б; 8 - 3TR/12-4; 9 - 5TR/12-1; 10 - 5TR/12-2; 11 - 5TR/12-3; 12 - 5TR/12-4; 13 - 5TR/12-5 - анализы выполнены в Аналитическом сертификационном испытательном центре ИПТМ РАН. X – порядок распространенности данного элемента. D – данные по содержанию элементов в горных породах отсутствуют или скудны. < ПО – ниже предела обнаружения. Элементы Rh, Pd, Hg, In, Se, Te, Ta, Hf, Re, Ir, Pt, Sc, Cr, Tl не обнаружены.

Как следует из таблицы 2 концентрации мышьяка, сурьмы и золота значительно превышают кларки этих элементов в земной коре, а также карбонатных и известковых породах [3].

График распределения золота, приведенный на рисунке 5, показывает, что самые высокие содержания этого элемента приурочены к травертиновой террасе. При этом концентрации золота увеличиваются от древнего слоя (нижнего) к молодому (верхнему).



Рис. 5. График распределения содержаний золота.

Для травертинов ВГРС характерно наличие аномальных концентраций мышьяка. Наибольшие количества этого токсичного элемента обнаружены в травертиновом куполе 54 (табл. 2, рис. 6). Наблюдается прямая корреляционная зависимость между содержаниями сурьмы и мышьяка - наибольшие концентрации Sb, как и As, присутствуют в современном главном куполе.

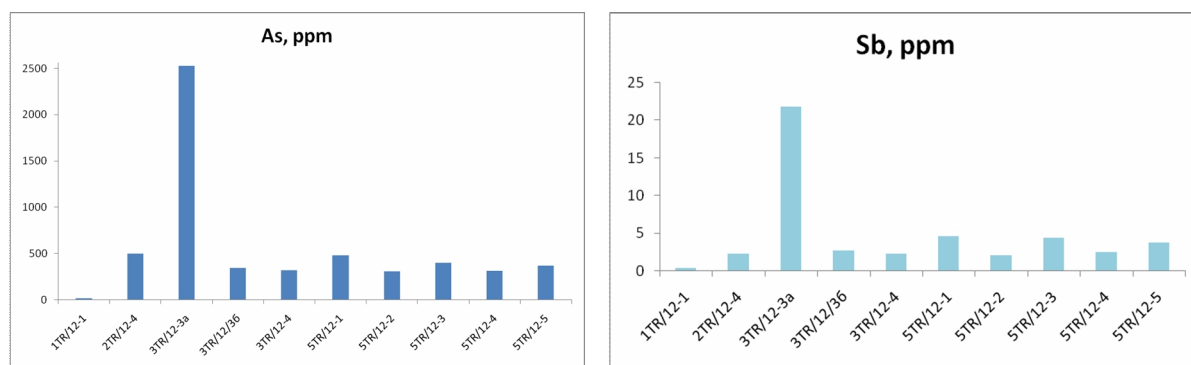


Рис. 6. Графики распределения концентраций мышьяка и сурьмы.

Продолжение исследований микроморфологии и микроструктуры травертиновс помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии подтвердило сложность и оригинальность внутреннего строения этих своеобразных отложений. Так травертины с элементами слоистого строения агрегаты представляют собой «микрпереслаивание» карбонатных (кальцитовых), кремнистых прослоев (рис. 7). Некоторые из них - ре-

зультат замещения органических остатков. Карбонат перекристаллизован, а на некоторых участках даже частично замещен и сцементирован кремнистым цементом (рис. 7в). На рисунке 7г представлены округлые формы - биоморфозы или фоссилизированные скелетно-кремниевые микроорганизмы («живность»), в которых с помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии диагностированы гидроксиды марганца (Mn до 24.99 масс. %) и железа (Fe около 8.17 масс. %) с примесями мышьяка (As до 1.05) и бария (Ba-около1.95). По-видимому, они образовались за счет биоматов, а именно – водорослевых субстратов.

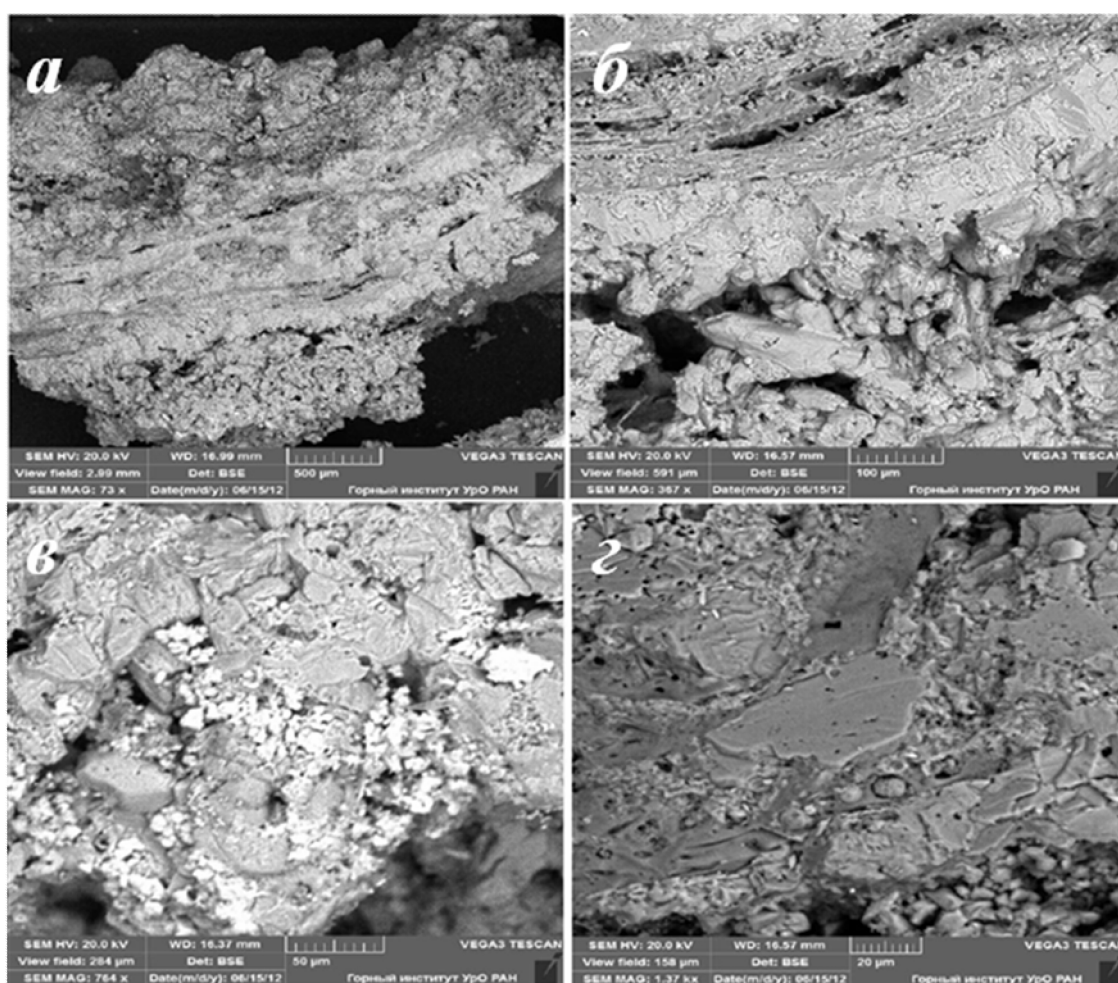


Рис. 7. Микроморфология травертинов.

Сложные полиминеральные агрегаты на оголовке скважины № 2 (T=67.50 C) представлены острыми ромбоэдрами кальцита, иглами и сферолитами арагонита, «оплывшими» корочками кремнезема. Арагонит как

нарастает на кальцит, так и в свою очередь служит подложкой для кристаллизующегося на нем кальцита, что указывает на заметные флуктуации температуры термальных вод - природных химических растворов (рис. 8).

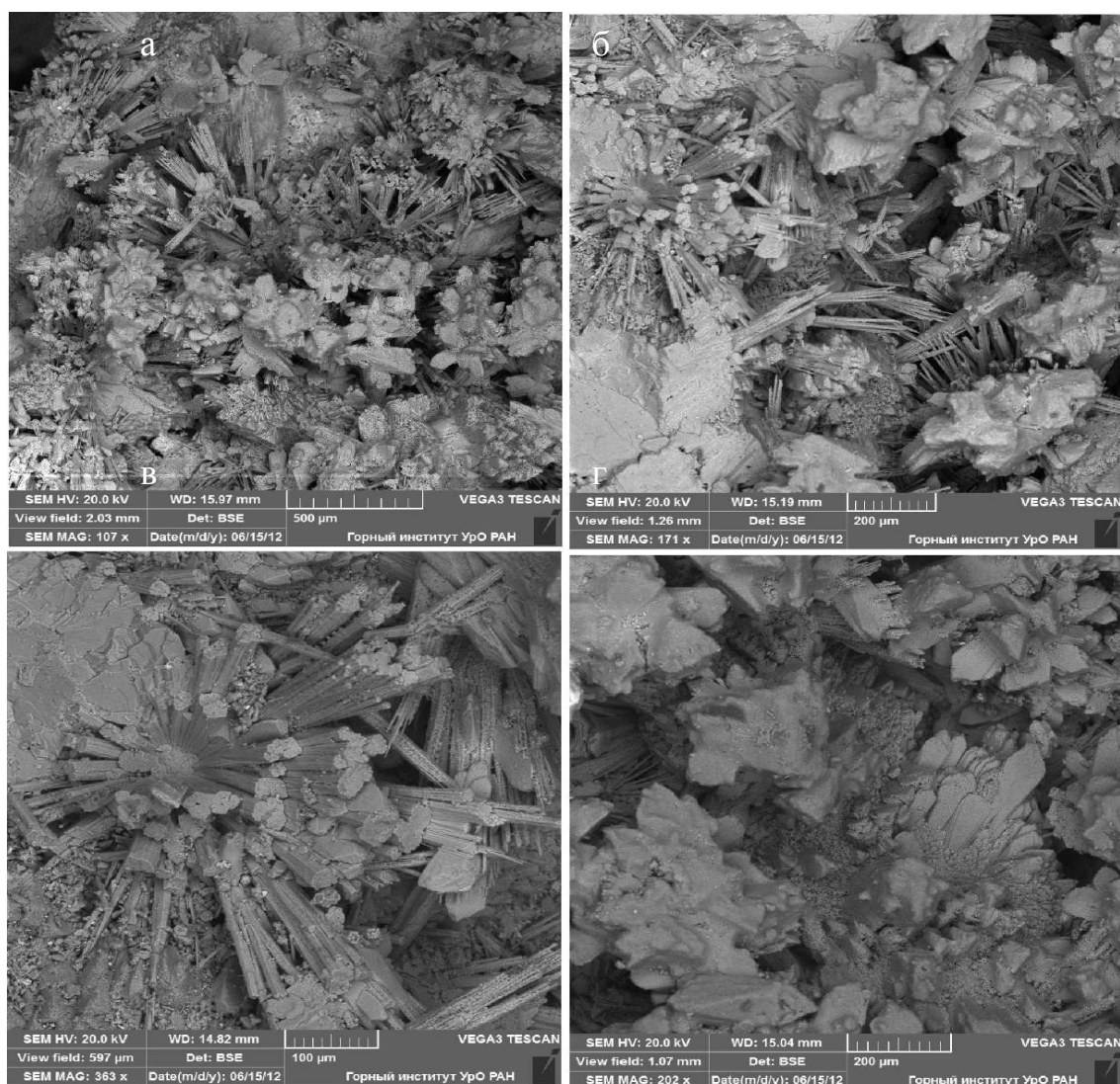


Рис. 8. Ромбоэдры кальцита, иглы и сферолиты арагонита.

Микробное сообщество гидротерм играет важную роль в образовании травертинов. Исследования микробного сообщества термальных вод ВГРС показали присутствие в них разнообразных микроорганизмов, Эта среда оказалась для них благодатной экосистемой, в которой они активно размножаются и участвуют в процессах биоминерализации, включая накопление органогенных карбонатов [6, 7].

Химический состав термальных вод приведен в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав термальных вод.

С, мг/л	2RV/12	3RV/12	4RV/12	5RV/12
B	5318	4474	4533	5124
Na	188041	161840	165052	200886
Mg	3002	3068	3174	4656
Al	194	247	27,0	227
Si	52772	45155	45562	56780
S	54719	44519	44745	58119
K	13403	12368	12397	18286
Ca	90985	86382	86617	110326
Sb	5,2	5,8	5,6	5,5
Ti	12,7	11,9	< ПО	10,8
V	< ПО	< ПО	< ПО	1,1
Mn	363	452	458	301
Fe	653	681	436	627
Cu	0,92	0,58	< ПО	5,4
Zn	2,3	86,4	< ПО	43,0
Ge	11,9	9,8	9,7	9,9
As	464	533	465	403
Br	471	375	383	425
Sr	864	743	753	822
Ba	61,4	59,4	51,5	56,6
Hg	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Pb	0,37	0,30	< ПО	0,89

Примечание. Анализы выполнены в АСИЦ ИПТМ РАН. ПО – предел обнаружения.

Из нее следует, что воды обогащены мышьяком, железом, марганцем, бромом, стронцием. Для них характерны также высокие концентрации бора, натрия, калия, кальция, кремния. В целом наиболее высокие содержания в водах соответствуют таковым в травертинах.

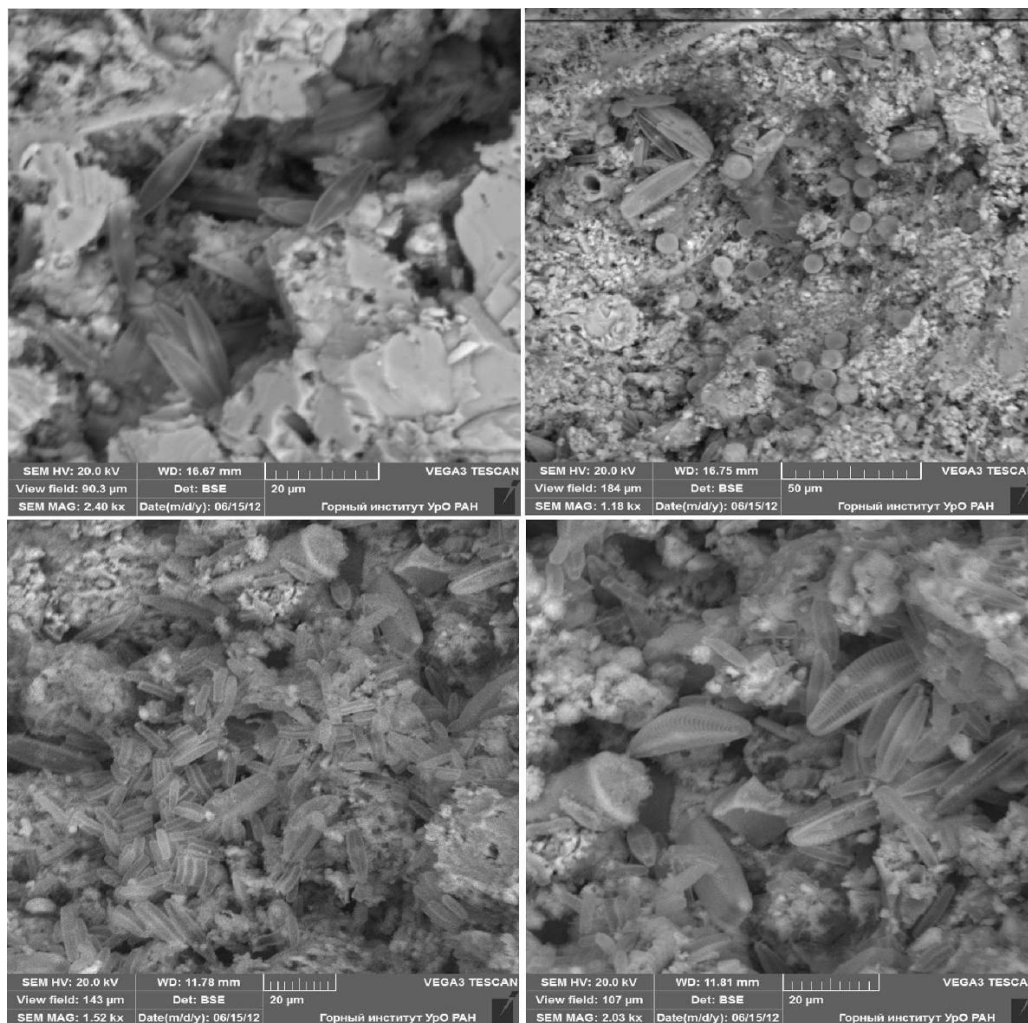


Рис. 9. Микроорганизмы в поровом пространстве травертинов.

ВЫВОДЫ

1. Кальций, кремний, железо, марганец, мышьяк – главные химические элементы травертинов.

2. Минеральный состав травертинов: кальцит, арагонит, опал, оксиды и гидроксиды Fe, Mn, сульфиды Fe, Cu, Zn, Hg и самородные металлы (единичные выделения самородного золота со сложной микроморфологией). Минеральный и химический составы травертинов зависят от состава термальных вод.

3. Золото отличается неравномерным распределением по площади травертинов. Вверх по разрезу террасы его содержания увеличиваются - наибольшие концентрации золота присутствуют в самом молодом слое.

4. Для травертинов характерно сложное строение - микроструктуры с элементами слоистого; «микрореслаивание» (чередование) карбонатных (кальцитовых), кремнистых прослоев, реликты растительных остатков.

Авторы выражают благодарность научному руководителю к. г.-м. н. Округину В.М. за постановку задачи, постоянное внимание, поддержку и непосредственное участие на протяжении всех этапов работы; сотрудникам лаборатории вулканогенного рудообразования, аналитического центра, в первую очередь – Карташевой Е.В., Курносковой Н.Ю., Чебровой Н.И., Назаровой М.В. (ИВиС ДВО РАН); доктору геол.-мин. наук Чайковскому И.И. (ИГ УрО РАН), канд. геол.-мин.наук Митюшевой Т.П. (ИГ Коми РАН) за помощь и участие в исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга» на 2012-2016 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверкин Ю.А. Динамика отложения компонентов из гидротермального раствора при выкипании CO₂ // Геохимия. 1987. № 11. С. 1580-1585.
2. Бычков А.Ю., Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Кулешов В.Н. Физико-химическая модель формирования изотопного состава карбонатных травертинов источника Тохана (Приэльбрусье, Северный Кавказ) // Геохимия, 2007, №3. С. 1-12.
3. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е. и др. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977, 182 с.
4. Округин В.М. Родниковое месторождение: Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России, книга 16 Владивосток, Дальнаука, 2006, стр. 702-705.
5. Плюснин А.М., Суздальницкий А.П., Адушинов А.А., Миронов А.Г. Особенности формирования травертинов из углекислых и азотных термальных вод в зоне Байкальского рифта // Геология и геофизика. 2000. Т.41. №4. С. 564-570.
6. Belkova, N.L., Zakharova, Ju.R., Tazaki, K., Okrugin, V.M. and Parfenova, V.V.: Fe-Si biominerals in the Vilyuchinskies hot springs, Kamchatka Peninsula, Russia // International Microbiology. V.7, N 3, 2004, pp. 191-199.
7. Belkova, N.L., Okrugin, V.M. and Tazaki, K. Investigation of Microbial Communities of Villuchinskaya Hydrothermal system (Kamchatka) by Methods of Optical and Electron Microscopy. Microbiology. 2006, V.75, No 53, pp. 713-716.
8. Okrugin, V. M.: Mutnovsky Geothermal Field, Mutnovsky Hydrothermal Field Uzon-Geyser Depression, Post-Session Field-Trip to Kamchatka, 8th Intern. Symp., Water-rock Interact, Vladivostok, Russia, Part 1, (1995),

9. Okrugin V.M., Zelensky M.E. Miocene-to-quadernary center of volcanic, hydrothermal and ore-forming activity in the Southern Kamchatka // Metallogeny of the Pacific Northwest (Russia Far East): tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. Vladivostok: Dalnauka Publishing House, 2004. P. 147-176

**NEW DATA ABOUT THE MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL
FEATURES OF TRAVERTINE VILYUCHINSKAYA HYDROTHERMAL
ORE-FORMING SYSTEMS (SOUTHERN KAMCHATKA)**

Yablokova D.A.^{1,2}, Golushkova A.V.¹

¹*Vitus Bering Kamchatka State University*
²*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS*

In the field in 2012 was made a detailed mineralogical and geochemical mapping of travertine domes with the sampling of thermal waters and travertine for detailed studies. Methods: X-ray fluorescence, inductively coupled plasma and hydro-chemical analysis, scanning electron microscopy. The results of research: travertine are complex polymineral aggregates composed sharp rhombohedra calcite, aragonite needles and spherulites, "guttered" silica crusts. Complex in structure to the elements of the layered structure of the aggregates are "mikropereislavanie" (striping) carbonate (calcite), silica and porous layers. A distinctive feature of travertine high concentrations of arsenic up to 2525 ppm and availability of gold.

Keywords: travertine Vilyuchinskaya ore-forming system, South Kamchatka, arsenic.