



Раздел 6

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ
БЛАГОРОДНЫХ, РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

УДК (551.215.6:553.065.3):550.42(292.518)

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДОННОГО
ОСАДКА ГРЯЗЕВОГО КОТЛА «СИЗЫЙ» (КАЛЬДЕРА УЗОН, КАМЧАТКА)И. С. Кириченко¹, Е. В. Лазарева¹, С. М. Жмодик^{1,2}, Д. К. Белянин^{1,2}, О. Л. Огородникова³,
Л. В. Мирошниченко¹

РФА-СИ в совокупности с ААА были использованы для изучения распределения химических элементов в осадках грязевого котла Сизый (кальдера Узон, Камчатка). Результаты исследований свидетельствуют о наличии трех слоев, различающихся по содержанию в них рассеянных элементов. Выделяется две группы элементов с противоположными трендами распределения: 1 – Sr, Sb, Y, Zr, Zn, Ba; 2 – K, Rb, Ca, As, Fe, V, Mn, Ti. Данные о содержаниях элементов можно использовать в качестве маркеров обстановок эпитермального гидротермального минералообразования.

Ключевые слова: РФА-СИ, термальные озера, Узон, донные отложения.

GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF BOTTOM
SEDIMENTS IN THE SIZIY MUD POOL (UZON CALDERA, KAMCHATKA)

I. S. Kirichenko, E. V. Lazareva, S. M. Zhmodik, D. K. Belyanin, O. L. Ogorodnikova, L. V. Miroshnichenko

An integrated approach (XRF-SR and atomic absorption spectrometry) has been used for detailed investigation of the chemical elements distribution in sediments of the Siziya thermal lake (Uzon Caldera, Kamchatka). Research findings indicate that there are three layers varying in concentration of trace elements. It can be distinguished two groups of elements with the opposite distribution trends: 1 – Sr, Sb, Y, Zr, Zn, Ba; 2 – K, Rb, Ca, As, Fe, V, Mn, Ti. Data on the elements content can be used as markers in the setting of the epithermal hydrothermal mineralization.

Keywords: XRF-SR, thermal lakes, Uzon Caldera, bottom sediments.

Донные отложения водоемов при непрерывном осадконакоплении отражают летопись формирования осадков, по которой можно расшифровать скорость осадконакопления, физико-химические условия образования и, как следствие, изменение состава растворов. Холодные озера в своих осадках сохраняют климатическую летопись, горячие озера вулканических областей – гидрогеохимическую историю. В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования керна донных отложений с ненарушенной структурой залегания одного из термальных котлов кальдеры Узон (Камчатка) методом неразрушающего высокоразрешающего (с шагом 1 мм) сканирования РФА-СИ, который зарекомендовал себя как эффективный метод для обнаружения палеоклиматических маркеров и определения химического состава донных отложений различ-

ных озер [10, 11, 12]. Цель исследования – выявление и анализ распределения элементов в кернах донных отложений котла «Сизый» кальдеры Узон с применением комплекса методов анализа элементного состава (РФА-СИ, ААА, ИСП-МС), а также определение состава растворов и минерального состава осадков для последующего восстановления физико-химических условий формирования отложений термального водоема.

Объект и методы исследования

Кальдера Узон представляет собой западную часть Узон-Гейзерной депрессии, расположенной в средней части Восточно-Камчатского вулканического пояса. Связанные с Узон-Гейзерной депрессией породы разделяются на три комплекса: докальдерный, кальдерообразующей стадии и посткальдерный [1, 2, 3, 6, 9].

В кальдере Узон современная гидротермальная деятельность выражена выходами на поверхность вод, нагретых от 30 до 100 °С. Тер-

¹ ИГМ СО РАН (Новосибирск); ² НГУ (Новосибирск);

³ ИК СО РАН (Новосибирск)



моявления сосредоточены на нескольких разных по величине участках. Насчитывается пять больших термальных полей и большое количество термальных выходов и площадок. Термальные проявления кальдеры контролируются тремя основными направлениями разрывных нарушений, характерными для данного региона, но преимущественно субширотной зоной между вулканами Кихпинич и Тауншиц, а также округлыми каналами просачивания растворов [2, 4]. В кальдере Узон сосредоточено все разнообразие поверхностных форм гидротермальной активности [2]. Состав и параметры термальных растворов разнообразны: pH варьирует от 7 и даже 8,5 до 2,2; Eh изменяется от –60 до 750 mV [2]. Наиболее щелочными являются Na-Cl растворы, поступающие из глубины, разгружающиеся в ряде источников и скважинах, с высокими содержаниями Si, B, Br, I, Li, Cs, Rb, Sr, Ge, As, Sb, Hg, Mn, Ba, Mo, W [2, 4]. Остальные типы вод (Cl–SO₄, SO₄–Cl, SO₄, SO₄–Cl–HCO₃, SO₄–HCO₃ и т.д.) образуются в результате сложных процессов дифференциации Na–Cl вод, их смешения с поверхностными гидрокарбонатными водами и окисленными Fe–Al–SO₄ растворами [1, 2].

В кальдере Узон установлены палеототложения термальных источников, что свидетельствует об изменении термальной активности во времени. Реконструкция интенсивности термальной деятельности в различных участках кальдеры возможна на основании изучения летописи, запечатленной в осадках термальных водоемов кальдеры. Объект данного исследования – котел «Сизый», располагающийся между III участком Восточного термального поля и Оранжевым термальным полем (рис. 1). Диаметр котла около 20 м.

В полевой период при помощи пробоотборника с вакуумным затвором была отобрана колонка донного осадка глубиной 40 см с сохранением структуры. Перевозили и хранили осадок в пластиковой трубе, в которую он был отобран. Параллельно отбирался раствор из котла. На месте определяли pH, Eh, температуру, содержание H₂S с использованием переносной комплект-лаборатории «Обь» («Инфраспек-Аналит», Россия). В лабораторных условиях проводился анализ анионного состава методом ВЭЖХ (хроматограф Prominence 20 LC, «Shimadzu», Япония) с использованием ионообменной колонки Star-Ion A300 (Phenomenex, США) и кондуктометрического де-



Рис. 1. Расположение котла «Сизый» и основных термальных площадок северной части кальдеры Узон



тектора; содержание микроэлементов определяли методом ИСП-МС.

В лабораторных условиях колонка осадка делилась на две равные части, из одной отбирался осадок в алюминиевую кювету также с сохранением первоначальной структуры. Осадок вырезан из осевой части керна. Кювету оборачивали двумя слоями полимерной пленки толщиной 10 мкм, предотвращающей высыхание образцов и механическое воздействие на них. РФА-СИ анализ с использованием синхротронного излучения был проведен на станции коллективного пользования Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения, накопитель ВЭПП 3 – в ИЯФ СО РАН им. Г. И. Будкера. Подготовленный образец облучался пучком коллимированного, поляризованного, монохроматического излучения с апертурой 1 мм. Использовались два режима анализа: с энергией источника 27 и 40 кэВ: первый – для определения элементов от К до Мо; второй – более тяжелых элементов, вплоть до Ва, а также для контроля данных, полученных в предыдущих сериях анализа. Методом внешнего стандарта, в качестве которого использовались образцы донного осадка котла «Сизый», проанализированные методом атомно-абсорбционного анализа (ААА), определялись абсолютные значения концентраций химических элементов. Таким образом, были получены абсолютные значения для К, Са, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, Ba, а содержания Y, Zr были вычислены исходя из расчета площади пиков соседних элементов (например, по Sr).

Результаты и обсуждение

Согласно классификации А. И. Перельмана [7], растворы котла «Сизый» относятся к группе горячих и умеренно перегретых вод ($T = 69^\circ\text{C}$); типу сероводородных (сульфидных) вод ($\text{H}_2\text{S} = 5,8 \text{ мг/л}$); классу слабокислых вод ($\text{pH} = 6,4$ попадает в диапазон 3–6,5); семейству вод с относительно повышенной минерализацией; сульфатно-натриевому виду ($\text{SO}_4^{2+} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$; $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$), но доля Cl^- и Ca^{2+} в растворе достаточно высокая.

Раствор котла «Сизый», как и Na-Cl растворы, конденсирующиеся из скважины, отличается высокими содержаниями Si (64000 мг/л), В (4600 мг/л), Br (330 мг/л), I (32 мг/л), Li (38 мг/л), Sr (134 мг/л), Ba (55 мг/л) и Hg (0,29 мг/л); As и Sb – сравнительно невысокие (4 и 0,14 мг/л), тогда как на II участке Восточного термального поля разгружаются растворы в которых содержание мышьяка достигает 7700 мг/л. Состав воды котла «Сизый», вероятнее всего, формировался за счет разбавления Na-Cl глубинных растворов поверхностными Ca-HCO_3 , а также растворами, формирующимися за счет окисления сульфидсодержащего вещества. Об этом свидетельствуют высокие содержания Al (65 мг/л), Fe (330 мг/л), Mn (640 мг/л), Ti

(2,8 мг/л). В растворе также установлены значительные содержания Р (220 мг/л).

Донный осадок котла «Сизый» до глубины 35 см имеет однородную структуру и текстуру и во влажном состоянии представляет собой темно-серое илистое вещество. После высыхания вещество разбухает, увеличиваясь в объеме за счет формирования в межзерновом пространстве сульфатов Са, Fe, Al, Na. Исследования минерального состава при помощи сканирующего микроскопа и рентгенофазового анализа показали, что до глубины 35 см осадок сложен пиритом и монтмориллонитом с примесью гипса (1,5–2,5 см) (рис. 2). Пирит в основном имеет коллоидную шарообразную форму. Отдельные шары в диаметре не превышают 10 мкм. Подобные образования формируются в грифоне источника Термофильный за счет гидрохимического осаждения пирита из термального раствора после выхода его на поверхность [5]. Редко в осадке можно наблюдать кубические или октаэдрические кристаллы пирита. Наблюдаются обломки плагиоклаза, пироксенов пемз и других минералов и пород, характерных для отложений, заполняющих кальдеру. На глубине 22,5 см выделяется горизонт, в основном сложенный пиритом и смектитом с примесью каолинита, но содержащий значительное количество сульфатных минералов. Установлено присутствие кокимбита ($\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0,5$), гипса, ромбиклаза ($\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), роценита ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), предполагается присутствие гидроглауберита ($\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), гидробасалумита ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{--}36\text{H}_2\text{O}$) (см. рис. 2). От 35 до 40,6 см влажное вещество донного осадка представлено пластичным илистым белым материалом, основу которого составляют кристобалит, кварц, каолинит и монтмориллонит, с небольшим количеством коллоидных выделений пирита и кристаллов гипса (см. рис. 2).

На основании анализа распределения элементов и различий в минеральном составе колонка донных отложений котла «Сизый» разделяется на три основных горизонта: I – от 0 до 10 см; II – от 10 до 33 см, III – от 33 до 40,6 см.

Первый горизонт наиболее хорошо выделяется на основании распределения К ($x_{\text{ср}} = 0,13 \pm 0,047\%$): в инт. 0–4 см его содержание $0,15 \pm 0,06\%$, в инт. 4–10 см оно ниже (около 0,1 %) и очень равномерное. Помимо К в горизонте I наиболее низкие содержания Sr ($49 \pm 10 \text{ г/т}$), Ba ($13,7 \pm 2,6 \text{ г/т}$), Sb ($41 \pm 11 \text{ г/т}$), Y ($11 \pm 2,7 \text{ г/т}$) и Zr ($69 \pm 13,7 \text{ г/т}$). Содержания Са составляют $0,47 \pm 0,22\%$, Rb – $8,8 \pm 1,9 \text{ г/т}$, Ti – $0,24 \pm 0,04\%$, V – $89 \pm 16 \text{ г/т}$, Mn – $1860 \pm 400 \text{ г/т}$, Fe – $20,3 \pm 4\%$, Cu – $22 \pm 3 \text{ г/т}$, Zn $62 \pm 6 \text{ г/т}$, As – $390 \pm 95 \text{ г/т}$. Интервал характеризуется очень равномерным распределением большинства элементов и резким увеличением в верхней части концентраций К, Fe, V, Cu и Mn (рис. 3).



№ 3с. Ч. 2 ♦ 2014 -

№ 3с. Ч. 2 ♦ 2014 -

№ 3с. Ч. 2 ♦ 2014 -

№ 3с. Ч. 2 ♦ 2014 -

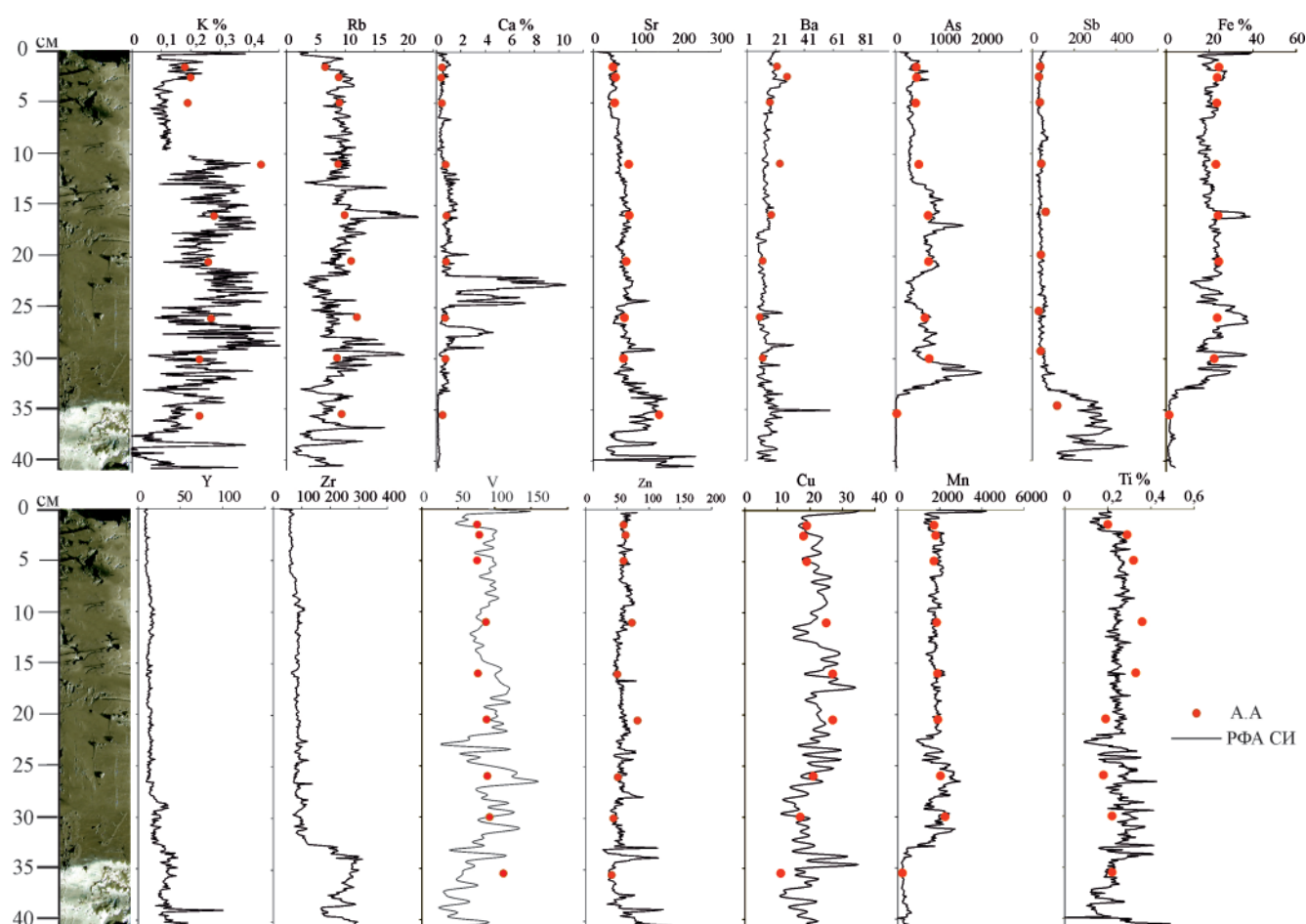


Рис. 3. Распределение химических элементов в керне донных отложений котла «Сизый» (содержания К, Ca, Fe и Ti в %, остальных – в г/т)

(275 ± 75 г/т), Y (35 ± 10 г/т), Zr (250 ± 40 г/т), в меньшей мере Ba ($18,5 \pm 7$ г/т) и Zn (60 ± 26 г/т) с крайне неравномерным распределением.

В интервалах I и II наблюдается прямая корреляция Fe и As, что вполне логично следует из минерального состава осадка. Вероятнее всего, мышьяк связан с пиритом.

Заключение

Метод сканирования РФА СИ позволяет получать новую информацию по количественному распределению широкой группы элементов (с высоким разрешением – до 1 мм) в таких сложных объектах, как колонки донных отложений геотермальных озер. На примере котла «Сизый» показано сложное слоистое строение осадков с фракционированием элементов. Верхние два горизонта по элементному и минеральному составу отражают осаждение минералов из термального раствора котла. Состав нижней части колонки отличается, и еще предстоит выявить механизм ее образования. Выделяются две группы элементов с противоположными трендами распределения: 1) Sr, Sb, Y, Zr, Zn, Ba; 2) K, Rb, Ca, As, Fe, V, Mn, Ti.

Авторы благодарят сотрудников Кроноцкого заповедника за содействие в организации работ в кальдере Узон. Неоценимая помощь в экспедиционный период была оказана старшим инспек-

тором заповедника Евгением Сергеевичем Власовым, трагически погибшим при сходе снежной лавины в кальдере Узон 3 марта 2014 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционных проектов СО РАН № 94, 93, 98, грантов РФФИ № 12-05-01164, 12-05-31324 14-05-00668, Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычков, А. Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка) [Текст] / А. Ю. Бычков. – М.: ГЕОС, 2009. – 124 с.
2. Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование [Текст] / Под ред. С. И. Набоко. – М.: Недра, 1974. – 264 с.
3. Действующие вулканы Камчатки: в 2 т. [Текст] / Под ред. С. А. Федотова, Ю. П. Масуренкова. Т. 2. – М.: Наука, 1991. – С. 200–209.
4. Леонов, В. Л. Структурные позиции и вулканизм четвертичных кальдер Камчатки [Текст] / В. Л. Леонов, Е. Н. Гриб. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 189 с.
5. Особенности минералообразования в микробных сообществах, развивающихся по изливу источника Термофильный (кальдера Узон, Камчатка) [Текст] / Е. В. Лазарева, Н. С. Анисимова,



А. В. Брянская [и др.] // Тр. Кроноцкого государственного биосферного заповедника. Вып. 2. – Петропавловск-Камчатский : Камчатпресс, 2012. – С. 143–156.

6. **Перельман, А. И.** Геохимия [Текст] / А. И. Перельман. – М. : Высшая школа, 1989. – 528 с.

7. **Флоренский, И. В.** К вопросу о возрасте кальдер Узон и Крашенинникова [Текст] / И. В. Флоренский // Вулканология и сейсмология. – 1984. – № 1. – С. 102–106.

8. **Bobrov, V. A.** SRXFA of element composition of bottom sediments from Teletskoye Lake [Text] / V. A. Bobrov, I. A. Kalugin, M. A. Phedorin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1998. – Vol. A405. – P. 569–571.

9. **Geochemical** signals of orbital forcing in the records of paleoclimates found in the sediments

of Lake Baikal [Text] / E. L. Goldberg, M. A. Phedorin, M. A. Grachev [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2000. – Vol. A448. – P. 384–393.

10. **Phedorin, M. A.** Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis on VEPP-3 of the bottom sediments of Lake Baikal to perform a paleoclimatic reconstruction [Text] / M. A. Phedorin, V. A. Bobrov, K. V. Zolotarev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1998. – Vol. A405. – P. 560–568.

11. **The ages** of calderas, large explosive craters and active volcanoes in the Kuril-Kamchatka region, Russia [Text] / O. A. Braitseva, I. V. Melekestsev, V. V. Ponomareva, L. D. Sulerzhitsky // Bull. Volcanol. – 1995. – Vol. 57. – P. 383–402.

© И. С. Кириченко, Е. В. Лазарева,

С. М. Жмодик, Д. К. Белянин,

О. Л. Огородникова, Л. В. Мирошниченко, 2014