

ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (La и Ce) В ГИДРОТЕРМАХ И ПОРОДАХ УЗОН-ГЕЙЗЕРНОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

(Камчатка)

Г.А. Карпов, П.Э. Шредер*, А.Г. Николаева

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пуйна, 9, Россия

* University of Georgia, Department of Geology, Athens, GA 30602-2501, USA

На базе прецизионных анализов содержаний La, Ce и основных компонентов в гидротермах и породах Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии, с привлечением опубликованных аналитических материалов по ряду современных высокотемпературных гидротермальных систем Камчатки и двух других регионов мира, установлены генетически важные закономерности распределения содержаний РЗЭ. Отмечена четкая положительная корреляция содержаний La и Ce с содержанием кремнезема как в неизменных изверженных породах районов исследований, так и в продуктах, образовавшихся вследствие гидротермальных процессов. Обогащение лантаном и церием наблюдается для всех исследованных гидротермальных глин. Общий тренд обогащения идентичен графику положительной корреляции между содержанием La и Ce. Установлена четкая зависимость увеличения содержаний РЗЭ в растворах с понижением их pH. Явный тренд увеличения содержаний РЗЭ наблюдается в гидротермах с высоким содержанием сульфат-иона и калия. На диаграммах распределения содержаний РЗЭ в растворах в зависимости от содержаний ионов Cl и B обособились два самостоятельных поля, отражающих уровень кислотности—щелочности гидротерм. Обосновывается вывод о том, что концентрация La и Ce в продуктах современных гидротермальных систем (в растворах и вторичных минеральных фазах) контролируется составом боковых пород, анионным составом растворов, а также процессами абсорбции, зависящими от pH-Eh среды.

Кальдера Узон, редкоземельные элементы, гидротермы, термальные поля, гидротермальные глины.

GEOCHEMISTRY OF RARE-EARTH ELEMENTS IN THERMAL WATERS OF THE UZON-GEYZERNAYA HYDROTHERMAL SYSTEM

(Kamchatka)

G.A. Karpov, P.A. Schroeder, and A.G. Nikolaeva

Precisional analyses of the abundances of La, Ce, and major elements in thermal waters and rocks of the Uzon-Geyzernaya volcanotectonic depression, supplemented by published data on a number of modern high-temperature hydrothermal systems of Kamchatka and two other areas of the world, allowed defining genetically important patterns of rare-earth elements (REE) distribution. The La and Ce abundances positively correlate with silica contents both in fresh igneous rocks of the study areas and in the products formed by hydrothermal processes. All studied hydrothermal clays are enriched in La and Ce. The general enrichment trend is similar to the pattern of positive correlation between the La and Ce abundances. Geothermal waters display a strong relationship between REE enrichment and pH. Enhanced REE enrichment trend is observed in thermal waters with abundant SO_4^{2-} and K. The REE versus Cl and B diagrams show two individual fields reflecting the level of acidity-alkalinity of thermal waters. These data demonstrate that La and Ce concentrations in the products of modern hydrothermal systems (in fluids and secondary mineral phases) are governed by wallrock composition, anionic water composition, and pH/Eh-dependent adsorption processes.

Uzon Caldera, rare-earth elements, thermal waters, thermal fields, hydrothermal clays

ВВЕДЕНИЕ

Исследования содержания и закономерностей распределения РЗЭ в современных гидротермальных системах имеют большой теоретический и практический интерес в связи с повышенным спросом на ряд этих элементов в сфере материальных технологий [Inguaggiato et al., 2015; Marshall, Marshall, 2015]. Благодаря разработке усовершенствованных методик определения содержаний РЗЭ в породах и водах на базе ICP-MS стало возможным прецизионное определение их концентраций в широком спектре природных объектов.

Высокие содержания La и Ce в ряде вулканогенных гидротермальных систем Камчатки отмечены в более ранних работах [Карпов, 2004; Карпов и др., 2013, 2015]. Было сделано предположение, что La

и Се выносятся в очаги разгрузки гидротерм глубинными субнейтральными растворами хлоридно-натриевого состава, но в зонах окисления серосодержащих соединений происходит обогащение ими как самих растворов, так и формирующихся в этих зонах минеральных образований [Карпов и др., 2015].

Настоящая работа направлена в основном на анализ характера распределения La и Се в разных типах термальных вод, включая ультракислые, в тесной связи с вмещающими породами. Особое внимание было обращено на степень корреляции содержаний La и Се с основными компонентами в свежих вулканических породах, породах, измененных до глин, и в минеральных отложениях различных гидротермальных систем.

Сходство между атомными радиусами $^{VI}La^{3+}$ и $^{VI}Ce^{3+}$ (около 1.02 Å) и в то же время редокс-чувствительность Се (т.е. зависимость его валентности от фугитивности кислорода, в связи с чем в восстановительных условиях он будет присутствовать в виде Ce^{3+} , а в окислительных как Ce^{4+}) позволяют, с одной стороны, находить общие закономерности распределения La и Се, с другой — учитывать различия в значениях pH и Eh горячих источников. Такие базовые взаимосвязи могут пролить свет на общее поведение всех РЗЭ и на то, как они могут перераспределяться в гидротермальных системах.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА

В основу статьи положен фактический материал, полученный авторами при проведении совместных работ в рамках российско-американского гранта 2012—2015 гг., а также в результате предшествующих многолетних исследований, выполненных большим коллективом сотрудников Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН и других ученых на термальных полях Узон-Гейзерной гидротермальной системы (рис. 1). Были использованы также геохимические данные, собранные нами и другими исследователями при изучении горячих источников кальдеры Академии Наук, грязевых котлов и озерных бассейнов в кратерах вулканов Мутновский и Малый Семячик, термопроявлений в верховьях Долины Гейзеров и на влк. Кихпиныч, материалы по которым частично опубликованы [Ероцев-Шак и др., 1998; Гриб и др., 2003, 2009; Бортникова и др., 2009; Николаева и др., 2015]. Для сравнительной характеристики были взяты литературные данные по подводному курильщику района Рейнбоу в Атлантическом океане [Дубинин, 2006] и термальным источникам Невада-дель-Руис, Колумбия [Inguaggiato et al., 2015].

Наиболее представительный материал получен по кальдере Узон (рис. 2), в которой имеет место уникально-широкое проявление разнообразных выходов гидротерм [Пилипенко, 1974; Карпов, 1974, 1988; Карпов, Павлов, 1976; Добрецов и др., 2015]. Это горячие и кипящие источники, грязевые котлы и грязевые вулканчики, серные расплавы на дне Банного озера, парящие и прогретые участки с разнообразными газовыми выходами и даже мелкие нефтепроявления [Карпов, Fazlullin, 1995; Kele et al., 2007]. Температура источников варьирует от 20 до 97 °С, а минерализация 0.5—2.9 г/л. Большинство источников работают в пульсирующем режиме, некоторые из них иногда превращаются в гейзеры [Карпов и др., 2012], а другие затухают. Считается, что пульсации температуры и режима деятельности источни-

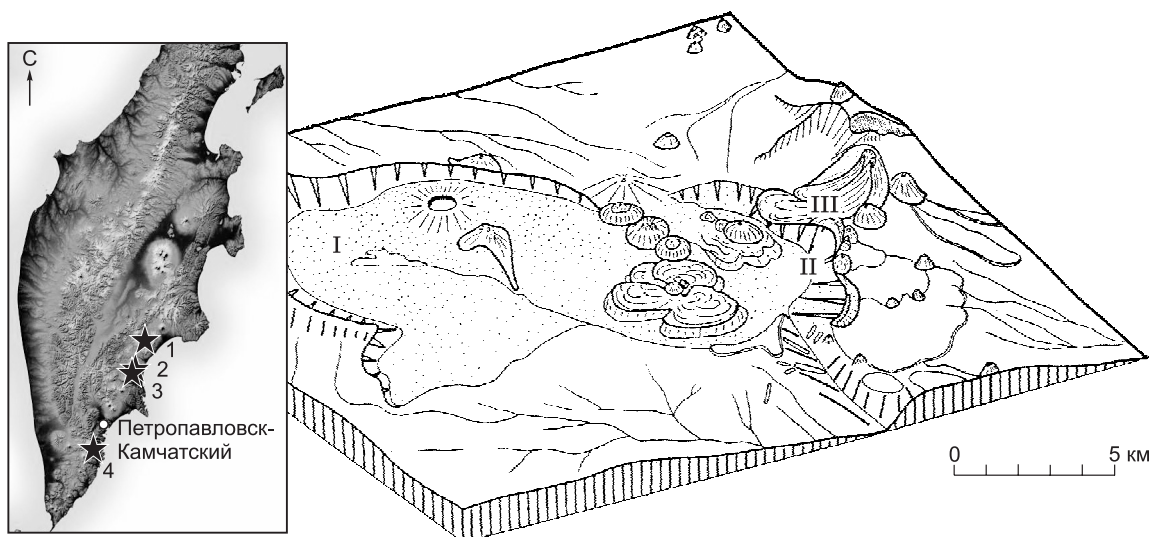


Рис. 1. Блок-диаграмма Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии [Леонов, Гриб, 2004].

Римскими цифрами обозначены места исследований: I — кальдера Узон, II — Долина Гейзеров, III — влк. Кихпиныч. На врезке — карта Камчатки. Звездочками с номерами обозначены опробованные гидротермальные системы: 1 — Узон-Гейзерная, 2 — вул. Малый Семячик, 3 — кальдеры Академии Наук, 4 — района влк. Мутновский.

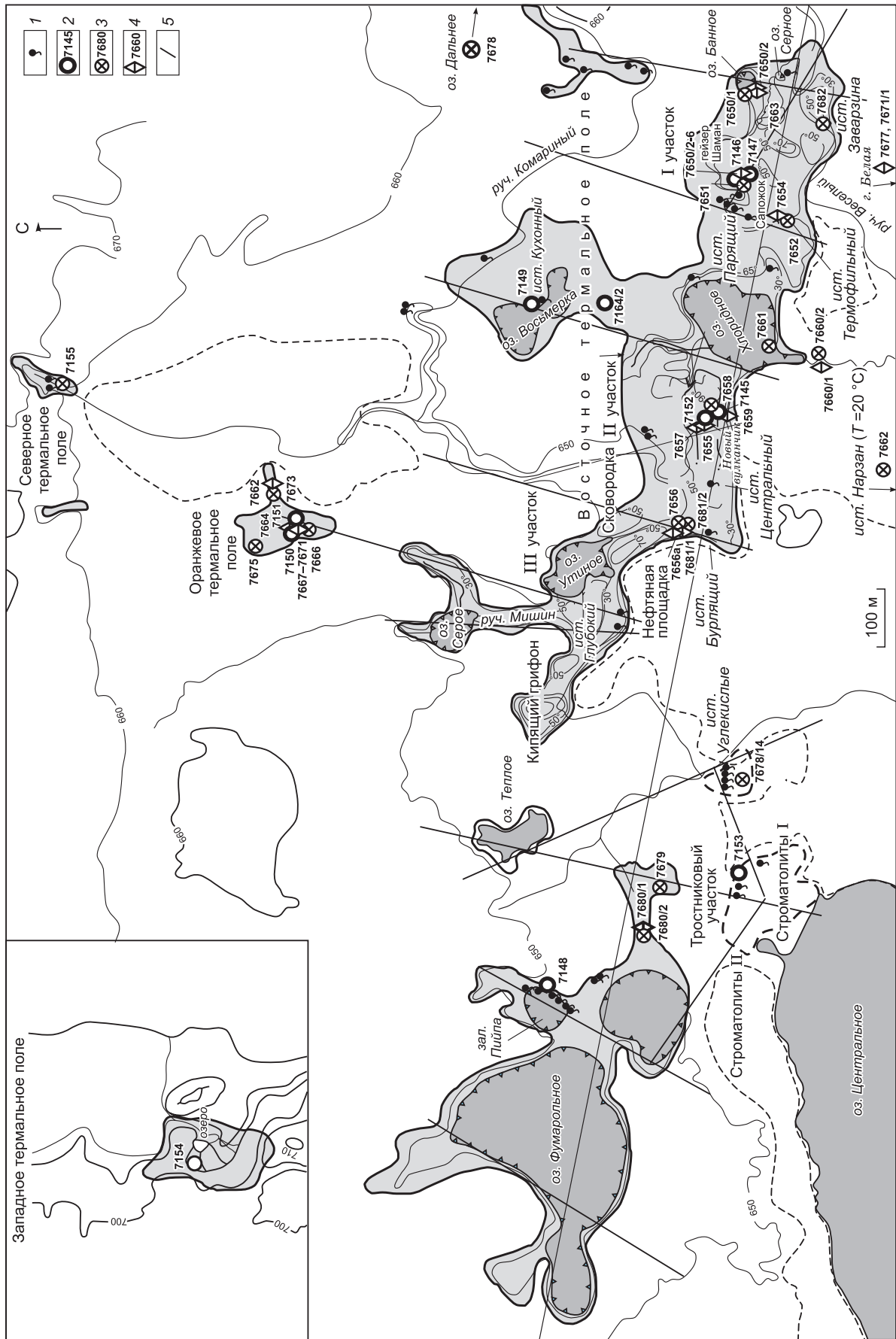


Рис. 2. Схематическая карта термоявлений и мест отбора проб в кальдере Узон, по [Карпов, 1988] с нашими дополнениями.

1 — термальные источники; 2 — точки отбора проб воды и их номера в 2013 г., 3 — то же, в 2014 г., 4 — точки отбора проб осадков и их номера в 2014 г., 5 — разломы.

ков связаны с режимом долгоживущего магматического очага на глубине 5—7 км [Мороз и др., 2014], а также с активностью разрывных трещин, расширяющихся или сужающихся в результате частых мелких локальных землетрясений. Широкое развитие трещинной тектоники в кальдере Узон хорошо отмечено в работе [Добрецов и др., 2015]. Определенную роль играют и сезонные погодные условия. В этой связи, нами были проведены долговременные наблюдения за колебаниями температуры источников Аркашин и Скворodka в кальдере Узон. Термодатчики были помещены в закрепленные перфорированные пластиковые трубки, заполненные гравием и запрограммированные отмечать колебания температуры с интервалом 10 мин. Для определения значимых периодичностей применялся стандартный метод преобразования Фурье (MatLab). Приняты во внимание также погодные наблюдения в аэропорту г. Елизово, которые показали, что стабильно (в среднем от 7 до 10 дней в месяц) наблюдаются проявления осадков, что предполагает синоптическую периодичность в схожих временных рамках и для района кальдеры Узон.

Пробы термальных вод и дождевых осадков отбирали по стандартному методу [Wilde et al., 1998]: на месте отбора материал закачивали в шприцы через фильтры 0.22 мкм, затем переводили в пластиковые емкости для транспортировки к месту проведения анализов. Представительные пробы пород и минеральных образований были отобраны вручную. Полевые измерения температуры и pH выполнялись с помощью цифровых термометров и селективных иономеров соответственно. Химические анализы проб воды выполняли методом стандартной анионной хроматографии и атомного катионного поглощения в Аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Содержание микроэлементов в растворах определялось методом ICP-MS на приборе «Элемент-2» в аналитической лаборатории геологического факультета МГУ. Образцы минеральных образований анализировались на рентген-флуоресцентном спектрометре S4-Pioneer (BRUKER AXS GmbH, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии, вмещающей одноименную гидротермальную систему (см. рис. 1), среди молодых изверженных пород преобладают кислые разности — дациты, риодациты, андезиты, их туфы. Реже встречаются базальты.

В основных разностях изверженных пород обычно наблюдаются пониженные содержания La и Ce. Максимальные содержания РЗЭ характерны для риодацитов (табл. 1). Для всех типов изверженных и измененных пород наблюдается высокая положительная корреляция между La и Ce, с $R^2 = 0.82$, с уклоном около 2 (рис. 3, врезка), что свидетельствует о корреляции окислительно-восстановительной обстановки среды их образования. На графике $\text{SiO}_2/(\text{La}+\text{Ce})$ (см. рис. 3, тренд II) значения их содержаний в образцах вулканических пород также показывают положительную корреляцию, с $R^2 = 0.82$, с уклоном 1.8, что предполагает почти удвоенное увеличение содержания Ce +La по мере увеличения SiO_2 на 10 % для пород в исследуемом районе.

Наиболее высокие содержания редкоземельных элементов в кальдере Узон наблюдаются в аргиллизированных гравелитах с сульфидным оруденением, которые слагают верхние горизонты разреза на Центральном участке Восточного термального поля, а также в глинах и продуктах извержений грязевых вулканчиков, пользующихся здесь особенно широким распространением (см. табл. 1). Точки с аномально-высокими содержаниями РЗЭ, отвечающие гравелитам и аргиллизитам, располагаются в поле I, занимающем центральное место на графике (см. рис. 3). Особенно высокие содержания La и Ce зафиксированы в гидротермальных глинах Оранжевого поля (до 56.5 г/т La и 108.5 г/т Ce). Аномально высокое содержание Ce в этих смектитовых глинах [Fackrell, 2015] отражает отмеченный нами восстановительный характер

Рис 3. График отношений содержания $\lg(\text{La}+\text{Ce})/\text{SiO}_2$ в различных породах Узон-Гейзерной гидротермальной системы.

1 — изверженные породы (базальты, андезиты, дациты, риодациты); 2 — туф псефитовый; 3 — гидротермальные глины, илы; 4 — гейзериты; 5 — кальциты. На врезке показан график положительной корреляция $\lg \text{La}/\lg \text{Ce}$ в изверженных и измененных породах Камчатки. Содержания редких элементов в г/т, петрогенных — мас. %.

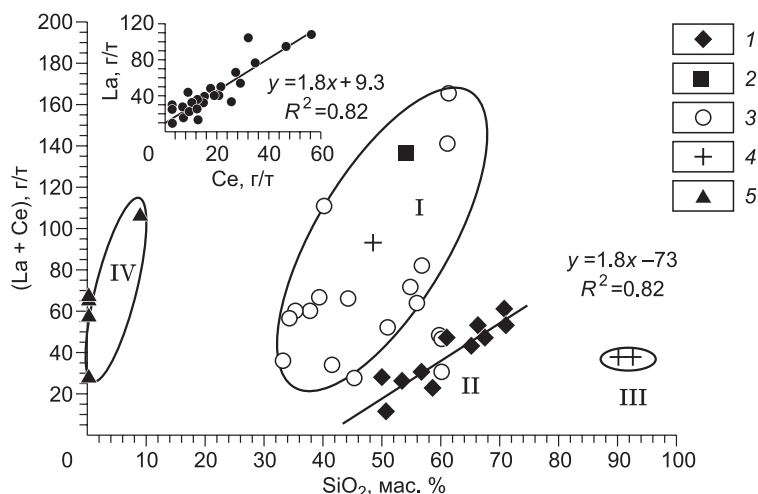


Таблица 1. Содержание SiO₂ и PЗЭ (La и Ce) в характерных породах Камчатки

№ п/п	Номер пробы	Район исследований	Место отбора	Название породы	SiO ₂	La	Ce	
					%	г/т		
1	44	Кальдера Узон	Западное поле*	Базальт	49.94	7.80	20.00	
2	5		г. Белая (экструзия)*	Дацит	65.17	11.00	32.00	
3	К-1/03		оз. Дальнее**	Андезит	56.74	8.52	21.59	
4	11-91	влк. Кихпинич	Южный сектор**	Базальт	50.56	2.98	8.14	
5	446-75	Долина Гейзеров (ДГ)	Экструзия «Гейзерная» **	Андезит	61.10	13.65	34.17	
6	515-78			Дацит	66.28	15.32	37.86	
7	312-74			Риодацит	70.80	17.90	43.28	
8	1024	Карымский вулканический центр (КВЦ)	Кальдера Карымская (западный борт)***	Андезит	58.50	7.16	16.00	
9	К7-04		Кальдера Карымская***	Дациты	67.36	14.47	32.58	
10	К10-96		Кальдера Академии Наук****	Пемзовая бомба	70.90	15.34	37.30	
11	7663	Кальдера Узон	Район оз. Банного****	Псефитовый туф	54.00	32.32	104.26	
12	7162/1		Свежий грязевой вулканчик (Вост. терм. поле)****	Глины	37.70	26.00	34.00	
13	7161		Старый грязевой вулканчик (Вост. терм. поле)****		40.30	35.00	76.00	
14	7549		оз. Восьмерка****		54.70	22.00	50.00	
15	7164/1		Грязевой котел у оз. Восьмерка****		44.30	18.00	48.00	
16	7164/2		Грязевой котел Опасный****		35.20	21.00	39.00	
17	7165		Грязевой котел Художник****		34.40	19.00	38.00	
18	7548		оз. Фумарольное****		60.20	11.00	36.00	
19	7552		Грязевой котел у смотровой площадки****		60.00	3.00	28.00	
20	7667		Оранжевое термальное поле****		56.70	29.29	53.20	
21	7668				61.10	46.46	94.50	
22	7669				61.40	56.56	108.50	
23	83		ДГ	Верхнегейзерное термальное поле****		45.24	3.00	25.00
24	3576		Влк. Кихпинич	Южное термальное поле****		39.40	21.00	46.00
25	7296	КВЦ	Район гейзера Старый (ист. Академии Наук)****		59.90	15.00	33.00	
26	7300		Водно-гряз. котел Анна (ист. Академии Наук)****		55.80	20.00	44.00	
27	7650	Кальдера Узон	оз. Банное****	Илы	41.60	7.07	27.30	
28	7660		Сток из оз. Хлоридное****		33.30	12.12	23.80	
29	7680		Сток из оз. Фумарольное****		50.70	9.09	43.40	
30	7651/5		Гейзер Шаман****		Гейзериты	48.50	27.27	65.80
31	5563	КВЦ	Гейзер Стенка (ист. Академии Наук)****		90.12	11.00	27.00	
32	5560		Гейзер Старый (ист. Академии Наук)****		92.48	11.00	27.00	
33	372в	ДГ	Верхнегейзерное термальное поле****	Кальциты	0.12	9.00	20.00	
34	373а		»		0.12	7.00	61.00	
35	378а		ист. Аверий****		0.15	4.50	62.00	
36	7294	влк. Кихпинич	ист. Карбонатный (ист. Академии Наук)****		—	0.00	58.00	
37	756а1		Южное термальное поле****		8.92	4.50	103.00	

Примечание. Здесь и далее: прочерк — нет данных.

*[Ерошев-Шак и др., 1998];

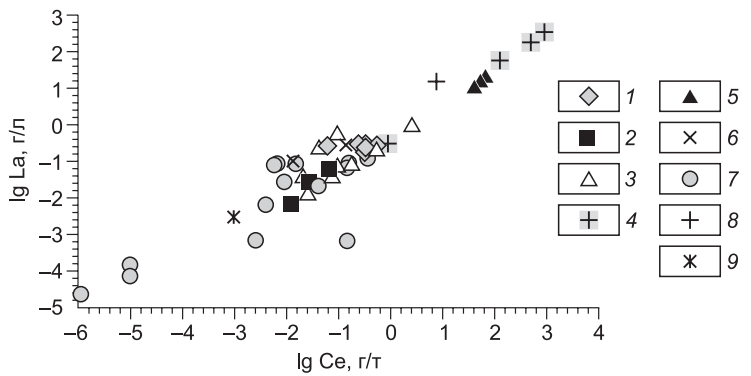
**[Гриб и др., 2003];

***[Гриб и др., 2009];

**** Наши данные.

Рис. 4. График распределения содержаний $\lg La / \lg Ce$ в гидротермах Камчатки и других регионов:

1 — Узона; 2 — Долины Гейзеров; 3 — Академии Наук; 4 — района вулкана Мутновский; 5 — вулкана Малый Семячик (оз. Троицкое); 6 — местные атмосферные осадки; 7 — Невада-дель-Руис (Колумбия); 8 — термального поля Рейнбоу (Атлантический океан); 9 — морская вода.



среды их формирования. Характерно, что в это поле попала и точка с высоким содержанием La и Ce в молодом гейзере Шаман, в составе которого присутствуют тонкодисперсные сульфиды железа, свидетельствующие о наличии сероводорода и высокой восстановительности его гидротерм [Карпов и др., 2012]. Гораздо более низкие значения содержаний РЗЭ в обогащенных кремнием древних гейзеритах источников Академии Наук попали в поле III. В то же время гидротермальные кальциты Долины Гейзеров и источников под влк. Кихпинич имеют достаточно высокое содержание РЗЭ (поле IV), что вполне закономерно, учитывая геохимическое сродство Ca, La и Ce.

Генетически важные данные получены нами по анализам содержаний РЗЭ в термальных водах исследованных районов. Максимальные содержания La и Ce отмечены в слабоминерализованных и кислых водах Банного озера в кальдере Узон, в минерализованных ультракислых гидротермах сложного состава, включая воды кратерного оз. Троицкое на влк. Малый Семячик, а также в водах из грязевых котлов в кратере Мутновского вулкана (табл. 2). Наблюдается общий тренд повышения концентрации La и Ce в растворах по мере снижения уровня pH [Michard, 1989; Карпов и др., 2013], однако особенности поведения La и Ce контролируются также концентрациями анионов (SO_4^{2-} , Cl^-) и процессами абсорбции [Wood, Shannon, 2003]. Концентрации Ce и La в гидротермах (см. табл. 2) варьируют на порядки, в связи с чем линейная регрессия $\lg Ce / \lg La$ (рис. 4) демонстрирует хорошее положительное соответствие уравнению: $y = 0.82x - 0.1$ ($R^2 = 0.93$).

В близонейтральных и щелочных термальных водах значения La+Ce достаточно низкие (0.45—0.88 г/л в источниках и 0.16—0.72 г/т в гейзерах). Закономерно, что содержания La+Ce в щелочных гейзерных водах несколько ниже, чем в субнейтральных водах горячих источников, что, по-видимому, отражает не только особенности кислотно-щелочной характеристики растворов, но и степень их газонасыщенности, и, соответственно, окислительно-восстановительный потенциал [Добрецов и др., 2015]. Концентрации Ce во всех исследованных пробах гидротерм (так же, как и во всех изверженных породах) преобладают над La. По-видимому, фракционирование легких четных РЗЭ характерно для областей современного активного вулканизма [Карпов и др., 2013; Inguaggiato et al., 2015].

Группирование содержаний La+Ce в разных типах гидротерм хорошо иллюстрируется диаграммой $\lg (La+Ce)/pH$ (рис. 5). Более высокие значения содержаний попадают в ультракислую область ($pH \leq 2.0$), а низкие — в близонейтральную и щелочную ($pH \geq 5.5$). Линия I объединяет изученные гидротермальные системы Камчатки и горячий источник подводного поля Рейнбоу [Дубинин, 2006], а на линию II попали все горячие источники Колумбии [Inguaggiato et al., 2015].

Отрисовалась также изменчивая корреляция содержаний РЗЭ с содержанием сульфат-иона в растворах (рис. 6, а). Близкая зависимость получилась и для отношения (La+Ce)/K (см. рис. 6, в). Последнее представляется вполне объяснимым, учитывая обычно высокое содержание в глубинных флюидах Cl—Na состава таких энергоемких теплоносителей, как K, Na, Li. Графики отношений (La+Ce)/Cl и (La+Ce)/V демонстрируют разделение гидротерм на две группы. В группу I попали все кислые гидротермы, а в группу II — субнейтральные и щелочные (см. рис. 6, б, з).

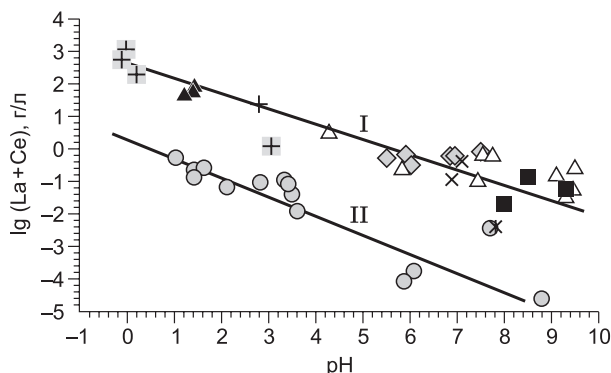


Рис. 5. График корреляции отношений $\lg (La + Ce)/pH$ в гидротермах Камчатки и других регионов.

Объяснение линий I и II см. в тексте. Усл. обозн. см. на рис. 4.

Таблица 2.

Содержание макро- и микроэлементов в гидротермах Камчатки

№ п/п	Номер пробы	Место отбора	T, °C	pH	Макроэлементы						Микроэлементы	
					K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B	La	Ce
					мг/л						мкг/л	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>Кальдера Узон</i>												
1	KB-55	оз. Банное (место выхода Rn)*	42.0	6.89	6.3	24.0	9.9	96.1	48.8	0.087	0.241	0.333
2	KB-56	оз. Хлоридное**	30.0	5.50	32.7	39.1	587.0	336.8	1.0	14.865	0.178	0.323
3	KB-59	ист. Антимонитовый*	96.0	7.50	197.0	48.0	2450.0	54.2	58.0	89.087	0.272	0.552
4	KB-58	ист. Реальгаровый**	78.0	6.98	33.0	40.1	990.7	229.0	75.6	46.935	0.295	0.238
5	KB-67	ист. Центральный*	97.5	7.5	78.2	44.1	1932.6	105.7	0.6	57.957	0.078	0.137
6	KB-57	ист. Нарзан**	20.8	5.92	9.9	63.1	20.6	134.5	469.8	0.227	0.295	0.337
<i>Долина гейзеров и верховья р. Гейзерная</i>												
7	4588	Гейзер Великан**	91.0	9.30	63.3	20.8	794.3	158.5	60.4	18.695	0.028	0.027
8	4592	Гейзер Жемчужный*	95.0	8.49	59.1	22.0	794.3	182.5	61.6	19.027	0.063	0.068
9	4589	ист. Аверий**	97.0	8.00	3.3	10.5	65.9	15.5	18.2	6.051	0.007	0.012
<i>Кальдера Академии Наук</i>												
10	5/05-К	Грязевой котел № 5**	95.0	4.29	7.8	37.3	0.7	230.5	0.0	0.682	1.035	2.534
11	7470	Гейзер Новый**	97.2	9.49	16.4	3.2	429.1	105.7	46.4	8.849	0.250	0.042
12	КМЧ-21/05	Гейзер Старый**	87.0	9.30	16.7	3.6	365.2	92.2	58.6	8.621	0.014	0.026
13	КМЧ-15/05	Гейзер Печка**	95.9	9.50	10.1	5.6	184.4	67.2	42.7	3.637	0.043	0.021
14	4715	Пульсирующий восточный**	88.0	9.10	16.1	3.2	340.4	96.1	75.7	7.345	0.078	0.094
15	КМЧ-21/05	ист. Карбонатный**	95.0	7.45	10.5	26.1	212.7	45.6	252.6	4.092	0.043	0.076
16	4708	ист. пляжные**	47.0	5.82	7.8	29.7	74.5	74.5	201.7	0.856	0.089	0.179
17	КМЧ-27/05	ист. Пийповские (№ 1)*	71.2	7.76	19.9	46.1	305.0	306.4	72.0	3.182	0.128	0.290
18	4707	Донная разгрузка в оз. Карымское	40.0	7.55	11.4	37.7	74.8	153.7	50.0	1.189	0.227	0.518
<i>Мутновский гидротермальный район</i>												
19	СДП-4	Донное поле	83.0	0.18	120.0	53.0	13000.0	2700.0	0.0	9.100	55.000	130.000
20	СДП-5	(влк. Мутновский,	84.0	-0.03	740.0	170.0	32000.0	8.5	0.0	32.000	340.000	920.000
21	СДП-9	грязевые котлы)***	75.0	-0.11	380.0	120.0	15000.0	2200.0	0.0	17.000	170.000	490.000
22	Гк-2/Д	ист. Дачные (грязевой котел)*	91.1	3.06	6.2	20.0	0.7	230.5	0.0	0.000	0.307	0.891
<i>Вулкан Малый Семячик</i>												
23	KB-68	оз. Троицкое *	35.7	1.38	26.9	360.7	1633.0	2332.6	0.0	4.109	16.186	52.698
24	KB-69		35.0	1.42	25.0	344.7	1576.2	2693.5	0.0	5.841	20.690	67.694
25	KB-71		37.0	1.20	21.2	376.8	1617.0	2070.1	0.0	5.229	11.915	42.952
<i>Местные атмосферные осадки</i>												
26	KB-50	Дождь (кальдера Узон)**	10.0	7.10	0.1	3.2	1.0	2.4	11.0	0.017	0.274	0.140
27	4604	Дождь (кальдера Академии Наук)**	12.0	6.90	0.4	2.0	0.7	2.9	2.0	0.122	0.101	0.014
<i>Вулканогидротермальная система Невада-дель-Руиз (Колумбия)****</i>												
28	G-1	Agua Hedionda	13.9	5.9	2.7	30.5	1.8	97.0	140.3	—	0.0001	0.00001
29	G-2	Rio Molinos	15.9	8.8	7.8	57.3	50.7	172.9	73.2	—	0.00002	0.000001
30	G-3	Nereidas	50.4	6.1	17.6	130.3	22.0	297.8	573.4	—	0.0002	0.00001
31	G-4	Botero Londono	79.5	7.7	82.1	48.1	1006.9	65.3	85.4	—	0.0007	0.0027
32	G-5	Termal La Gruta	33.5	1.6	55.1	177.1	514.1	3544.8	0.0	—	0.0892	0.1544
33	G-6	Hotel 1	59.8	1.4	70.0	241.7	737.4	5005.0	0.0	—	0.0646	0.1449
34	G-7	Hotel 2	62.6	1.4	75.5	256.1	776.4	5398.9	0.0	—	0.0007	0.1471

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
35	G-8	Agua clainete	59.3	1.0	226.0	246.5	1265.7	10586.4	0.0	—	0.1270	0.3608
36	G-9	Quebrada La Gruta	15.3	2.1	33.6	60.9	174.8	1210.4	0.0	—	0.0204	0.0425
37	G-10	Agua Blanco	29.1	3.3	10.2	416.0	49.3	1546.6	0.0	—	0.0874	0.0151
38	G-11	Rio Lagunillas	6.8	3.6	1.2	16.4	3.2	134.5	0.0	—	0.0069	0.0040
39	G-12	Rio Guali	7.2	3.5	6.3	107.4	28.0	554.3	0.0	—	0.0283	0.0092
40	G-13	Rio Azufrado	16.0	3.4	15.2	165.3	54.6	1546.6	0.0	—	0.0785	0.0060
41	G-14	FT Guali	59.2	2.8	10.9	347.5	46.1	1508.2	0.0	—	0.0832	0.0067
42	6	Гидротерм. поле. Рейнбоу (Атл. ок.)*****	365.0	2.8	20.0	67.0	750.0	—	—	—	15.557	7.686
43	1/Д	Морская вода*****	2.0	7.8	387.0	408.0	19354.0	2225.0	142.3	4.529	0.003	0.001

* [Карпов и др., 2014].

** Наши данные.

*** [Бортникова и др., 2009].

**** [Inguaggiato, 2015].

***** [Дубинин, 2006].

Температурная зависимость распределения La+Ce в термальных водах выражена не очень ярко (рис. 7), что может объясняться существенным влиянием холодных поверхностных вод, смешивающихся с термальными водами в разных пропорциях в зависимости от погодных условий. Косвенно это подтверждается результатами мониторинга температуры, проведенного нами на источниках Аркашин и Сквородка (рис. 8). Видно, что повышение температуры, т.е. увеличение притока глубинных термальных растворов, хорошо коррелируется со сменой сезонов. Тем не менее и на рис. 7 наивысшие значения содержаний La+Ce наблюдаются преимущественно в гидротермах с наивысшими температурами.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечают авторы ряда статей, поведение РЗЭ в геотермальных системах связано: 1) с составом вмещающих пород, 2) с анионным составом воды, 3) с составом вторичных минералов, 4) с процессами абсорбции при разных значениях pH, связанными с нулевым зарядом на твердых поверхностях [Brookins, 1989; Wood, Shannon, 2003; Карпов и др., 2013; Inguaggiato et al., 2015]. В связи с этим мы полагаем, что La и Ce в кальдере Узон и в аналогичных гидротермальных системах переносятся главным образом субщелочными растворами, содержащими значительные количества глубинной Cl—Na компоненты. Наиболее показательна в этом отношении гидротермальная система кальдеры Узон. Помимо геофизических данных [Мороз и др., 2014], о глубинном питании этой гидротермальной системы от неглубоко залегающего под кальдерой магматического очага могут свидетельствовать и некоторые петрохимические данные. Так, Г.М. Гуднер [Goodner, 2015] исследовал стекла в андезитах маара, в котором находится оз. Дальнее (кальдера Узон), и отметил, что их составы являются характерными для магм зон субдукции. Однако полученные им результаты петрографических и химических анализов не исключают гипотезу о том, что маар сформировался за счет взаимодействия магмы неглубоко залегающего магматического очага с грунтовыми водами.

Практический интерес имеют данные по общему выносу РЗЭ с термальных полей. Самые крупные ручьи, дренирующие термальные поля кальдеры Узон, вытекают из Фумарольного и Хлоридного озер (см. рис. 2). Проведенные нами расчеты их расходов, с использованием определенных концентраций РЗЭ в их водах, дали сток с этих объектов примерно 12 кг/год суммы La+Ce (табл. 3). Эти ручьи текут в общий бассейн седиментации — в оз. Центральное, которое объединяет поверхностные зоны всех гидротермальных разгрузок кальдеры Узон.

В это же озеро попадают и воды ручья, дренирующего Оранжевое поле, в глинах и гидротермах которого обнаружено самое высокое содержание РЗЭ. Общий вынос La+Ce водами с Оранжевого поля намного ниже стока с Хлоридного и Фумарольного озер, что объясняется низким расходом руч. Оранжевый (0.5 л/с). Следует отметить, что отношение La / Ce в водах источников на Оранжевом поле намного ниже, чем в водах двух исследованных озер. В наиболее кислых гидротермах, вскрытых здесь закопашками в глинах, обогащенных соединениями серы, содержание Ce сильно превалирует над La. Механизмом для такого тренда является формирование вторичных окисленных фаз Fe и S (т. е. ярозита, каолинита, гетита и др.). Такие минералы могут формироваться в микробных сообществах и способны

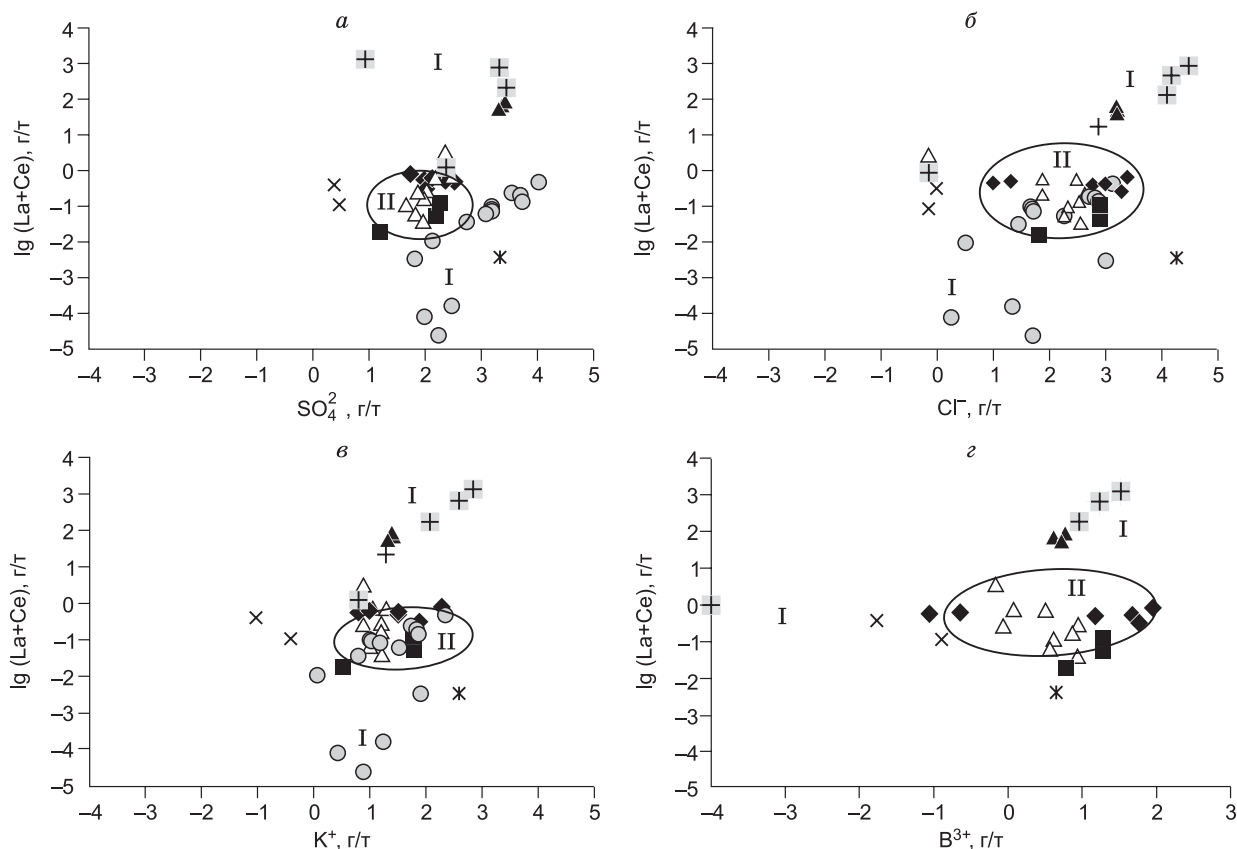


Рис. 6. Графики отношений содержаний в термальных водах $\lg(La + Ce)$ к SO_4^{2-} (а), Cl^- (б), K^+ (в), B^{3+} (г).

Усл. обозн. см. на рис. 4.

долго сохраняться в горных породах [Лазарева и др., 2012]. Все они также могут в различной степени присоединять La и Ce в виде абсорбированных элементов или в виде замещений в минеральной структуре [Alarcon et al., 2014].

Как было отмечено выше, образцы кальцита имеют существенно более низкие концентрации лантана по сравнению с церием. В этом случае бикарбонат становится важным анион-лигандным комплексом, в результате чего эффективное комплексообразование (разделение элементов) происходит в близонейтральных и щелочных условиях.

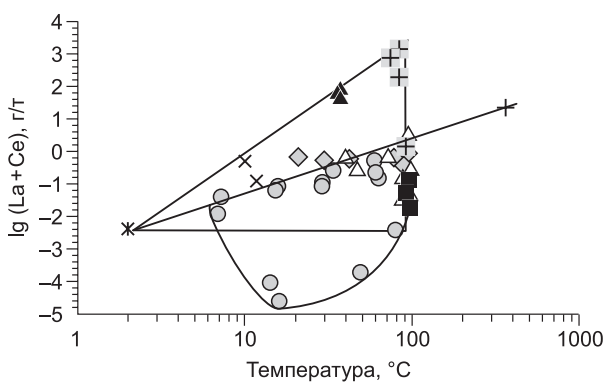


Рис. 7. График зависимости $\lg(La + Ce) / T$ для гидротерм Камчатки и других регионов.

Усл. обозн. см. на рис. 4.

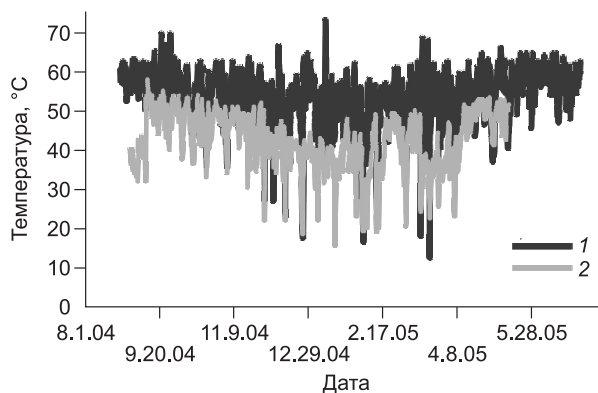


Рис. 8. Результаты мониторинга температурно-режима источников Аркашин (1) и Сковородка (2) в кальдере Узон с 01 августа 2004 г. по 28 мая 2005 г.

Даты на графике приведены в американском формате.

Таблица 3. Масштаб вынос La и Ce из термальных полей и озер в кальдере Узон (август, 2014 г.)

№ проб	Место отбора	T, °C	pH	Q, л/с	Содержание		Вынос				
					мкг/л		мг/с		кг/год		
					La	Ce	La	Ce	La	Ce	La+Ce
7680	Сток с оз. Фумарольное	23.0	2.6	84.0	0.24	0.67	0.020	0.056	0.630	1.770	2.400
7660	Сток с оз. Хлоридное	27.0	3.1	345.0	0.24	0.67	2522.400	7253.200	2.520	7.250	9.770
7672	Сток с Оранжевого поля	24.5	2.3	0.5	0.51	1.61	0.0003	0.008	0.008	0.025	0.033

Мы полагаем, что пульсирующий характер гидротермальных систем является значимой движущей силой, способствующей вариациям окислительных состояний Ce, и, таким образом, изменяющей его мобильность по сравнению с La. В ультракислых системах Ce не дифференцируется от La, поскольку они ведут себя одинаково. Именно обогащенные ионами SO_4^{2-} и Cl^- гидротермы обеспечивают обогащение анион-лигандов лантаном и церием.

Зависимость La+Ce от pH, показанная на рис. 5, предполагает, что конгруэнтное выщелачивание этих элементов происходит из глубинных изверженных пород. Тренд камчатских гидротерм по содержанию La и Ce, показанный на рис. 5, практически параллелен тренду, наблюдаемому в гидротермальной системе Колумбии [Inguaggiato et al., 2015].

Повышенные значения La+Ce на Камчатке по сравнению с Колумбией можно объяснить составом пород зон субдукции и степенью частичного плавления и фракционной кристаллизации, происходящих в магматических дуговых системах.

В работе [Kalacheva et al., 2016] отмечены дополнительные характеристики, осложняющие процессы смешения за счет кипения—конденсирования, происходящие в кислых водах гидротермальной системы влк. Эбеко (о. Парамушир, Северные Курилы), расположенного в пределах Курило-Камчатской островной дуги. Для Эбеко характер взаимосвязи РЗЭ с изотопным составом Sr предполагает конгруэнтное разбавление глубинных вулканических флюидов за счет смешения с близповерхностным водоносным горизонтом. Концентрации РЗЭ (La+Ce) в водно-грязевых котлах влк. Эбеко (pH = 1—2) подобны значениям, полученным для влк. Мутновский [Бортникова и др., 2009] и Колумбии [Inguaggiato et al., 2015].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флюиды камчатских гидротермальных систем проявляют широкий диапазон содержаний La+Ce, коррелирующих с таким же широким диапазоном значений pH.

Изверженные породы Камчатки демонстрируют линейный тренд повышения содержаний La+Ce по мере повышения содержания SiO_2 (от базальтов до риодацитов). Гидротермально измененные породы изученных гидротермальных систем имеют общий тренд повышения содержаний La+Ce по мере выщелачивания SiO_2 .

Высокая степень корреляции между уровнем pH и содержанием в растворах La+Ce говорит в пользу конгруэнтного разложения изверженных пород, поступивших из глубин вулканической системы, под воздействием гидротермальных растворов.

Аномально-высокое содержание La+Ce в глинистых породах можно объяснить также абсорбцией их высокоактивной поверхностью окси/гидрокси, сульфатных и сульфидных фаз, насыщающих гидротермальные глины.

Часто наблюдаемое пульсационное изменение всех параметров флюидных гидрологических потоков в геотермальной системе, вероятно, находится под влиянием циклов глубинной магматической активизации, солнечного нагрева/охлаждения, синоптических событий высокого/низкого давления, и, возможно, приливно-отливных колебаний. Этими пульсациями контролируются температурные и окислительно-восстановительные условия среды, и, в зависимости от них, растворы обогащаются редкоземельными элементами.

Авторы выражают благодарность Майклу Родену, Гамильтону Гуднеру, Лоре Фэкрелл и Анне Сашенковой за содействие в проведении полевых работ. За обсуждение вопросов, связанных с химией вулканических пород и глинистых минералов авторы признательны академику Н.Л. Добрецову и д.г.-м.н. С.М. Жмодику.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF-Global и ДВО РАН № RUG1-7086-ПК-13, а также NSFEAR-BE-0221905 и 17-05-00257.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бортникова С.Б., Гавриленко Г.М., Бессонова Е.П., Лапухов А.С. Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2009, № 6, с. 26—43.

- Гриб Е.Н., Перепелов А.Б., Леонов В.Л.** Геохимия вулканических пород Узон-Гейзерной депрессии (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2003, № 4, с. 11—28.
- Гриб Е.Н., Леонов В.Л., Перепелов А.Б.** Геохимия вулканических пород Карымского вулканического центра // Вулканология и сейсмология, 2009, № 6, с. 3—25.
- Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Брянская А.В., Морозова В.В., Тикунова Н.В., Пельтек С.Е., Карпов Г.А., Таран О.П., Огородникова О.Л., Кириченко И.С., Розанов А.С., Бабкин И.В., Шуваева О.В., Чебыкин Е.П.** Геологические, гидрогеологические и микробиологические особенности Нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1-2), с. 56—88.
- Дубинин А.В.** Геохимия редкоземельных элементов в океане. М., Наука, 2006, 360 с.
- Ерошев-Шак В.А., Золотарев Б.П., Карпов Г.А., Артамонов А.В.** Вторичные изменения базальтов и дацитов в кальдере Узон (Камчатка) // Литология и полезные ископаемые, 1998, № 2, с. 195—206.
- Карпов Г.А.** Физико-химические условия современного рудоотложения на термальном поле Узона // Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М., Недра, 1974, с. 223—231.
- Карпов Г.А.** Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. М., Наука, 1988, 183 с.
- Карпов Г.А., Павлов А.Л.** Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. Новосибирск, Наука, 1976, 99 с.
- Карпов Г.А., Николаева А.Г., Акимов В.Н., Гальченко В.Ф.** Эволюция режима и физико-химических характеристик растворов новообразованного гейзера в кальдере Узон (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2012, № 3, с. 3—13.
- 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. 1—14.
- Карпов Г.А., Николаева А.Г., Бычков А.Ю., Калачева Е.Г., Карданова О.Ф.** Геохимия РЗЭ в гидротермах Узон-Гейзерной гидротермальной системы (Камчатка) // Материалы Второй Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», 6—11 сентября 2015 г., Владивосток, ДГИ ДВО РАН, 2015, с. 270—274.
- Лазарева Е.В., Анисимова Н.С., Брянская А.В., Огородникова О.Л., Жмодик С.М.** Особенности минералообразования в микробных сообществах, развивающихся по изливу источника Термофильный (кальдера Узон, Камчатка) // Труды Кроноцкого государственного биосферного заповедника. Вып. 2 / Ред. В.И. Мосолов. Петропавловск-Камчатский. Камчатпресс, 2012, с. 143—156.
- Леонов В.Л., Гриб Е.Н.** Структурные позиции и вулканизм четвертичных кальдер Камчатки. Владивосток, Дальнаука, 2004, 189 с.
- Мороз Ю.Ф., Карпов Г.А., Мороз Т.А., Николаева А.Г., Логинов В.А.** Геоэлектрическая модель кальдеры Узон на Камчатке // Вулканология и сейсмология, 2014, № 5, с. 38—51.
- Николаева А.Г., Карпов Г.А., Карданова О.Ф.** Распределение редкоземельных элементов (La, Ce) и полиметаллов (Cu, Zn, Pb) в глинистых аргиллизитах и минеральных осадках Узон-Гейзерного геотермального района // Вулканизм и связанные с ним процессы, 30-31 марта 2015 г. Петропавловск-Камчатский, ИВиС ДВО РАН, 2015, с. 240—246.
- Пилипенко Г.Ф.** Гидрогеологическая обстановка кальдеры Узон // Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М., Недра, 1974, с. 70—83.
- Alarcon R., Gavia J., Dold B.** Liberation of adsorbed and co-precipitated arsenic from jarosite, schwertmannite, ferrihydrite, and goethite in seawater // Minerals, 2014, v. 4, p. 603—620.
- Brookins D.G.** Aqueous geochemistry of rare earth elements // Geochemistry and mineralogy of rare earth elements / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Rev. Miner., 1989, v. 21, p. 201—225.
- Fackrell L.** Understanding thermophilic ammonia-oxidizing archaea environments across extreme redox gradients. MS thesis. Advisor: Paul Schroeder. Department of Geology, University of Georgia, 2015, 73 p.
- Goodner H.M.** Origins of the Lake Dal'ny maar in Uzon Caldera, Kamchatka, Russia. Senior Thesis, Advisor Michael F. Roden. Department of Geology, University of Georgia, 2014, 37 p.
- Inguaggiato C., Censi P., Zuddas P., Londono J. M., Chacon Z., Alzate D., Brusca L., D'Alessandro W.** Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia) // Chem. Geol., 2015, v. 417, p. 125—133.
- Kalacheva E., Taran Yu., Kotenko T., Hattori K., Kotenko L., Solis-Pichardo G.** Volcano-hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: Geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur // J. Volcanol. Geotherm. Res., 2016, v. 310, p. 118—131.

Karpov G.A. Metal-bearing capacity of modern hydrothermal systems of Kamchatka // Tectonics, magmatism and metallogeny. Proceedings of the Interim IAGOD conference, Vladivostok (Russia), 1-20 September 2004. Vladivostok, Dalnauka, 2004, p. 643—646.

Karpov G.A., Fazlullin S.M. The creation and prolonged existence of the zone of molten native sulfur at the bottom of thermal lake within the volcanogenic-hydrothermal system (Uzon caldera, Kamchatka) // Proceedings of the 8th International symposium on water-rock interaction-wri-8. Vladivostok, Russia, 15—19 august 1995. A.A. Balkema, Rotterdam, 1995, p. 307—310.

Kyle J., Schroeder P.A., Wiegel J. Microbial silicification in sinters from two terrestrial hot springs in the Uzon Caldera, Kamchatka, Russia // Geomicrobiol. J., 2007, v. 24, p. 627—641.

Marshall J.L., Marshall V.R. Rediscovery of the elements: the rare earths — The beginning // Hexacon, 2015, v. 106, № 3, p. 40—45.

Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids // Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, v. 53, p. 745—750.

Wilde F.D., Radtke D.B., Gibs J., Iwatsubo R.T. National field manual for the collection of water-quality data: US Geological Survey techniques of water-resources investigations, 1998, Book 9, Chap. A-6.

Wood S.A., Shannon W.M. Rare-earth elements in geothermal waters from Oregon, Nevada, and California // J. Solid State Chem., 2003, v. 171, p. 246—253.

*Рекомендована к печати 2 ноября 2017 г.
Н.Л. Добрецовым*

*Поступила в редакцию
18 октября 2017 г.*