ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ГЛИНЫ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ЮЖНОЙ КАМЧАТКИ: НОВЫЙ ПОДХОД И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2012 г. С. Н. Рычагов*, В. Н. Соколов**, М. С. Чернов**

* Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН 683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9 e-mail: rychsn@kscnet.ru ** Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова 119991 Москва, Ленинские горы, 1 e-mail: sokolov@geol.msu.ru Поступила в редакцию 01.04.2010 г. Принята к печати 27.01.2011 г.

На примере Паужетского и Нижне-Кошелевского геотермальных месторождений (Южная Камчатка) получены физико-химические характеристики гидротермальных глин, образующих мощный (в среднем, 1.5–1.8 м) и распространенный на большой площади (до нескольких км²) приповерхностный горизонт пород, обладающих особыми петрофизическими и минералого-геохимическими свойствами. Установлено, что свойства гидротермальных глин определяются их микро- и наноструктурой, сложенной минеральными наночастицами алюмосиликатов, сульфатов, акцессорных и рудных минералов (прежде всего, сульфидов и оксидов железа) и аморфными фазами. Приповерхностный горизонт гидротермальных глин является длительноживущей (до 10 тыс. лет и более) высоко динамичной коллоидно-дисперсной минералого-геохимической системой, отражающей взаимодействие глубинных металлоносных флюидов с геологической средой в зоне гипергенеза геотермальных месторождений.

Ключевые слова: геотермальное поле, аргиллизированные породы, гидротермальные глины, геохимический барьер, горизонт "синих глин", микроструктура, наночастицы.

ВВЕДЕНИЕ

Гидротермальные глины и аргиллизированные породы широко распространены в областях современного вулканизма. Известно, что залегающие вблизи и на дневной поверхности гидротермальные глины могут играть роль верхнего водоупорного горизонта и теплового экрана в структуре геотермальных месторождений [1], а развивающиеся по тектоническим нарушениям на глубину 500 и более метров зоны аргиллизации влияют на формирование системы блоков, обладающих контрастными петрофизическими свойствами пород и различными термодинамическими параметрами циркулирующих в них трещинно-поровых растворов [2, 3].

Изучение поведения химических элементов, прежде всего металлов, на современных геотермальных полях: условий их концентрирования, механизмов привноса и перераспределения, источников элементов – все эти вопросы остаются актуальными в геохимии гидротермальных минерало-рудообразующих процессов. В посвященных гидротермальным глинам и слагающим их минералам исследованиях Д.С. Коржинского, С.И. Набоко, В.Л. Русинова, В.А. Ерощева-Шака, Дж. Хемли, А. Рейес и других ведущих ученых изучены условия образования аргиллизированных пород в областях современного и древнего вулканизма, детально рассмотрен минеральный состав зон серно- и углекислотного выщелачивания в общем контексте эволюции гидротермального метаморфизма вулканогенных пород, предложены механизмы образования глинистых и некоторых рудных минералов (в частности, пирита), рассмотрены особенности процесса аргиллизации как показателя регрессивной направленности гидротермально-метасоматических изменений [4—9].

При этом вне поля зрения остался один из важнейших аспектов формирования аргиллизированных пород. Детальное послойное опробование приповерхностного горизонта гидротермальных глин показало, что он является сложным, эволюционирующим в течение всего времени формирования толщи глин, геохимическим барьером [10]. Известно, что тонкодисперсные глинистые породы служат типичными природными наноматериалами [11], а в сорбции химических элементов в зоне гипергенеза геотермальных месторождений активное участие принимают коллоидные формы сульфидов, серы, кремнезема и др. соединений [12–14]. Эти факторы позволяют обратить внимание на гидротермальные глины как на длительноживущую (в течение голоцена или дольше) высоко динамичную коллоиднодисперсную минералого-геохимическую систему, функционирующую на макро-, микро и наноуровнях в зоне гипергенеза геотермальных месторождений.

ОБЪЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ: КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Исследования выполнены на термальных полях одного из наиболее крупных геотермальных и рудных районов Камчатки: Паужетско-Камбально-Кошелевского. Район расположен в пределах внутренней зоны Курило-Камчатской островной дуги на сочленении трех основных вулканических поясов Камчатки [15] (рис. 1). Район занимает центральное положение в выделенной ранее субкольцевой тектоно-магматической структуре, представляющей собой пологий аккумулятивнотектонический свод размером 35 × 50 км, осложненный вулкано-тектонической депрессией четвертичного возраста размером в плане 20 × 25 км. Породы района сформированы, в целом, в два этапа: нижний структурный ярус сложен туфами и туффитами неогенового (миоцен-плиоценового) возраста, верхний – плейстоцен-голоценовыми вулканитами. В пределах верхнего структурного яруса расположены объекты, исследуемые в работе: Паужетская и Кошелевская гидротермально-магматические системы, эксплуатируемое Паужетское и разведанное Нижне-Кошелевское геотермальные месторождения, тектономагматическое поднятие Камбального хребта и приуроченные к этим структурам локальные термоаномалии (рис. 1).

Паужетское геотермальное месторождение известно в стране и за рубежом благодаря строительству первой в СССР ГеоЭС установленной мощностью 11 МВт_э. Месторождение устойчиво эксплуатируется с 1966-1967 гг. Оно имеет классическую для гидротермальных систем областей современного вулканизма блоково-слоистую структуру: два водоносных горизонта, расположенные на глубинах, в среднем, 100-350 м и 500-750 м, приурочены к залегающим субгоризонтально толщам псефитовых и агломератовых туфов Паужетской свиты и туфобрекчий Алнейской серии. Нижним водоупорным комплексом служат Анавгайские песчаники, средним – Голыгинские игнимбриты, верхним – мелко-тонкообломочные туффиты Верхнепаужетской подсвиты. Породы разбиты на субвертикальные блоки за счет внедрения малых интрузий габбро-диоритов и активных тектонических подвижек в доголоцена примере Верхне-Паужетского термального поля. На поверхности поля разгружаются слабо кислые гидрокарбонатно-сульфатные воды с минерализацией до 500-600 мг/л, температура растворов и гидротермальных глин не превышает 98°С. Эта геологическая структура характеризуется локальным тектоно-магматическим поднятием пород в позднечетвертичное время, наличием современного потока хлоридно-натриевых парогидротерм, восходящего из нижнего водоносного горизонта; образованием приповерхностной (0-150 м) зоны перехода жидкость-пар с кварц-адуляровыми метасоматитами и рудными геохимическими барьерами на границах зоны [16]. Все это предопределило интерес к изучению приповерхностного горизонта гидротермальных глин, перекрывающих термальное поле непрерывным чехлом на площади более $150 \times 200 \text{ м}^2$, и, вероятно, активно участвующих в протекающих здесь минерало-рудообразующих процессах.

новое время и современный период [1]. Изучение

гидротермальных глин выполнено, в основном,

Нижне-Кошелевское геотермальное месторождение стоит в одном ряду с крупнейшими пародоминирующими месторождениями мира: Лардерелло (Италия), Матсукава (Япония), Гейзерс (США), Камоджанг (Индонезия). Его прогнозные ресурсы оценены в 210 кг/с сухого пара [17]. На основании разведочного бурения выделена крупная зона перегретого пара, расширяющаяся на глубину более 1.5 км. Разгрузка тепла на дневной поверхности сосредоточена в котловине размером 250 × 500 м², состоящей из серии взрывных и эрозионных воронок. Энергетическая мощность термоаномалии составляет 25 Гкал/сек. [18]. В ее пределах разгружаются кислые и слабо кислые сульфатные и гидрокарбонатно-сульфатные аммониевые воды, насыщенные углекислым газом, сероводородом, метаном, тяжелыми углеводородами [19]. Температура пара в фумаролах достигает 127°С, в гидротермальных глинах преобладают температуры 98-105°С. Вследствие активных высокотемпературных газо-гидротермальных процессов формируется практически непрерывный приповерхностный горизонт глин средней мощностью 1.5–1.8 м, перекрывающий термоаномалию. Предварительные исследования гидротермальных глин позволили наметить связь между глубинными геотермальными и приповерхностными минералого-геохимическими и гидрогеохимическими процессами [10, 20].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Полевое изучение гидротермальных глин состояло в проходке шурфов и скважин колонкового бурения до основания толщи, детальном описании вскрытых разрезов, послойном отборе проб, в среднем, через каждые 15–20 см с измере-

генового (7) и четвертичного (8) возраста; 9 – поля гидротермально измененных порол, а – вторичных кварцитов, б – аргиллизитов; 10 – основные современные термоаномалии района: 1 – Первые Горячие Ключи (Пионерлагерь), 2 – Вторые Горячие Ключи (Паужетское месторождение), 3 – Северо-Камбальная, 4 – Цен-трально-Камбальная, 5 – Южно-Камбальная, 6 – Верхне-Кошелевская, 7 – Нижне-Кошелевская. ных геологических съемок масштаба 1 : 200 000. На врезке показаны основные вулканические пояса Камчатки: I – Западно-Камчатский, II – Центрально-Кам-Рис. 1. Геологическая карта-схема Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального района. Обобщены материалы научных исследований и государственчатский, III – Восточно-Камчатский. На основной схеме обозначены: I – вулканиты фундамента (лаво-пирокластические отложения); 2 – вулканогенно-осацочные отложения (туффиты) Паужетской свиты; 3 – игнимбриты; 4 – андезидациты – андезибазальты Кошелевского вулканического массива; 5 – вулканиты лавы, пирокластические потоки, экструзии) Камбального хребта; 6 – пирокластические отложения (пемзы); 7, 8 – субвулканические и экструзивные тела нео-





нием температуры и некоторых других физических характеристик слоев, отмучивании глинистых минералов и получении серого шлиха. Одновременно проводилось гидрогеохимическое опробование всех типов вод, разгружающихся вблизи горных выработок, с измерением на месте pH, Eh, солености и температуры.

Лабораторные исследования включали: описание минерального состава глин и выделенной из них тяжелой фракции и акцессорных минералов с помощью бинокулярного микроскопа МПСУ-1, количественный минералогический анализ стандартным рентгенографическим методом, изучение состава и микростроения глин с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1450VP, оснащенного энерго-дисперсионным спектрометром INCA 300; химический анализ глин методом рентгено-флуоресцентной спектрометрии на приборе "S4 PIONEER"; атомноабсорбционный анализ на определение содержания Аи; атомно-флуоресцентный анализ концентраций Hg; общий химический анализ термальных вод. На этапе обсуждения материалов исследований использовались полученные ранее данные изотопного анализа стронция в термальных водах, породах и глинах.

Лабораторные работы проведены в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ФГУП ЦНИГРИ и на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИН

Состав и структура гидротермальных глин, залегающих на поверхности термальных полей Паужетского месторождения и Камбального вулканического хребта, исследованы нами ранее [1]. Зона сернокислотного выщелачивания (от 0 до 0.2-0.3 м по глубине) представлена пестроцветными глинами, сложенными, в основном, диоктаэдрическими смектитами, каолинитом и лимонитом. Содержатся также: пирит в виде рассеянной вкрапленности (до 2-5 об. %), кварц, самородная сера, ярозит, гейландит, плагиоклазы. Под этими глинами в интервале глубин от 5-15 см до 20-35 см залегает слой "синих глин", синевато-серую до черной окраску которым придает пирит. Содержание пирита в этом слое колеблется от 15-20 до 35% и может достигать 90% на отдельных участках. Слой выделяется также относительно высоким содержанием минералов кремнезема (опала, халцедона, кварца), отмечаются гетит и гидрогетит, ярозит, гематит и отдельные зерна некоторых др. минералов. "Синие глины" образованы на субаквальном (сульфидном [21]) термодинамическом барьере и выделяются отно-

ГЕОХИМИЯ № 4 2012

сительно высокими концентрациями Au, Ag, Hg, щелочных и редких элементов [22, 23]. Мощность этого прослоя обычно не превышает 15–20 см. Под "синими глинами" залегает основная масса глин термальных полей, сложенных монтмориллонитом. Из остальных минералов устойчиво развиваются пирит (обычно равномерно рассеян), гематит, гетит и гидрогетит, полевые шпаты, минералы кремнезема (кварц, халцедон), иллитсмектит и хлорит-смектит, присутствуют магнетит и титаномагнетит [10].

Химический состав отложений последовательно меняется с глубиной (табл. 1). Верхний горизонт, представленный в данном случае "синими глинами", характеризуется пониженными значениями кремнекислоты, максимально высокими содержаниями глинозема и соединений серы (ппп – в табл. 1). Недостаток суммы химических компонентов в таблице является типичным для этого слоя и отражает образование в верхней части разреза глин повышенных концентраций легко летучих химических соединений. В нижележащих слоях растет количество SiO₂ и падает содержание соединений серы, что отражает увеличение роли алюмосиликатов в строении толщи глин. Основание толщи выделяется высокими значениями К₂О и, в целом, щелочей. Это, вероятно, связано с образованием калиевых полевых шпатов и гидрослюд в нижних слоях толщи глин. Отмеченная зональность характерна для термальных полей Паужетского месторождения и, отчасти, Камбального хребта.

Систематическое изучение разрезов гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (пройдено 25 шурфов и скважин от дневной поверхности до основания толщи глин) показало существенное отличие их строения от описанных выше: здесь не выделяется определенная зональность. Практически каждый из разрезов имеет индивидуальное строение. Поверхностный слой мощностью до 10-15 см является зоной интенсивного механического и химического выветривания с окислением сульфидов, магнетита и гематита, и высаживанием на аквальном температурном барьере сульфатов и самородной серы. Нижележащая толща соответствует, в основном, зоне углекислотного выщелачивания (монтмориллонит + хлорит-смектит + иллит-смектит + + гематит + магнетит + пирит), но с высоким содержанием пирита, марказита и минералов кремнезема. Характерно появление на различной глубине участков, линз, фрагментов слоев, насыщенных минералами кремнезема (халиелон. тридимит, кристобалит, опал) в ассоциации с пиритом. Горизонт "синих глин" либо не выделяется (на остывших участках), либо его мощность колеблется от 0.1 до более 1.0 м (непосредственно у фумарол, на парящих грунтах, в стенках кипящих котлов), а расположение по вертикали зави-

	Номера проб									
	ВхПП-1/06-1	ВхПП-1/06-2	ВхПП-1/06-3	ВхПП-1/06-4	ВхПП-1/06-5	ВхПП-1/06-6	ВхПП-1/06-7			
Компоненты	Интервал отбора проб, м									
	0.1-0.3	0.3-0.5	0.5-0.7	0.7-0.9	0.9-1.1	1.1–1.3	1.3–1.5			
	Содержание компонентов, мас. %									
SiO ₂	45.35	49.73	50.57	51.38	53.12	53.7	54.62			
Al_2O_3	24.33	19.62	19.55	18.94	18.56	18.35	18.47			
Fe ₂ O ₃	5.84	6.2	7.53	7	6.26	5.64	5.68			
FeO	1.44	1.65	0.79	0.86	0.93	1	1.01			
CaO	0.372	1.4	2.26	2.49	2.35	2.63	2.55			
MgO	1.82	4.92	2.76	2.73	2.61	2.52	2.24			
Na ₂ O	0.32	0.273	0.185	0.175	0.22	0.226	0.24			
TiO ₂	1.02	0.874	0.918	0.923	0.786	0.82	0.797			
K ₂ O	0.461	1.07	0.463	0.602	1.43	1.36	1.63			
MnO	0.109	0.226	0.111	0.117	0.114	0.119	0.11			
P_2O_5	0.093	0.13	0.106	0.144	0.115	0.134	0.128			
ппп	16.29	13.5	14.56	14.42	13.3	13.17	12.220			
Сумма	97.445	99.593	99.803	99.781	99.795	99.669	99.695			

Таблица 1. Химический состав гидротермальных глин Верхне-Паужетского термального поля в вертикальном разрезе толщи

Примечание. Химический анализ выполнен в Аналитическом Центре ИВиС ДВО РАН методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе "S4 PIONEER". Аналитики Е.В. Карташева и Н.И. Чеброва.

сит от положения и мощности зоны, проницаемой для паро-газовой струи. Химический состав глин Нижне-Кошелевской термоаномалии также обладает высокой изменчивостью (табл. 2). Глины на границе остывающего участка (НК-5/06) отличаются ровным содержанием большинства компонентов во всех слоях разреза и высокими значениями кремнекислоты, что связано с преобладанием монтмориллонита и других алюмосиликатов. Состав глин в разрезе высокотемпературной фумаролы (НК-11/06), наоборот, изменчив по всем компонентам. Таким образом, для разрезов гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии типична высокая неоднородность минерального и химического составов, повышенная концентрация пирита в ассоциании минералами кремнезема, резкая с изменчивость в строении толщи как по вертикали, так и по простиранию (рис. 2).

Исследование распределения в глинах благородных металлов, полиметаллов, ртути, щелочных и редкоземельных элементов показало, что в "паужетских" глинах высокими концентрациями этих элементов выделяется горизонт "синих глин" (Ag – до 500 мг/т, Sb – до 60 г/т, As – до 300 г/т, и др. [22]. Но при этом, в среднем, уровень концентраций рудных элементов в глинах не высок. В то же время, вся толща гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, а также Южно-Камбального термального поля, отличается повышенными значениями содержаний Au, Ag, Hg, B и др., и отсутствием эффекта концентрирования элементов на определенном геохимическом барьере [10, 20].

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРОЕНИЕ ГЛИН

По данным количественного минералогического анализа, в разрезах толщи глин Нижне-Ко-

	Номера проб										
17	НК-5/06 ШХ-1	НК-5/06 ШХ-2	НК-5/06 ШХ-3	НК-5/06 ШХ-4	НК-11/06 ШХ-1	НК-11/06 ШХ-2	НК-11/06 ШХ-3	НК-11/06 ШХ-4	НК-11/06 ШХ-5	НК-11/06 ШХ-6	
Компо- ненты				V	Інтервал от	бора проб,	М				
	0.1-0.3	0.3–0.5	0.5-0.7	0.7-0.9	0.2-0.4	0.4–0.6	0.6-0.8	0.8-1.0	1.0-1.2	1.2-1.35	
	Содержание компонентов, %										
SiO ₂	55.63	55.81	54.36	54.71	47.93	50.4	50.95	50.72	49.8	49.65	
Al ₂ O ₃	17.94	17.42	18.35	17.5	22.97	21.29	17.41	17.5	15.61	16.17	
Fe ₂ O ₃	6	6.29	6.69	7.19	5.62	5.69	7.17	7.85	9.12	10.25	
FeO	0.86	0.64	0.79	0.5	1	0.93	1.36	129	1.72	1.72	
CaO	0.94	1	1.04	1.08	0.252	0.586	1.95	1.94	2.24	3.09	
MgO	2.89	3.25	2.99	3.15	1.29	1.54	2.58	2.22	2.73	3.35	
Na ₂ O	0.143	0.123	0.148	0.134	0.27	0.236	0.224	0.348	0.182	0.554	
TiO ₂	1.45	1.21	1.44	1.31	1.35	1.22	0.896	1.14	0.906	1.05	
K ₂ O	0.184	0.163	0.22	0.143	0.272	0.484	0.88	1.38	0.968	0.695	
MnO	0.087	0.094	0.122	0.114	0.042	0.059	0.118	0.103	0.122	0.161	
P_2O_5	0.028	0.031	0.052	0.038	0.162	0.112	0.441	0.42	0.568	0.624	
ппп	13.35	13.67	13.43	13.88	17.23	16.06	14.73	13.71	14.13	11.6	
Сумма	99.502	99.701	99.632	99.749	98.388	98.607	98.709	98.621	98.096	98.914	

Таблица 2. Химический состав гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии в вертикальных разрезах толщи

Примечание. Химический анализ выполнен в Аналитическом Центре ИВиС ДВО РАН методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе "S4 PIONEER". Аналитики Е.В. Карташева и Н.И. Чеброва. НК-5/06 – шурф, пройденный на границе Верхнего участка. НК-11/06 – скважина, вскрывшая разрез высокотемпературной фумаролы.

шелевской термоаномалии преобладают глинистые минералы группы смектита. В верхнем слое отмечается присутствие смешанослойных образований типа каолинит-смектита. Пирит в виде тонкой фракции рассеян по всему разрезу (табл. 3). В разрезе шурфа НК-3/08 обнаружено присутствие кристобалита во всех изученных интервалах глубин. Глины Верхне-Паужетского термального поля являются более сложными по минеральному составу. В них преобладают минералы группы смектита и смешанослойных минералов типа каолинит-смектит, которые развиваются по всему разрезу. Горизонт "синих глин" (15-30 см) четко выделяется в разрезе по присутствию кварца, калиевого полевого шпата, альбита и более высокого содержания пирита.

В гидротермальных глинах Нижне-Кошелевской термоаномалии преобладают тонкодисперсные псевдоглобулярные микроструктуры, сложенные округлыми микроагрегатами наночастиц железистого смектита. Помимо этого, для пород верхней части разреза характерно присутствие доменоподобной микроструктуры, сложенной доменоподобными микроагрегатами пластинчатых наночастиц смешанослойных образований (каолинит-смектит с преобладанием смектитовых слоев), контактирующих друг с другом базальными поверхностями (рис. 3, а, б).

Микроструктуры гидротермальных глин из района Паужетского геотермального месторождения носят унаследованный характер и относятся к глобулярно-пластинчатому типу (рис. 3, в).



рита; 4 – гидротермальные глины зоны углекислотного выщелачивания с высоким содержанием пирита (глины, близкие по составу к "синим глинам"); 5 – то же, с высоким содержанием кремнезема, пирита и обломков пород; 7 – гидротермаль-Рис. 2. Разрезы толци гидрогермальных глин (ВхПП – Верхне-Паужетского термального поля, НК – Нижне-Кошелевской термоаномалии). *I* – Гидрогермальные глины зоны сернокислотного выщелачивания и физического выветривания пород; 2 – гидротермальные глины зоны углекислотного выщелачивания с относительно равномерно рассеянным пиритом; 3 – то же, с высоким содержанием в глинах агрегатов минералов кремнезема и более высоким содержанием пиные глины основания зоны углекислотного вышелачивания с большим количеством шебня подстилающих пород (подложка толщи). При этом в результате гидротермальной переработки обломков вулканического стекла образуются глобули диаметром 8–10 мкм (рис. 3, г), сложенные пластинчатыми наночастицами смектитового состава с высоким содержанием железа (псевдоморфозы по вулканическому стеклу). Для микроструктур всех изученных гидротермальных глин отмечается присутствие многочисленных микрокристаллов пирита кубической сингонии с размерами граней 1–4 мкм (рис. 3, д, е). "Синие глины" имеют особое строение: кристаллы пирита размером 0.5–1.0 мкм в ассоциации с глинистыми минералами образуют каркас структуры (рис. 3, е).

Исследование отдельных микрокристаллов и частиц на энергодисперсионном спектрометре показало значительное разнообразие катионов в их химическом составе: Fe, Al, Mg, Ti, Mn, Ca, K, Na, P, F, др. Диагностика многих минералов затруднена, что можно объяснить их малым размером и образованием колломорфных структур, типичных для начальных стадий раскристаллизашии силикатных, а также карбонатных, сульфидных и других гелей в гидротермальных условиях. Разнообразие катионного состава гидротермальных глин наиболее характерно для глин Нижне-Кошелевской термоаномалии.

В составе тяжелой фракции глин, в основном, преобладает пирит. Отдельные разрезы Нижне-Кошелевской термоаномалии выделяются высоким содержанием в шлихах агрегатов минералов кремнезема, другие – преобладанием гематита в верхних слоях с постепенным уменьшением количества зерен кварца и увеличением концентрации зерен пирита в нижних слоях. Для редких разрезов характерно разнообразие минерального состава шлиховых проб и увеличение количества магнетита (титаномагнетита) к основанию толщи. Наличие большого количества зерен пироксенов (до 65 об. %) в верхних горизонтах толщи отмечается для гидротермальных глин, образующихся в локальных эрозионных воронках - в условиях современной активной денудации окружающих коренных пород (андезитов). На других участках термоаномалии пироксен отсутствует, либо представлен отдельными зернами.

Серый шлих, полученный из гидротермальных глин Верхне-Паужетского термального поля, отличается от описанного выше и состоит, в основном, из кварца, магнетита, титаномагнетита, пирита, марказита, гематита. Пирит преобладает в горизонте "синих глин", в других слоях его количество постепенно увеличивается к основанию толщи, где он ассоциирует с кварцем. Магнетит присутствует во всех слоях. Характерно высокое содержание гематита (до 12–15 об. %), в основном, в средней части толщи гидротермальных глин.

Известно, что на эпитермальных золото-полиметаллических месторождениях одним из основных минералов, концентраторов рудных элементов, является пирит [1]. Пирит, образующийся в толще гидротермальных глин на геотермальных полях, в основном, находится в виде сложных агрегатов. Кубическая форма кристаллов характерна для отдельных разрезов толщи глин, в которых пирит ассоциирует с минералами кремнезема (тридимитом, кристобалитом и халцедоном) в зонах трещиноватости, проводящих пар. Низкие концентрации, высокая неравномерность и точечный характер распределения золота и ртути в срезах зерен пирита (по данным микрозондового анализа) на фоне высоких содержаний Аи (до 0.1-1.0 г/т) и Hg (до 10⁻³%) в валовых пробах (монофракциях) минерала по результатам атомноабсорбционного, количественного спектрального и атомно-флуоресцентного анализов – все это свидетельствует о нахождении этих элементов в форме микрочастиц (золотин и капелек самородной ртути) в дефектных структурах кристаллов: трещинах, сколах, порах и участках микродеформаций. Анализ данных химического состава монофракций и отдельных зерен пирита позволяет также акцентировать внимание на возможной большой роли поверхности кристаллов и агрегатов пирита в концентрировании микроэлементов. Исследования В.Л. Таусона с коллегами показали, что на поверхности зерен гидротермально синтезированных пирита и пирротина образуются "неавтономные минеральные фазы", накапливающие Аи, Ag, As, Cd c коэффициентом обогащения до 10^4 по сравнению с объемом кристаллов [24]. Характерной особенностью таких фаз является их стремление к избыточному растворению микропримесей, что повышает устойчивость фаз в гидротермальной среде. При изменении термодинамических условий и состава растворов эти фазы (представляющие собой тончайшие минеральные пленки) становятся неустойчивыми и служат своеобразным источником рудных элементов [25].

Изучение пирита с помощью сканирующего мультимикроскопа "CMM-2000-15" показало, что поверхности зерен имеют колломорфную почковидную (почковидную псевдоглобулярную) наноструктуру с размером обособлений от десятков микрон до нескольких нанометров. На рис. 4 показана наиболее типичная (почковидная псевдоглобулярная) наноструктура поверхности зерен пирита из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии. Ионное травление поверхностей зерен пирита аргоновой плазмой и последовательное определение химического состава на различной глубине среза методом ожеспектроскопии подтверждает наличие минеральной пленки толщиной до нескольких десятков РЫЧАГОВ и др.



Рис. 3. Микро- и наноструктуры гидротермальных глин: а, б, е – глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, в–д – глин Верхне-Паужетского термального поля. Пояснения по фрагментам рисунка – см. текст. Данные получены на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова В.Н. Соколовым и М.С. Черновым с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1450VP, оснащенного энерго-дисперсионным спектрометром INCA 300.

ангстрем, в которой содержание железа и серы закономерно растет на глубину, а кислорода и углерода уменьшается; кремний присутствует только в верхней части слоя (рис. 5). Обнаружены высокие содержания титана (до 5.2 ат. %) в составе пленки, что свидетельствует в пользу большой активности этого элемента в современных гидротермальных условиях (табл. 4).

Таблица 3. Минеральный состав гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (шурфы НК-1/07, НК-3/08) и Верхне-Паужетского тер-мального поля (шурф ВхПП-1/07)

ГЕОХИМИЯ

№ 4 2012

	y		Мин	неральный сос	тав глин, в об	%		
Номер образца	отбора (см)	Минералы группы смектита	Смешанослойные (каолинит-смектит)	Пирит	Кварц	Микроклин	Альбит	Кристобалит
HK-1/07-1	0 - 10	85.8	13.0	1.2	I	1	I	I
HK-1/07-2	10 - 30	99.2	Ι	0.8	Ι	Ι	Ι	Ι
HK-1/07-3	30-50	98.8	Ι	1.2	Ι	Ι	Ι	Ι
HK-1/07-4	50-70	99.7	Ι	0.3	Ι	Ι	Ι	Ι
HK-1/07-5	70-80	99.3	Ι	0.7	Ι	Ι	Ι	Ι
HK-1/07-6	80 - 100	9.66	Ι	0.4	Ι	I	Ι	Ι
HK-3/08-1	35-55	0.06	Ι	0.3	Ι	Ι	Ι	9.7
HK-3/08-2	55-80	93.5	Ι	1.1	Ι	Ι	Ι	5.4
HK-3/08-4	100-120	94.1	Ι	1.7	Ι	Ι	Ι	4.2
HK-3/08-5	120-140	90.3	Ι	2.1	Ι	Ι	Ι	7.6
HK-3/08-6	140-160	89.5	I	2.3	Ι	Ι	Ι	8.2
HK-3/08-9	200-225	94.1	Ι	1.4	Ι	Ι	Ι	4.5
ВхПП-1/07-1	0 - 10	64.7	33.2	2.1	Ι	Ι	Ι	I
ВхПП-1/07-2	10-15	74.1	25.1	0.8	Ι	Ι	Ι	Ι
ВхПП-1/07-3	15 - 30	29.8	33.7	4.0	21.3	1.8	9.3	Ι
ВхПП-1/07-4	30-35	82.9	15.9	1.2	Ι	Ι	Ι	Ι
ВхПП-1/07-5	35-55	9.66	Ι	0.4	Ι	Ι	Ι	Ι
ВхПП-1/07-6	55-60	85.7	13.6	0.8				
Примечание. Резул тодом. Аналитик с.	иьтаты получены н н.с. Крупская В.В	а кафедре инженерной и 3.	экологической геологии г	еологического о	ракультета МГУ	им. М.В. Ломоно	осова рентгено	рафическим ме-

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ГЛИНЫ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ

387

РЫЧАГОВ и др.



Рис. 4. Микро- и наноструктуры поверхности зерна пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии. Данные получены в ИВиС ДВО РАН Р.Г. Давлетбаевым с использованием сканирующего мультимикроскопа "CMM-2000-15".



Рис. 5. Изменение с глубиной химического состава "минеральной пленки", образующейся на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии. Данные получены в ФГУП ЦНИГРИ Ю.В. Щегольковым. Пояснения – см. по тексту и в табл. 4.

№№ образцов	Атомные концентрации элементов, %, до (первая строка) и после (вторая и третья строки) ионного травления в течение от 10 до 15 или 20 минут								
	Fe	S	Si	0	Ti	С			
HK-1/07-3(1)	8.3	12.5	1.4	9	—	68.8			
	9.6	18.2	_	4.9	_	67.3			
	23.6	39.1	_	5.2	—	32.1			
HK-1/07-3(2)	13.6	19.9	3.3	14.4	2.2	46.6			
	23.3	34.2	7.8	15.3	1.6	17.8			
HK-1/07-3(3)	_	9	3.5	12.4	—	75.4			
	12.1	16.9	1	5.2	_	64.8			
HK-1/07-4	10.7	6.5	8.7	28.6	_	45.5			
HK-6/07-1	13.6	11.1	_	20	1.9	53.4			
HK-6/07-3	7.8	2.4	6.3	25.2	4.9	53.4			
	11.6	1.3	2.4	22.7	5.2	56.8			
HK-6/07-5	7	12.2	1.3	13.5	2	64			
	25.8	26.2	1.7	18.8	1.7	25.8			
	24.5	40.1	1.8	11.5	-	22.1			

Таблица 4.	Распределение элементов	от поверхности на глуби	ну в зернах пирита,	, выделенного из гидро	этермаль-
ных глин Н	ижне-Кошелевской термс	аномалии			

Примечание. Определения выполнены в ЦНИГРИ Ю.В. Щегольковым. Параметры ионного травления: давление аргона в рабочей камере 2 х 10^{-5} Тор, энергия ионного пучка 2 кэВ, ток эмиссии 20 мА. Исследования состава поверхности пирита проведены на приборе LAS-3000 фирмы "Riber", оснащенном цилиндрическим зеркальным анализатором с энергетическим разрешением $\leq 0.3 \%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Послойное изучение разрезов гидротермальных глин, образующих на поверхности термальных полей Паужетского и Нижне-Кошелевского геотермальных месторождений выдержанную по площади (≥10⁵ м²) практически непрерывную толщу средней мощностью 1.5–1.8 м, позволяет сделать некоторые обобщения.

На термальных полях Паужетского месторождения под верхним слоем глин каолинит-лимонитового состава (зона сернокислотного выщелачивания) мощностью до 30 см залегает горизонт "синих глин" средней мощностью 20 см. Ниже формируются глины смектитового состава с гематитом, пиритом, ярозитом, баритом и некоторыми другими минералами. Этот горизонт не имеет определенной зональности, его мощность

ГЕОХИМИЯ № 4 2012

не превышает 150 см. Гидротермальные глины Нижне-Кошелевского месторождения имеют сложное строение, практически все разрезы отличаются друг от друга. Преобладающими минералами являются минералы группы смектита (смешанослойные иллит-смектиты и хлоритсмектиты), пирит и минералы кремнезема. Количество последних возрастает к основанию толщи и на отдельных участках, проницаемых для парогазовых струй: здесь происходит высаживание силикатного геля и его раскристаллизация в тридимит, кристобалит и халцедон. Поверхностный горизонт представлен зоной интенсивного механического и химического выветривания глин, мощность его крайне неравномерна (от 5-10 до 30-40 см) на площади термоаномалии. Эти глины сложены каолинитом, лимонитом, самородной серой и ее соединениями, сульфатами (барит,

гипс, ярозит) и высококремнистыми цеолитами; присутствует пирит, нередки обломки пород. Пирит образует скопления на различных участках термоаномалии и на разных горизонтах. Мощность пиритизированных слоев ("синих глин") колеблется от 10-20 до 100-150 см. Отдельные разрезы выделяются наличием двух и более слоев "синих глин" или представляют собой единый горизонт гидротермальных глин, насыщенных пиритом. Такие разрезы, как правило, приурочены к парящим грунтам, фумаролам, кипящим котлам, температурный и физико-химический режим которых определяется восходящими паро-газовыми струями (температура фумарол на устьях достигает 120-125°С, в составе газов преобладают СО₂, H_2S , SO_2 , углеводороды).

Горизонт "синих глин" служит геохимическим барьером: средние концентрации Аи составляют 6-10 мг/т, отдельные пробы содержат Ад – до 500 мг/т, Sb – до 60 г/т, As – 300 г/т. Этот геохимический и термодинамический барьер назван субповерхностным сульфидным барьером [21]. Поровые растворы горизонта "синих глин" являются кислыми и ультракислыми высокоминерализованными (до 70 г/л) сульфатно-хлоридными с высокими концентрациями Mn (1-2 мг/л), Fe (10-580 мг/л), Zn (4-340 мг/л), Cu (0.4-33 мг/л), Аи (0.39–14 мкг/л). Здесь происходит смена окислительно-восстановительного потенциала и температурного режима растворов. Ранее показано, что отложение золота из парогидротерм вблизи дневной поверхности определяется уменьшением содержания в водах сероводорода вследствие вскипания растворов; низкие значения рН (до 5) дестабилизируют бисульфидные комплексы, что приводит к образованию сульфидов мышьяка и сурьмы [26]. На начальной стадии раскристаллизации сульфиды имеют коллоидную форму, которая является эффективным концентратором Au, As, Sb, Hg, др. [23]. Сорбционная способность "синих глин" на Нижне-Кошелевском геотермальном месторождении усиливается за счет осаждения здесь кремнекислоты в форме силикатного геля (с последующей кристаллизацией в тридимит, кристобалит, халцедон и кварц): известно, что силикагель является хорошим сорбентом благородных металлов, полиметаллов, щелочных и редкоземельных элементов [10, 13, 14].

Ранее нами было установлено, что исследуемые геологические объекты находятся на различных этапах эволюции: Кошелевская гидротермально-магматическая система — на прогрессивном (высокотемпературном, с активной ролью магматических флюидов), Паужетская — регрессивном (остывающем, вне прямой связи системы с глубинным питанием) [27]. Это обстоятельство, по-видимому, определяет различия в химическом и минеральном составах и макростроении приповерхностного горизонта гидротермальных глин Паужетского и Нижне-Кошелевского геотермальных месторождений. Первые можно отнести к глинам зрелого типа (обладающих относительно стабильным составом и выдержанным строением), вторые - к глинам незрелого типа (отличающиеся высокой изменчивостью состава, макро- и микроструктуры). В глинах зрелого типа концентрация рудных элементов происходит на субаквальном (сульфидном) геохимическом барьере в течение всего времени формирования толщи. Возраст приповерхностного горизонта аргиллизированных пород, вероятно, определяется голоценом, согласно существующим оценкам продолжительности существования современных гидротермальных систем [6, 9, 27]. Динамично развивающиеся (молодые) гидротермальные глины обогащены рудными элементами во всех слоях, с тенденцией увеличения содержаний металлов к основанию толщи. Это позволяет говорить о приповерхностном горизонте гидротермальных глин как, в целом, о сложном геохимическом барьере, обладающем высокой сорбционной емкостью (рис. 6). По геолого-разведочным и изотопно-геохимическим данным источником металлов являются нижележащие вмещающие породы и газо-гидротермальный флюид, восходящий от апикальных частей субвулканической интрузии или с более глубоких горизонтов геотермального месторождения [17, 19, 28].

Гидротермальные глины отличаются сложным микростроением. Для глин Нижне-Кошелевской терманомалии характерно присутствие более тонкодисперсных псевдоглобулярных и доменоподобных микроструктур, сложенных наночастицами железистого смектита и смешанослойного минерала каолинит-смектита. Большое разнообразие катионов в химическом составе глин может обьясняться наличием в них участков, сложенных своеобразными минеральными смесями из кристаллических, аморфных и переходных минеральных фаз. Микроструктуры глин из района Паужетского геотермального месторождения носят унаследованный характер. Они относятся к глобулярно-пластинчатому типу и сложены пластинчатыми наночастицами железистого смектита. Образующийся в гидротермальных глинах пирит служит одним из основных минералов-конрудных элементов. Детальное центраторов изучение структуры минерала, включая особенности строения поверхности его зерен и кристаллов, позволит понять механизмы сорбции метал-



Рис. 6. Геолого-геохимическая модель образования толщи гидротермальных глин в структуре Нижне-Кошелевского геотермального месторождения. 1 -Субвулканическое тело диоритов; 2 -апикальная контактовая зона диоритов, сложенная брекчиями различного генетического типа; 3 -вулканогенно-осадочные породы; 4 -толща лав андезитов; 5 -лавы андезитов, андезибазальтов, являющихся верхним водоупором в структуре геотермального месторождения; 6 -гидротермальные глины; 7 -термодинамический и геохимический барьер; 8 -зоны тектонических разрывных нарушений; 9 - направления движения высокотемпературных газо-водных потоков; 10 -зона перехода "жидкость – пар" вблизи дневной поверхности; 11 -предполагаемая граница основной современной зоны кипения гидротерм над горячим субвулканическим телом диоритов, согласно [17].

лов, щелочных и редкоземельных элементов в современных геотермальных условиях.

Авторы признательны А.А. Нуждаеву, Р.Г. Давлетбаеву, О.В. Ковиной, Г.П. Королевой, Е.Г. Калачевой, М.Е. Блюмкиной, В.В. Шаниной, Д.З. Зухубая и другим своим коллегам по экспедиционным исследованиям за практическую помощь в получении фактического материала; сотрудникам аналитических лабораторий ИВиС ДВО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИГ СО РАН им. А.П. Виноградова и ФГУП ЦНИГРИ за большой объем высокоточных аналитических исследований; и всем специалистам, принявшим участие в обсуждение основных положений статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-05-00009а и 10-05-00503а) и Президиума ДВО РАН (проекты 09-II-CO-08-004, 09-II-CO-08-006 и 09-III-A-08-418).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Структура гидротермальной системы. М.: Наука, 1993. 298 с.
- 2. Ладыгин В.М., Рычагов С.Н., Васильева Ю.В., Румянцева Н.А., Вебер С.И. Петрофизические свойства метасоматитов Паужетского месторождения парогидротерм (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1991. № 6. С. 95–110.
- 3. Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Гончаренко О.П., Жатнуев Н.С., Коробов А.Д. Температурный режим вторичного минералообразования и структура температурного поля в недрах гидротермальной системы вулкана Баранского (о-в Итуруп) // Вулканология и сейсмология. 1994. № 6. С. 96–112.
- Ерощев-Шак В.А. Гидротермальный субповерхностный литогенез Курило-Камчатского региона. М.: Наука, 1992. 131 с.
- 5. Коробов А.Д. Гидротермальный литогенез в областях наземного вулканизма // Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. М.: ГИН, 1994. 50 с.
- Набоко С.И. Металлоносность современных гидротерм в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1980. 198 с.

391

- 7. *Русинов В.Л.* Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, 1989. 213 с.
- Hemley J.J., Jones W.R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis of hydrogen metasomatism // Econ. Geol. 1964. V. 59. № 4. P. 238–369.
- 9. *Reyes A.G.* Petrology of Philippines geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1990. V. 43. P. 279–309.
- 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. 39-56.
- 11. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
- 12. *Айлер Р.* Химия кремнезема (в 2-х частях). М.: Мир, 1982. 1128 с.
- Белоусов В.И., Рычагов С.Н., Фазлуллин С.М., Кузьмин Ю.Д., Исидоров В.А., Белоусова С.П. Кремнезем в высокотемпературных гидротермальных системах областей современного вулканизма // Экологическая химия. 1998. Т. 7. Вып. 3. С. 200–216.
- 14. *Чухров* Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.
- 15. Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки. М.: Наука, 1980. 172 с.
- 16. Жатнуев Н.С., Рычагов С.Н., Миронов А.Г., Королева Г.П., Стефанов Ю.М., Богданов Г.В. Пародоминирующая система и геохимический барьер жидкость-пар Верхнего термального поля Паужетского месторождения // Вулканология и сейсмология. 1991. № 1. С. 62–78.
- 17. *Писарева М.В.* Зона природного пара Нижнекошелевского геотермального месторождения // Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 52–63.
- Вакин Е.А., Декусар З.Б., Сережников А.И., Спиченкова М.В. Гидротермы Кошелевского вулканического массива // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 58–84.
- Лебедев М.М., Декусар З.Б. Проявление углеводородов в термальных водах Южной Камчатки // Вулканология и сейсмология. 1980. № 5. С. 93–97.

- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В., Королева Г.П. Характеристика приповерхностного горизонта гидротермальных глин Нижне-Кошелевского и Паужетского геотермальных месторождений // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 2. Выпуск № 12. С. 116–134.
- Пампура В.Д., Хлебникова А.А. Условия концентрирования золота в гидротермальных системах областей современного вулканизма // Современные проблемы теоретической и прикладной геохимии. Новосибирск: Наука, 1987. С. 101–110.
- Королева Г.П., Ломоносов И.С., Стефанов Ю.М. Золото и другие рудные элементы в гидротермальной системе // Структура гидротермальной системы. М.: Наука, 1993. С. 238–280.
- 23. Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В. Роль гидротермальных глин и образующегося в них пирита в современных рудно-геохимических процессах на геотермальных полях (Южная Камчатка) // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды: Материалы Всероссийской научной конференции (с участием иностранных ученых). Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2007. Т. 3. С. 103–108.
- 24. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Таусон В.Л. Особенности микроструктуры и химического состава неавтономных фаз на поверхности кристаллов гидротермально синтезированного пирротина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 12. С. 1–17.
- 25. *Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В.* Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 1–4.
- Eurens G.R., Khays R.R. Volatile and precious metal zoning in the Broadlands geothermal field, N.Z. // Econ. Geol. 1977. V. 72. N. 7. P. 1337–1354.
- 27. *Рычагов С.Н.* Эволюция гидротермально-магматических систем островных дуг // Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2003. 50 с.
- 28. Поздеев А.И., Нажалова И.Н. Геология, гидродинамика и нефтегазоносность Кошелевского месторождения парогидротерм, Камчатка // Вулканология и сейсмология. 2008. № 3. С. 32–45.