

УДК 553.08

НЕОБЫЧНАЯ РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КРЕМНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮЖНО-КАМБАЛЬНОГО ЦЕНТРАЛЬНОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ (КАМЧАТКА)

© 2024 г. Г. А. Пальянова^{1,*}, С. Н. Рычагов², Е. Н. Светова³, Т. Н. Мороз¹,
Ю. В. Сереткин¹, Е. И. Сандимирова², академик РАН Н. С. Бортников⁴

Поступило 13.07.2024 г.

После доработки 16.07.2024 г.

Принято к публикации 16.07.2024 г.

Исследованы образцы кремнистых отложений Южно-Камбального Центрального термального поля (ЮКЦ), содержащих уникальную рудную минерализацию. Для исследования использовались оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и спектроскопия комбинационного рассеяния. В кремнистых отложениях обнаружены повышенные концентрации и широкий спектр редких и редкоземельных элементов. Наряду с минералами кремнезёма (кварц, моганит, кристобалит-тридимитовый опал), оксидами (гематит, анатаз), гидроксидами (гётит), сульфатами (барит с примесями Sr, гипс), установлены сульфиды (пирит, марказит, халькопирит, халькозин), фосфаты (ксенотим-(Y) с примесями лантаноидов, S, Ca и As; берлинит, AlPO_4 с примесями V) и апатит. Выявлены субграфические сростания анатаза и кварца, нередко в ассоциации с пиритом. Подобная минерализация ранее не диагностирована в геотермальных системах Курило-Камчатского региона и отражает физико-химическую специфику глубинных металлоносных растворов ЮКЦ.

Ключевые слова: Камчатка; Южно-Камбальное Центральное термальное поле; кремнистые отложения; минеральный и химический состав; специфика рудоотложения газо-гидротермальными растворами

DOI: 10.31857/S2686739724110108

Курило-Камчатский регион входит в “Тихоокеанское огненное кольцо”, в котором находится большинство современных вулканов и крупнейших газо-гидротермальных систем мира: Гейзерс (США), Камоджанг (Индонезия), Мацукава (Япония), Кошелевская (Камчатка, Россия). На южной оконечности полуострова Камчатка расположен Паужетско-Камбально-Кошелевский геотермальный (рудный) район [1, 2]. Он включает в себя известное

Паужетское вододоминирующее геотермальное месторождение, которое активно эксплуатируется с 1967 года (Паужетская ГеоЭС установленной мощностью 12 МВт). В 15 км юго-западнее на склоне вулкана Кошелева в конце XX века разведано пародоминирующее Нижне-Кошелевское геотермальное месторождение (потенциальная электрическая мощность более 100 МВт). Третья крупная геотермальная система района приурочена к Камбальному вулканическому хребту – резургентному тектоно-магматическому поднятию в Паужетской кальдере. Основная часть хребта сложена цепочкой стратовулканов, экструзиями и субвулканическими телами плиоцен-плейстоценового возраста от андезидацитового до базальтового состава. Преобладают породы среднего состава (андезиты), в основном пропилитизированные и аргиллизированные. Современная гидротермальная деятельность в виде парогазовых струй и кипящих источников приурочена к осевой зоне хребта и локализована в трёх группах термальных полей (т/п): Северо-,

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

²Институт вулканологии и сейсмологии Российской Академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия

³Институт геологии Федерального исследовательского центра “Карельский научный центр Российской Академии наук”, Петрозаводск, Россия

⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва, Россия

*E-mail: palyan@igm.nsc.ru

Центрально- и Южно-Камбальной. Наиболее интересной для исследований, крупной по площади и мощной по выносу тепла (около 2000 ккал/сек) является Южно-Камбальная группа т/п. Она расположена в 7 км от активного кратера вулкана Камбальный и включает 3 т/п: Дальне-, Центрально- и Ближне-Камбальное.

На Южно-Камбальном Центральном термальном поле (ЮКЦ) (рис. 1 а), ранее был изучен комплекс минералов толщи гидротермальных глин и водных котлов [3]. Минеральный состав кремнистых отложений (разрушенных эрозией кремнистых “плащей”), распространённых на остывших участках термального поля, не исследован (рис. 1 а, контур 2). Между тем, кремнистые отложения широко распространены на геотермальных системах Камчатки (Паужетской, Мутновской, Узон-Гейзерной и других) и характеризуют условия разгрузки восходящих металлоносных флюидов. Таким образом, изучение кремнистых отложений ЮКЦ даст дополнительный материал к пониманию процессов минералообразования в геотермальных системах.

Для исследования минерального состава кремнистых отложений взяты несколько типичных образцов (рис. 1 б–е). Изготовлено и изучено около двух десятков шлифов и аншлифов. Петрографическое изучение шлифов кремнистых отложений выполнено с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-211. Электронно-микроскопические исследования

напылённых углеродом аншлифов были проведены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (“TescanOrsayHolding”), оснащённом системой микроанализа “INCA” Energy 450+ (Аналитический центр ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Новосибирск, аналитик Н. С. Карманов). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного пучка 1.5 нА и времени накопления спектров 20 сек. Пределы обнаружения рудных элементов составляли десятые доли процента. Погрешность определения основных компонентов с концентрацией более 10–15 мас.% не превышала 1 отн.%, а компонентов с концентрациями 1–10 мас.% – < 2 отн.%.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) минералов в образцах сняты при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с детектором LN/CCD на 1024 пикселя в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа Olympus BX41 (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Для возбуждения спектров использовалась длина волны 532 нм Nd:YAG-лазера. Время накопления сигнала в спектральном диапазоне комбинационного рассеяния 10–1200 см⁻¹ варьировалось от 20 до 40 мин.

КР спектры полиморфов кремнезёма получены на дисперсионном рамановском спектрометре Nicolet Almega XR (Thermo Fisher Scientific), оснащённом Nd:YAG лазером длиной волны 532 нм (ИГ ФИЦ “Карельский научный центр РАН”,

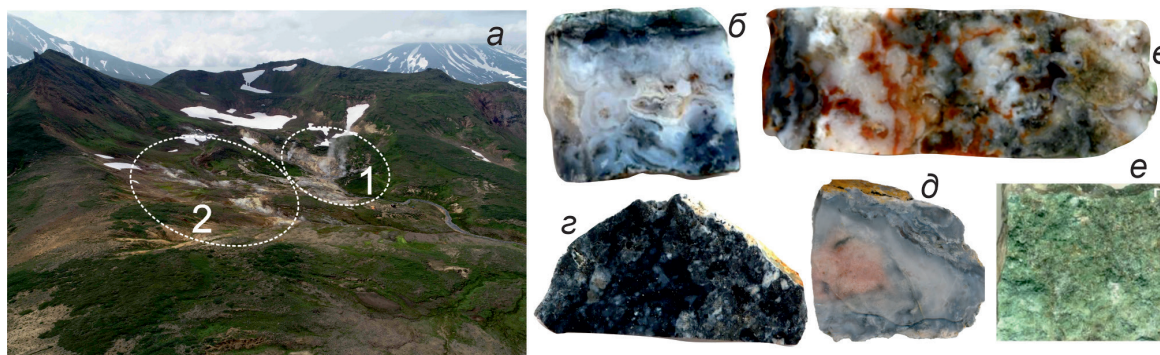


Рис. 1. Южно-Камбальное Центральное термальное поле (а): на дальнем плане справа – вулкан Кошелева, слева – Камбальный, на ближнем плане справа – горячий участок (контур 1), слева – холодный участок с кремнистыми отложениями (контур 2), на котором собирались образцы, и фото типичных образцов кремнистых отложений ЮКЦ (б–е): (б) кварц-халцедоновые образования с включениями темных прожилков, линз с сульфидами; на поверхности присутствуют “плёнки” (прожилки по трещинам отдельности) зелёного материала (№ 1/21); (в) образец с кавернами и тёмными прожилками, линзами, пятнами, характерными для приповерхностных зон вскипания (№ 4/21); (г) чёрно-серые неоднородные кремнистые отложения с сульфидами (№ 5/21); (д) образец с тёмно-серыми полосами с сульфидами в краевых частях (7/21); (е) образец с неполированной поверхностью: серые неоднородные кремнистые отложения, покрытые “плёнкой” зелёного цвета, толщина “плёнки” 3–5 мм (№ 9/21). Размер образцов от 2.5–5 до 5–7 см.

Петрозаводск). Анализ спектральных параметров (положение, полуширина и интенсивность пиков) произведён с помощью программного обеспечения OMNIC (версия 8.2). Содержание моганита измерено в соответствии с алгоритмом и калибровочной кривой, предложенным в работе [4].

Минеральный состав порошковых препаратов кремнистых образований (образцы № 1,4,7/21) изучен на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Scientific с медным излучением (ИГ ФИЦ “Карельский научный центр РАН”, Петрозаводск). Интенсивно окрашенные в чёрный цвет фрагменты образцов (№ 1,5/21) были выколоты, и дополнительно изучены на дифрактометре Stoe STADI MP (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, графитовый монохроматор) (ИГМ, Новосибирск). Отдельные фрагменты образца 5/21 и 9/21 были также изучены с использованием монокристалльного дифрактометра Stoe IPDS-2T (излучение $\text{MoK}_{\alpha 1}$, графитовый монохроматор) в геометрии Гандольфи. Интегрирование накопленных двухкоординатных фреймов проведено с использованием пакета программ XArea (Stoe). Обработка

дифракционных профилей проводилась в программных пакетах Stoe WinXPOW 2.21 и Match 3.5.3.109. Идентификация минералов, присутствующих в образцах, проведена с использованием базы порошковых данных PDF-4+.

Определение редких и редкоземельных элементов в образцах кремнистых отложений выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies, Сингапур) в ИГ ФИЦ “Карельский научный центр РАН” (аналитик А. С. Парамонов). Кислотное разложение образцов в автоклаве и ИСП-МС анализ проведены в соответствии с опубликованной методикой [5].

Результаты исследования минерального состава образцов (рис. 1 б) выявили, что в кварц-халцедоновой матрице в тёмных прожилках присутствуют сульфиды железа и меди – пирит (рис. 2 а–в) и халькопирит (рис. 2 б, в), фосфат иттрия, предположительно идентифицированный как ксенотим-(Y), на основании полуколичественных данных PCMA, (рис. 2 г, д) и сульфат бария –

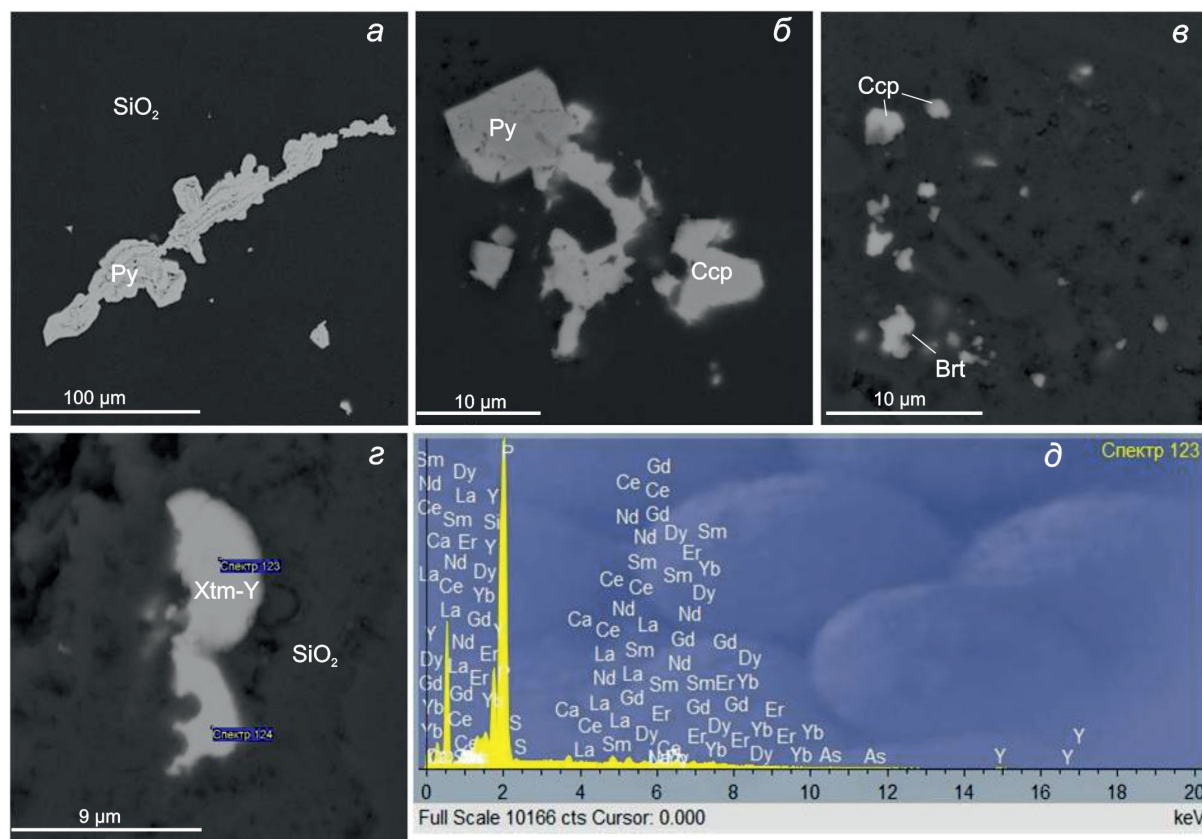


Рис. 2. BSE-фото минеральных включений в кварц-халцедоновой матрице образца № 1/21 (рис. 1 б) – пирита (Py), халькопирита (Ccp), барита (Brt) и ксенотима (Xtm-Y) (а–г) и энергодисперсионный рентгеновский спектр, отражающий состав ксенотима (д).

барит (рис. 2 в). Пирит представлен дендритоподобными сростками кристаллов или единичными кристаллами в кварце. Для агрегатов пирита характерно ритмичное строение: чередуются зоны пирита и халцедона (рис. 2 а). Ксенотим-(Y), барит и халькопирит встречаются в виде гипидиоморфных зёрен в силикатной матрице. В составе барита установлены примеси стронция (1.4–1.7 мас.%). Ксенотим-(Y) содержит примеси лантаноидов (рис. 2 д). Выявлены высокие содержания (в мас.%) Ce (1.4–4.3), Yb (2.5–3.7), Dy (2.6–3.5) и Er (2.6–3.1), более низкие для Gd (1.3–1.9), Nd (1.2–1.6), Sm, La (<1). В ксенотиме-(Y) присутствуют также примеси Ca (0.6–0.8), Si (0.4–10.2), As (<0.6) и S (<0.2). Концентрации Y достигают 31.9 мас.%, P – 14.2 мас.%. Присутствие Si связано с влиянием кремнистой матрицы анализируемого образца. Размеры включений ксенотима 5–20 мкм.

В чёрно-серых кремнистых отложениях (образец № 5/21, рис. 1г) наряду с кварцем, моганитом и пиритом установлены марказит, апатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$) и анатаз (TiO_2). На рис. 3 приведены КР-спектры, подтверждающие присутствие анатаза с примесью кварца (а, спектр 1), марказита с примесью пирита (а, спектр 2), а также пирита с примесью апатита (б, спектр 1) или пирита с кварцем и моганитом (б, спектр 2). Низкотемпературные минералы – анатаз и марказит характерны для геотермальной системы ЮКЦ.

Анатаз и кварц образуют необычные субграфические срастания (рис. 4 а, в–д; 5 а). По результатам РСМА в аналитических точках, расположенных в этой области, согласно данным многочисленных спектров, как на рис. 4 б, характерен состав TiSiO_4 (и примеси ванадия, железа и кальция в количествах от 0.2 до 1.4 мас.%). Анатаз-кварцевые срастания часто находятся в окружении агрегатов крупных кристаллов пирита или вблизи скоплений мелких кристаллов (рис. 4 а, в, г). В кристаллах пирита иногда встречаются анатаз-кварцевые включения (рис. 4 а, д).

На рис. 5 а схематически белым пунктиром обведено исходное зерно анатаза одного из фрагментов образца 5/21, окрашенного в чёрный цвет и содержащего непрозрачную белую фазу (рис. 1 г). Черными стрелками показаны направления растворения/замещения анатаза. Рис. 5 б–д демонстрирует распределение элементов по площади, содержащей срастания анатаза и кварца в ассоциации с пиритом. По-видимому, пирит совместно с кварцем кристаллизовались позднее анатаза. Подобные срастания – это результат замещения анатаза кварцем.

Изучение шлифов кремнистых отложений в проходящем свете показало, что их микроструктура представлена зонами разномасштабных агрегатов кварца и волокнистых разновидностей халцедона (рис. 6). Часто наблюдаются подобные агатовым ритмично-полосчатые и концентрически-зональные текстуры, обусловленные

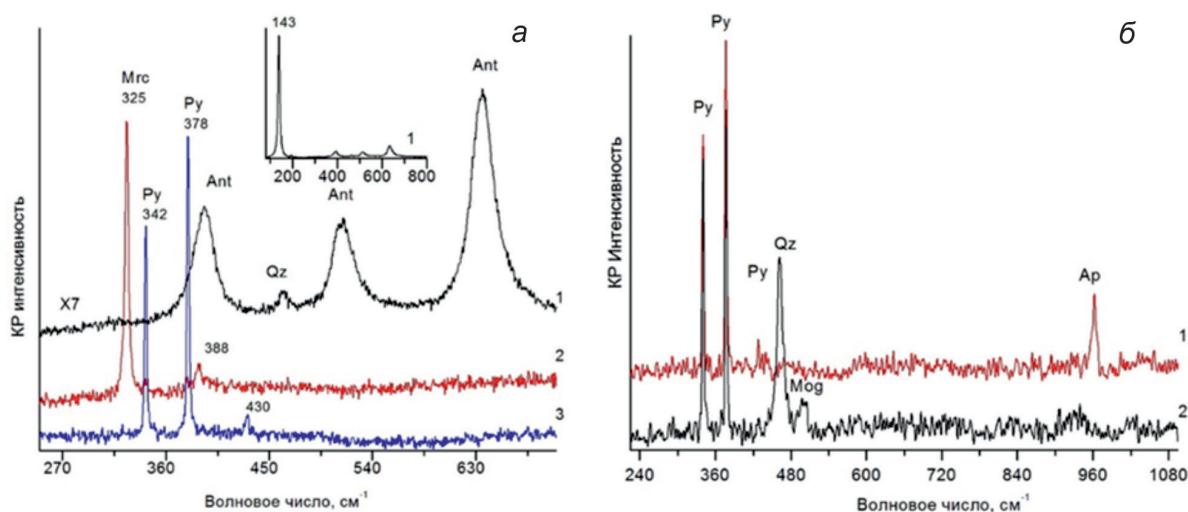


Рис. 3. КР-спектры фаз в образце № 5/21 (рис. 1г): (а) 1 – фрагмент спектра анатаза (Ant) с кварцем (Qz) с 7-кратным увеличением, на вставке КР-спектр анатаза в диапазоне $100\text{--}800\text{ см}^{-1}$; 2 – марказит (Mrc) с незначительной примесью пирита (Py), 3 – пирит; (б) 1 – пирит с примесью апатита (Ap); 2 – пирит с кварцем и моганитом (Mog).

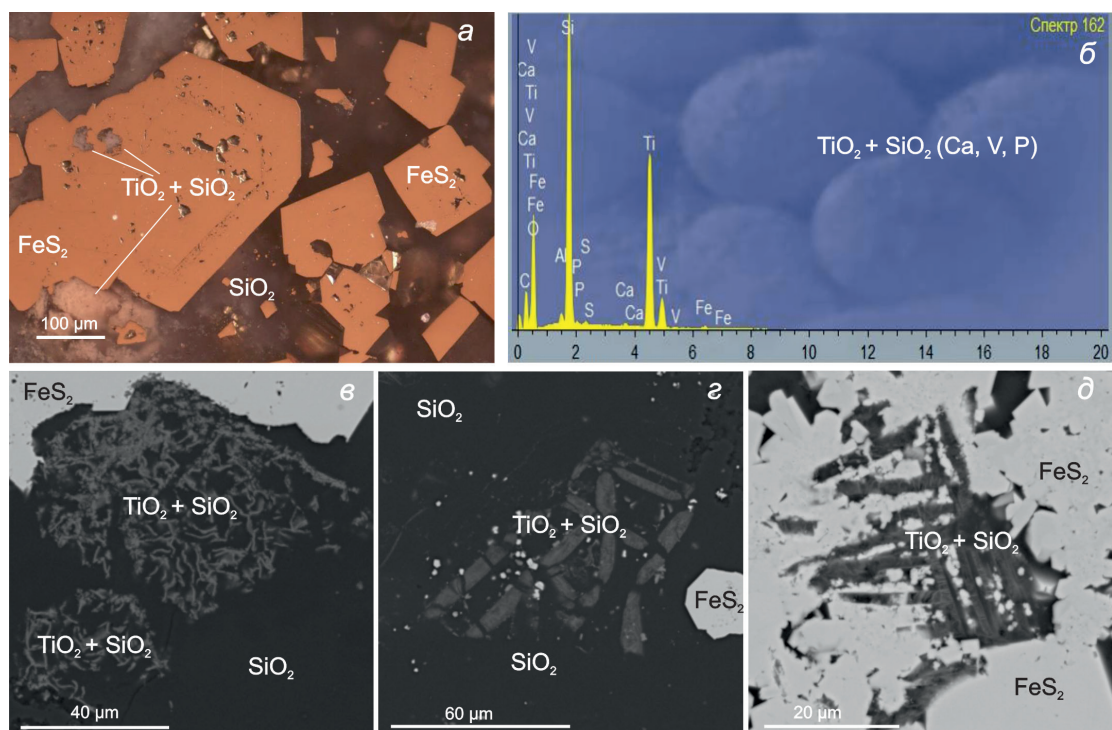


Рис. 4. Оптическое (а) и СЭМ-фото (в–д) фрагментов одного из образцов (5/21, рис. 1 г), содержащих кварц-анатаз-пиритовые субграфические сростания и спектр, отражающий состав в точках, расположенных в области подобных структур (б).

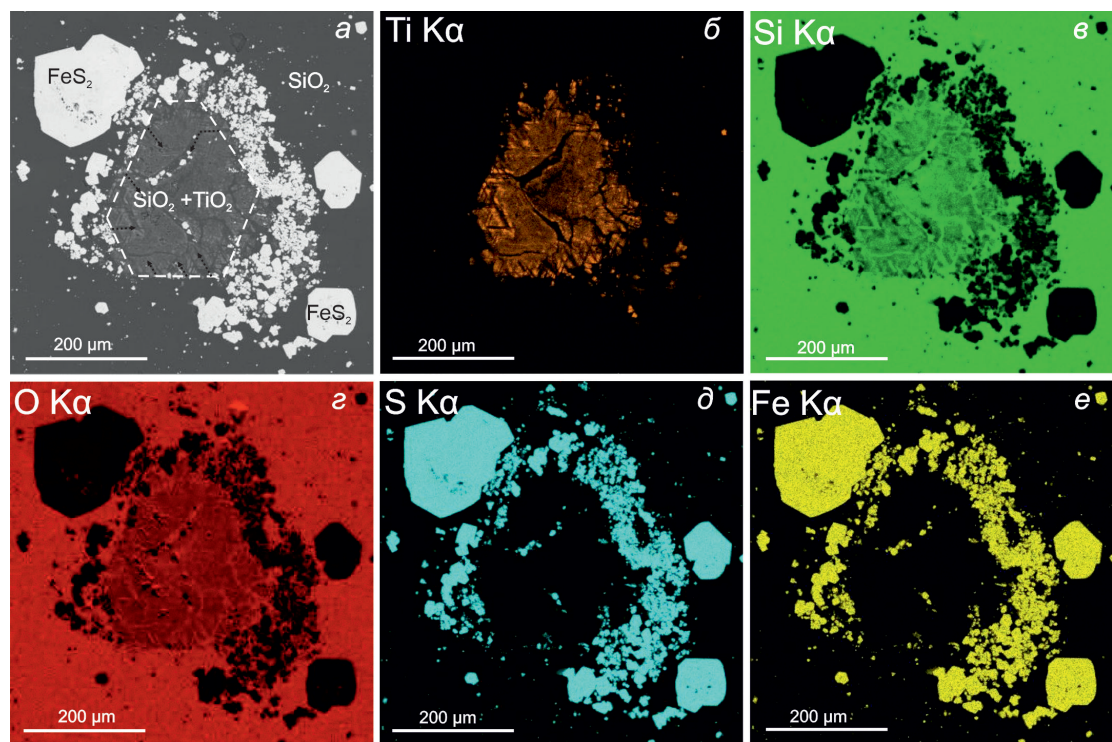


Рис. 5. СЭМ-фото зерна анатаза, замещаемого кварцем в окружении кристаллов пирита (а) и карты распределения Ti (б), Si (в), O (г), S (д) и Fe (е) в анатаз-кварц-пиритовых агрегатах. Фрагмент образца 5/21, рис. 1 г).

чередованием слоёв тонковолокнистого и сферолитового халцедона, кварцина, микрокристаллического кварца (рис. 6 а). В отдельных зонах встречаются кварцевые микрожеоды с внутренними пустотами (рис. 6 б). Ритмичная зональность нередко подчёркивается тонкодисперсными окислами/гидроокислами железа, рассеянными вдоль отдельных полос кремнезёма (рис. 6 б). Характерной особенностью крупных призматических кристаллов кварца, является присутствие ростовых линий, которые также могут быть пигментированы гётитом и гематитом (рис. 6 в). Кроме того, при скрещенных николях выявляются перистые микротекстуры, развитые по границам многих идиоморфных кварцевых кристаллов (рис. 6 в). Для них характерно присутствие блоков, напоминающих перья из-за небольших оптических различий в положениях максимального поглощения.

Локальный анализ ритмично-полосчатых областей кремнистых образований методом КР-спектроскопии показал, что в отдельных микрозонах наряду с α -кварцем часто присутствует моноклинный полиморф кремнезёма — могоанит [6]. Характеристическая линия могоанита с пиком 501 см^{-1} вместе с пиками кварца 464 , 352 , 208 и 128 см^{-1} отмечалась на всех КР-спектрах, полученных с областей волокнистого халцедона, микрозернистого кварца и перистого кварца (рис. 7). При этом на спектрах, соответствующих идиоморфным, призматическим кристаллам кварца, линии могоанита отсутствуют. Содержание могоанита, измеренное в локальных участках варьирует от следовых количеств до 77 мас. %.

Наибольшие значения соответствуют микротекстурам, выполненным сферолитовым (зонтичным) халцедоном (рис. 7) 31–77 мас. %. В параллельно-волокнистых ритмах халцедона содержание могоанита варьирует от 31 до 52 мас. %, в то время как в областях микрозернистого кварца количество могоанита не превышает 37 мас. %. Следы могоанита отмечены в перистых текстурах, развитых по границам призматических кристаллов кварца (рис. 7 в). Присутствие гётита и гематита подтверждается КР-спектрами.

По данным РСМА установлены также сульфат кальция (гипс), алюмофосфат AlPO_4 с примесями V, составы которых определить точно не удалось из-за плохих сумм. Они присутствуют в виде включений в кварце.

Согласно рентгенофазовому анализу в составе образцов ЮКЦ доминирует α -кварц, установлено присутствие кристобалит-тридимитового опала (КТ-опал) до 12%, пирита, гётита и берлинита (AlPO_4 , изоструктурен кварцу). В интенсивно окрашенных в чёрный цвет фрагментах образца № 5/21 (рис. 1 г) количество КТ-опала (45–85%) преобладает над α -кварцем (5–30%), содержание пирита варьирует от 3 до 50%. Во фрагменте образца № 5/21, содержащем кварц-анатаз-пиритовые срастания выявлен анатаз в количестве около 5%. В образце 9/21 (рис. 1 е) установлен ксенотим (2%).

По результатам ICP-MS в составе кремнистых отложений ЮКЦ выявлены повышенные концентрации редких и редкоземельных элементов (в ppm, расположены в порядке убывания): Ba 59–169, Ti 73–86, Mn 17–21, Sr 8–11, Li 1.7–7.2,

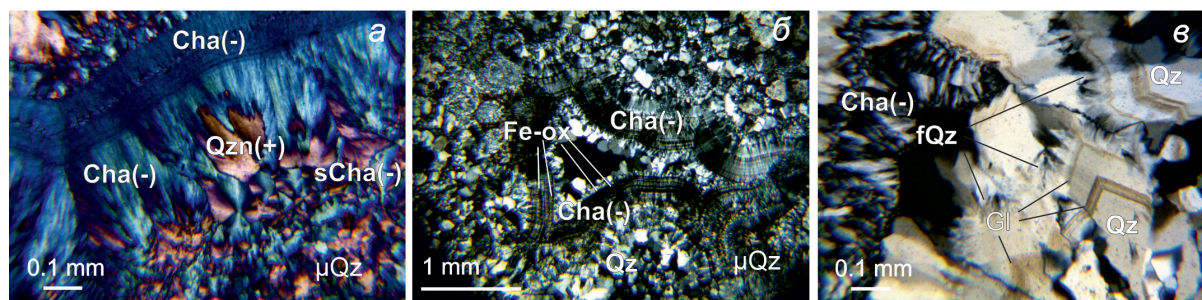


Рис. 6. Микрофотографии шлифов кремнистых отложений (образец 4/21, рис. 1 в) в проходящем свете, иллюстрирующие разнообразие микротекстур кремнезёма: а — чередование ритмов, образованных мелкозернистым кварцем (μQz), сферолитами халцедона ($s\text{Cha}(-)$), волокнистым халцедоном ($\text{Cha}(-)$), кварцином ($\text{Qzn}(+)$); б — кварцевая микрожеода с внутренней полостью, окружённая концентрическими-зональными микротекстурами, образованными волокнистым халцедоном, микро и макрокристаллическим кварцем (Qz), тонкодисперсными гётитом и гематитом (Fe-ox); в — развитие перистых текстур ($f\text{Qz}$) по границам призматических кристаллов кварца с ростовыми линиями (Gl), пигментированными гётитом и гематитом. Фото (а) — в скрещенных николях и введённой гипсовой пластинкой; (б, в) — в скрещенных николях.

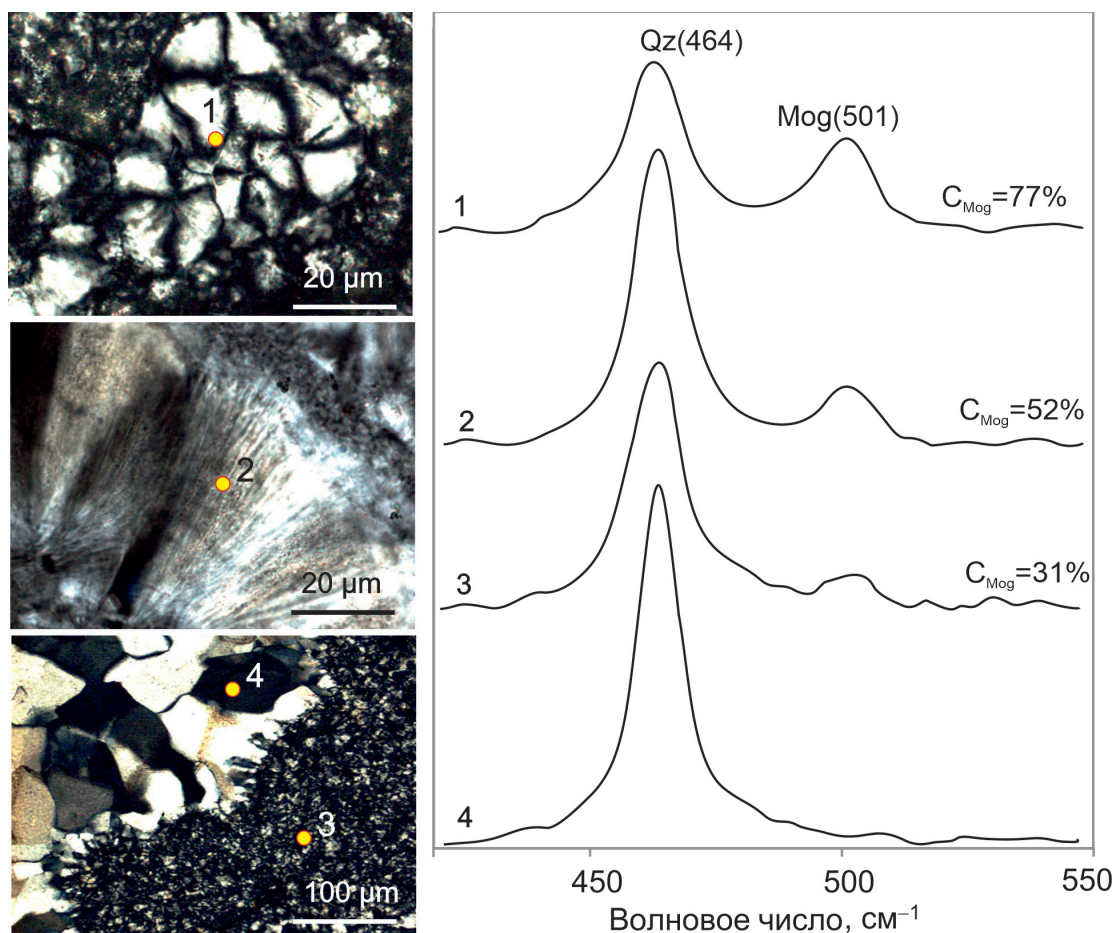


Рис. 7. Микрофотографии шлифов в поляризованном свете и КР-спектры локальных участков кремнистых отложений, выполненных сферолитовым (1) и волокнистым (2) халцедоном, мелкозернистым (3) и кристаллическим (4) кварцем. Участки анализа обозначены на фото жёлтыми точками. На спектрах присутствуют характерные полосы α -кварца (Qz) и могонита (Mog). C_{Mog} — содержание могонита.

V 1–7, Zr 4–6, Rb 3–4, Cu 2–4, Zn 2–3, Y 2–4, Ce 1.7–2.6, Nd 1–1.4, Pb 1–1.8, U 0.2–1.9, La, Cr до 1.3, As, Ni до 1, Dy до 0.8, Ga до 0.6, Tl до 0.5, Sm, Gd, Er, Tm, Th и Yb до 0.4, Be, Co, Sn, Nb, Pr до 0.3, Sb, Cs, Sc, Hf и Ta до 0.2, Mo, Eu, Ho до 0.1, W до 0.08, Tb до 0.07, Lu до 0.06, Cd, Te до 0.02, Bi до 0.01, Ag до 0.005.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемых кремнистых отложениях ЮКЦ обнаружен широкий спектр химических элементов, включающий Fe, PЗЭ, V, Ba, Ca, Sr, Ti, O, S, As и P. Они образуют собственные минералы, либо входят в состав минералов в качестве микропримесей. Минералы кремнезёма представлены халцедоном, крупно- и микрокристаллическим кварцем, кварцином, могонитом, КТ-опалом. Наряду с разновидностями SiO_2 ,

в кремнистых отложениях выявлены сульфиды — пирит, марказит, халькопирит, сульфаты — барит (с примесями Sr), фосфаты — ксенотим YPO_4 (с примесями лантаноидов, Ca, As), апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, берлинит AlPO_4 , а также анатаз TiO_2 (с примесями V, P, Ca), гидроксид и оксид железа (гётит, гематит).

Следует отметить субграфические структуры, состоящие из анатаза и кварца, встречающиеся в кремнистых отложениях. Силикат титана (TiSiO_4), выявленный по результатам РСМА (рис. 4 д), оказался смесью анатаза и кварца, согласно данным КР-спектроскопии (рис. 3) и РФА. Полученные результаты не подтверждают существование возможных полиморфных модификаций силиката титана (TiSiO_4), предсказанных в теоретических исследованиях, выполненных с использованием теории функционала

плотности [7]. Микроструктура образцов с анатаз-кварцевыми срастаниями имеет сходство с микроструктурой $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ смесей, нагретых до высоких температур, соответствующих температурам плавления TiO_2 и SiO_2 и отожженных при более низких температурах [8]. Изучению фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ посвящено большое количество работ [9], однако нет данных для низкотемпературной области. Взаимоотношения SiO_2 и TiO_2 , установленные в природных системах, могут быть весьма информативны при построении фазовой бинарной диаграммы в низкотемпературной области. Согласно фазовой диаграмме $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, при быстром охлаждении расплава в жидкофазной области распад фаз протекает по спинодальному механизму с образованием иерархически организованных наноструктур [8], которые устойчивы и при обычных температурах. Растворимость SiO_2 в TiO_2 и TiO_2 в SiO_2 , по-видимому, очень низкая в низкотемпературной области.

В природе TiO_2 существует в трёх кристаллических формах: анатаз, рутил, брукит. Анатаз известен как самая фотокаталитически активная фаза TiO_2 . Она устойчива при температурах ниже 600°C [10]. Ti-содержащая оксидно-силикатная фаза ранее установлена в верхнем слое микроплёнок на поверхности пирита, встречающегося в гидротермальных глинах ЮКЦ [11]. Образование этой фазы объясняется высокими сорбционными свойствами пирита. Генезис субграфических структур кварца с анатазом в присутствии пирита и без него в кремнистых отложениях ЮКЦ, по-видимому, связан с растворением и замещением анатаза кварцем в результате взаимодействия Fe, H_2S , Si-содержащих кислых термальных вод с вулканическими породами.

Особенностью кремнистых отложений ЮКЦ является наличие ксенотима-(Y). Этот минерал встречается часто как аксессуарный в гранитоидах, пегматитах, а также в метаморфических породах, гидротермальных жилах, в кремнисто-обломочных осадочных породах [12]. Формулу ксенотима-(Y) можно представить, как AXO_4 , где $\text{A} = \text{Y}$, PЗЭ, U, Th, Pb, Ca и $\text{X} = \text{P}$, Si, As, S. Состав ксенотима-(Y) в кремнистых отложениях ЮКЦ отличается от ксенотима-(Y) в других природных объектах разного генезиса [12]. В нём нет примесей U, Th и Pb, но присутствуют значительные концентрации Yb, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er. Среди PЗЭ доминирует Yb, Ce, Dy и Er.

Другой особенностью изучаемых кремнистых отложений является высокое содержание могонита (до 77 мас.%), выявленного в срастании

с волокнистым халцедоном и мелкозернистым кварцем. Могонит является метастабильным минералом и с течением геологического времени в связи с потерей силанольной воды может трансформироваться в стабильную фазу α -кварца [13]. Обычно он встречается в относительно молодых (фанерозойских) образованиях, например, в виде незначительной примеси в халцедоновых конкрециях, кремнях и агатах. Присутствие большого количества могонита в изучаемых кремнистых породах соответствует их геологическому возрасту, а также может свидетельствовать об обогащении железом и/или щёлочности минералообразующих растворов [14].

Присутствие ритмично-полосчатых структур, образованных волокнистыми разностями кремнезема (халцедоном, кварцином) и мелкозернистого кварца в образцах ЮКЦ как в агатах (рис. 5), так и наличие агатовых миндалин в андезитах и андезибазальтах, слагающих основания термальных полей [15], свидетельствует об участии геля кремнекислоты и кислых гидротермальных растворов, образующихся в приповерхностных зонах вскипания глубинных флюидов. Ростовые линии в кристаллах кварца указывают на низкую температуру минералообразующего флюида и резкие колебания pH-условий и/или концентраций кремнезёма [16]. Наличие перистых текстур, часто отмечающихся в гидротермальном кварце, может указывать на перекристаллизацию из бывшего волокнистого, богатого водой халцедона [17].

Минеральные ассоциации в кремнистых отложениях отличаются от таковых в гидротермальных глинах ЮКЦ: в основании толщи глин установлены карбонатные конкреции, имеющие сложный химический и минеральный составы [3]. Наряду с арагонитом в конкрециях присутствуют карбонаты железа и марганца, кремнисто-железо-марганцевые образования, соединения азота, что не характерно для кремнистых отложений. Ранее в гидротермальных глинах, залегающих на геотермальных полях Южной Камчатки, было установлено присутствие микро- и наноминеральных смесей, включающих кристаллические, аморфные и переходные минеральные фазы преимущественно с катионами ряда металлов (Fe, Al, Ti, Na, Mg, Ca, K, Mn, Ba), а также с Si, C, N, S, F и Cl.

Минеральный состав кремнистых отложений ЮКЦ зависит от состава пород в вулканических постройках и отражает изменение физико-химических параметров среды минералообразования. В пределах термальных полей аргиллизация

пород и образование глинистых и кремнистых “плащей” происходит в условиях мощной разгрузки парогидротерм в виде водных и грязеводных котлов, пульсирующих источников, парогазовых струй и парящих площадок при температуре около 100°C на дневной поверхности (рис. 1 а). На термальных полях разгружается поток глубинных восходящих минерализованных растворов щелочного типа, при смешении которых с метеорными водами и конденсатом пара формируются кислые термальные воды с повышенной минерализацией [1].

Результаты минералогических исследований подтверждаются данными элементного химического анализа образцов ЮКЦ, выполненного методом ICP-MS. Они характеризуются повышенными содержаниями редких и редкоземельных элементов. Источником металлов, прежде всего редких, а также фосфора предполагается восходящий минерализованный геотермальный флюид.

Составы минералов, слагающих глинистые и кремнистые отложения, отражают условия взаимодействия пород с газо-гидротермальными растворами и соответствуют определённому этапу развития этой геотермальной системы. В структуре геотермальных аномалий формируется единая система “гидротермально-метасоматическая порода – газо-водный флюид – новообразованные минеральные соединения”, каждый элемент которой участвует в транспорте, накоплении и перераспределении металлов.

ВЫВОДЫ

Проведённые минералогические исследования типичных образцов кремнистых отложений ЮКЦ выявили присутствие уникальной рудной минерализации и микротекстуры особенности газогидротермальных отложений. Наряду с разновидностями SiO_2 в них выявлены минералы титана, железа, меди, РЗЭ, фосфора и бария. Характерны субграфические структуры анатаза и кварца, нередко в ассоциации с пиритом.

По сравнению с минеральным составом гидротермальных глин ЮКЦ в кремнистых отложениях присутствуют фосфат иттрия, предположительно ксенотим-(Y) (с примесями лантаноидов, S, Ca, As), анатаз (с примесями V, P, Ca), алюмофосфат с примесями V и отсутствуют карбонаты, Mn-оксиды и гидроксиды.

Присутствие большого количества могонита в изучаемых кремнистых отложениях ЮКЦ соответствует их геологическому возрасту,

а также может свидетельствовать об обогащении железом и/или щёлочности минералообразующих растворов.

Выявленные минеральные ассоциации ранее не диагностированы в геотермальных системах Курило-Камчатского региона. Необычная минерализация кремнистых отложений и гидротермальных глин отражает физико-химическую специфику глубинных металлоносных растворов Южно-Камбального Центрального термального поля.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВиС ДВО РАН (№ 1022040701071-3-1.5.7-1.5.7), ИГМ СО РАН (№ 122041400237-8) и ИГ КарНЦ РАН (№ 1022040400124-6-1.5.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рычагов С.Н., Кравченко О.В., Нуждаев А.А., Чернов М.С., Карташева Е.В., Кузьмина А.А. Южно-Камбальное Центральное термальное поле: структурное положение, гидрогеохимические и литологические характеристики / Вулканизм и связанные с ним процессы, Мат. XXIII научной конф., посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский. 2020. С. 198–201. <http://www.kscnet.ru/ivs/lgt/wp-content/uploads/2020/12/art51.pdf>
2. Нуждаев И.А., Рычагов С.Н., Феофилактов С.О., Денисов Д.К. Особенности магнитного поля геотермальных систем Паужетского района (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2023. № 2. С. 33–51. <https://doi.org/10.31857/S0203030622060049>.
3. Рычагов С.Н., Сандимирова Е.И., Чернов М.С., Кравченко О.В., Карташева Е.В. Состав, строение и происхождение карбонатных конкреций Южно-Камбального Центрального термального поля (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2021. № 4. С. 45–60. <https://doi.org/10.31857/S0203030621040052>
4. Götze J., Nasdala L., Kleeberg R., Wenzel M. Occurrence and distribution of “moganite” in agate/chalcedony: A combined micro-Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. № 133. P. 96–105.
5. Светов С.А., Степанова А.В., Бурдюк С.В., Парамонов А.С., Утицына В.Л., Эхова М.В., Теслюк И.А., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Конышев А.А. Прецизионный ICP-MS анализ докембрийских горных пород: методика и оценка точности результатов // Труды КарНЦ РАН. 2023. № 2. С. 73–86. <https://doi.org/10.17076/geo1755>

6. Kingma K.J., Hemley R.J. Raman spectroscopic study of microcrystalline quartz // *American Mineralogist*. 1994. № 79. P. 269–273.
7. Gracia L., Beltrán A., Errandonea D. Characterization of the TiSiO_4 structure and its pressure-induced phase transformations: Density functional theory study // *Physical Review*. 2009. В 80. 094105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.094105>
8. Кириллова С.А., Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Спинодальный распад в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и формирование иерархически организованных наноструктур // *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*. 2012. 3 (2). С.100–115.
9. Ricker R. W., Hummel A. Reactions in the System $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$; Revision of the Phase Diagram // *Journal of the American Ceramic Society*. 1951. 34(9). P. 271–279. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb09129.x>
10. Lee J.G., Pickard C.J., Cheng B. High-pressure phase behaviors of titanium dioxide revealed by a Δ -learning potential // *J. Chem. Phys.* 2022. 156. 074106. <https://doi.org/10.1063/5.0079844>
11. Таусон В.Л., Рычагов С.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Герасимов И.Н., Давлетбаев Р.Г., Логинов Б.А. Роль поверхностных явлений в концентрировании некогерентных элементов: золото в пиритах гидротермальных глин термальных полей Южной Камчатки // *Геохимия*. 2015. № 11. С. 1000–1014.
12. Forster H.J. The chemical composition of REE–Y–Th–U-rich accessory minerals from peraluminous granites of the Erzgebirge–Fichtelgebirge region, Germany. Part II: xenotime // *American Mineralogist*. 1998. № 83. P. 1302–1315.
13. Moxon T., Palyanova G. Agate Genesis: A Continuing Enigma // *Minerals*. 2020. № 10. 953.
14. Heaney, P.J. Moganite as an indicator for vanished evaporites: a testament reborn? // *J. Sediment. Res. A Sediment. Petrol. Process*. 1995. P. 633–638. doi:10.1306/d4268180-2b26-11d7-8648000102c1865d.
15. Большаков И.Е., Фролова Ю.В., Житова Е.С., Рычагов С.Н., Чернов М.С. Агаты современных термальных полей Камчатки / В сборнике: Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы XXIV ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский. 2021. С. 117–120.
16. Bambauer H.U., Brunner G.O., Laves F. Beobachtungen über Lamellenbau an Bergkristallen I // *Z. Kristallogr* 1961. № 116. P. 173–181. (in German)
17. Marinova I., Ganey V., Titorenkova R. Colloidal origin of colloform-banded textures in the Paleogene low-sulfidation Khan Krum gold deposit, SE Bulgaria // *Miner. Depos.* 2014. № 49. P. 49–74.

UNUSUAL ORE MINERALIZATION OF SILICEOUS ROCKS OF THE SOUTH-KAMBALNY CENTRAL THERMAL FIELD (KAMCHATKA)

G. A. Palyanova^{a, #}, S. N. Rychagov^b, E. N. Svetova^c, T. N. Moroz^a, Yu. V. Seryotkin^a,
E. I. Sandimirova^b, Academician of the RAS N. S. Bortnikov^d

^aV.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

^bInstitute of Volcanology and Seismology of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russian Federation

^cInstitute of Geology of the Federal Research Center “Karelian Scientific Center RAS”, Petrozavodsk, Russian Federation

^dInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: palyan@igm.nsc.ru

Samples of siliceous rocks of the South Kambalny Central Thermal Field (SKC), containing unique ore mineralization, were studied. Optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, X-ray phase analysis, ICP-MS and Raman spectroscopy were used for the study. High concentrations and a wide range of rare and rare earth elements have been found in siliceous rocks. Silicamines (quartz, moganite, cristobalite tridymite opal), oxides (hematite, anatase), hydroxides (goethite), carbonates (calcite with Fe and Mn impurities), sulfates (barite with Sr impurities, gypsum), sulfides (pyrite, marcasite, chalcopryite, chalcocite), phosphates (xenotime-Y, YPO_4 with impurities of lanthanides, S, Ca and As; aluminophosphate, AlPO_4 with impurities of V) and apatite have been identified. Structures of anatase replacement by quartz often in association with pyrite have been identified. The mineralization of siliceous rocks of the SKC reflects the physicochemical specificity of deep metal-bearing solutions.

Keywords: Kamchatka, South-Kambalnoe Central Thermal Field, siliceous rocks, mineral and chemical composition, specifics of ore deposition by gas-hydrothermal solutions