

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В СОВРЕМЕННЫХ ФУМАРОЛАХ ВУЛКАНА КУДРЯВЫЙ (ОСТРОВ ИТУРУП, КУРИЛЬСКАЯ ОСТРОВНАЯ ГРЯДА)

© 2002 г. В. В. Дистлер, М. А. Юдовская, В. С. Знаменский, И. В. Чаплыгин

Представлено академиком О.А. Богатиковым 21.05.2002 г.

Поступило 04.06.2002 г.

Рост данных по формированию ЭПГ минерализации в гидротермальных обстановках рудообразования обусловил специальное изучение поведения ЭПГ в современных гидротермальных системах действующих вулканов. Исследования были выполнены на фумарольном поле вулкана Кудрявый, расположенном на острове Итуруп (Курильская островная гряда).

Согласно данным [1], а также нашим предварительным результатам, присутствие ЭПГ установлено в некоторых продуктах фумарольной деятельности вулкана Кудрявый. Наиболее значительным фактом оказалась находка самородной платины в искусственных сублиматах высокотемпературных флюидов, осажденных в кварцевых трубках с большим градиентом температур [1]. Кроме того, имеются данные по содержанию Pt в составе продуктов эксгаляций, сопровождавших Большое трещинное извержение вулкана Толбачик (1975–1976 гг.) [2], показавшие неравномерное распределение Pt во времени и в различных продуктах, хотя в отдельных пробах конденсатов зафиксированы весьма высокие концентрации от 0.76 до 39.7 мг/л.

Вулкан Кудрявый обнаружил активную эруптивную деятельность в 1779 г., последнее извержение произошло в 1883 г. Магматические породы вулкана относятся к андезитам и андезито-базальтам в составе контрастной базальт-андезитобазальт-дацит-риолитовой серии. Предполагается, что первичные магмы соответствуют мантийным расплавам, близким высокоглиноземистому пикробазальту [3]. После последнего извержения наблюдается, главным образом, фумарольная деятельность с периодическими фреатическими взрывами.

В современной близкратерной области вулкана Кудрявый (рис. 1) выделяется несколько полей

с контрастными металлогенической специализацией и температурным режимом фумарольной деятельности [4]. На всех полях существует фоновая высокотемпературная минерализация, представленная постоянно развитыми пиритом, вюрцитом с сопутствующими баритом, ангидритом, хлоридами натрия и калия. Гидротермальные поля с дегазацией высокотемпературного флюида приурочены к наиболее сохранившемуся восточному кратеру. Главное поле располагается непосредственно в области основного кратера и купола вулкана и характеризуется наиболее высокой температурой флюида. Измеренная в 2001 г. температура составила 870°C, хотя известная максимальная температура достигала 940°C. Специфическая минерализация этого поля свинцово-висмутовая, представленная, главным образом, соединениями типа сульфосолей. Рениевое поле имеет главную особенность в широком распространении дисульфида рения ReS_2 , сульфидов Zn, Cd, In, Sn с повышенным содержанием Se, а также сульфосолей свинца и висмута. Типичные неруд-

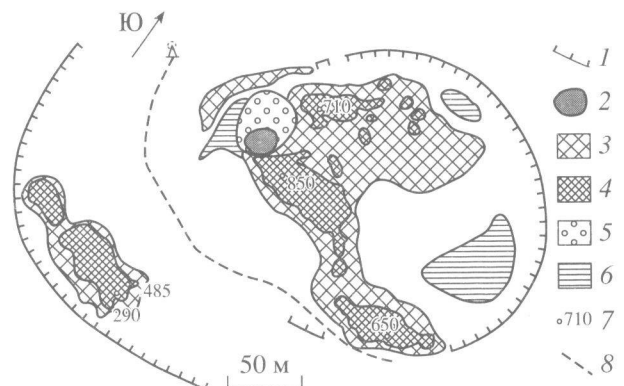


Рис. 1. Схема расположения фумарольных полей вулкана Кудрявый. 1 – остатки кратера; 2 – фреатический кратер; 3 – низкотемпературные (менее 200°C) поля; 4 – высокотемпературные (более 200°C) поля; 5 – рыхлые отложения; 6 – горизонтальные площадки; 7 – температура в точках отбора проб; 8 – остатки железной дороги.

Таблица 1. Содержание Pt, Pd и Au (ppm) в минерализованных породах вулкана Кудрявый

№ пп	Поле	Pt	Pd	Au
1	Молибденовое	–	0.02	0.18
2	То же	–	0.04	–
3	Рениевое	0.02	0.9	0.2
4	То же	–	0.04	0.4
5	»	–	0.1	0.4
6	»	–	0.4	0.07
7	»	0.01	0.1	0.16
8	»	0.16	0.02	–
9	»	0.01	0.01	0.4
10	»	0.05	0.07	0.24
11	Главное	–	0.14	–
12	То же	0.1	0.2	0.09
13	»	0.06	0.006	–
14	»	0.05	0.02	–
15	»	0.01	1.0	0.07
16	»	–	0.34	–
17	»	0.015	0.1	0.05

Примечание. Здесь и в табл. 4 прочерк означает содержание ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Содержание Pt и Pd в сухом остатке газового конденсата

Поле	Температура газа, °С	Содержание, ppm	
		Pt	Pd
Главное	850	0.5	7.5
Рениевое	290	0.5	6.0
	485	0.8	8.0
Молибденовое	650	0.8	4.0
Купол	710	0.6	7.0

ные минералы высокотемпературных фаций – волластонит, гранат и пироксены. Максимальные температуры рудообразующего флюида до 485°C. Молибденовое поле с температурами до 650°C характеризуется развитием молибденита и молибдошеелита, вверх по разрезу сменяющихся оксидами и водосодержащими оксидами молибдена [5]. Большая часть Трещинного поля покрыта толстой коркой застывшей самородной серы, а высокотемпературные выходы (до 710°C) обрамляются друзовыми инкрустациями хлоридов щелочных металлов в ассоциации с силикатами, сульфидом железа, Pb–Bi, Zn–Cd–In минерализацией. Таким образом, в пределах фумарольных полей отмечается хорошо выраженная геохимическая специализация распределения рудной ми-

нерализации различного состава. Так, в пределах Главного поля практически отсутствует минерализация Re и Mo, а в Молибденовом поле не распространена Pb–Bi минерализация.

Отбор газа проводили из открытых фумарольных каналов в вакуумированные колбы по методу Гиггенбаха [6], температуру флюидов измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Конденсаты были отобраны из тех же каналов в стеклянном холодильнике с охлаждением льдом и водой. Искусственное осаждение сублиматов проводили в трубках кварцевого стекла различного диаметра (от 1 до 5 см) в течение от 1 до 3 недель. Образцы минерализованных пород отбирали с глубины до 40 см.

Все отобранные конденсаты (см. рис. 1) проанализированы по одной аналитической схеме на Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и отдельно на Os. Определение осмия проведено в ГЕОХИ РАН и включало автоклавное вскрытие с концентрированием осмия в диффузионной ячейке. Дальнейший анализ выполнен методом атомной адсорбции с пределом обнаружения 10^{-6} %, либо на ICP-MS с пределом обнаружения 10^{-7} %. Остальные ЭПГ определяли хроматографическим методом с предварительным концентрированием конденсата до сухого остатка. Пределы обнаружения составляли (ppm): Pt – 0.02, Pd – 0.01, Rh – 0.001, Ir – 0.002.

В минерализованных породах присутствие ЭПГ установлено в Главном, Рениевом и Молибденовом полях. Самые высокие содержания определены в Главном и Рениевом полях и низкие – в Молибденовом поле. Во всех пробах преобладает палладий над платиной, с отношением от 1 до 10 и редко до 100 (табл. 1). Наиболее обычные соотношения Pd/Pt лежат в пределах 2–10. Достаточно неожиданным оказалось, что в значительной части проб содержание палладия достигает сотен ppb и в двух пробах содержится около 1000 ppb. Наиболее высокие концентрации ЭПГ определены в сульфидной зоне Главного поля вблизи наиболее высокотемпературного канала с температурой 870°C, а также в составе сульфидной минерализации Рениевого поля. Совместно с платиновыми металлами в одних и тех же пробах изучено распределение золота.

Помимо анализа твердых продуктов проведено изучение распределения ЭПГ непосредственно в конденсатах газовой фазы фумарол, с температурами газовой струи 290–870°C. По результатам анализа сухого остатка конденсатов (табл. 2) видно, что в газовой фазе сохраняются основные закономерности, свойственные минерализованным породам. Палладий преобладает над платиной и соотношения их концентраций также близки величине 1 : 10. Однако по величинам абсолютных концентраций конденсат является более

богатым продуктом с содержанием суммы обоих металлов до 9000 ppb.

Особый интерес представляют данные по распределению осмия (табл. 3). Он обнаружен во всех минерализованных полях, причем обращает на себя внимание его весьма высокое содержание по сравнению практически с любыми известными рудными образованиями земной коры. Представленные в табл. 3 данные показывают, что происходит неравномерное распределение осмия между продуктами с различной рудной минерализацией. Так, наиболее высокое его содержание имеют образцы, богатые сульфидом рения и молибденитом (1065–1670 ppb), и почти в два раза концентрация осмия ниже в образцах, богатых свинцово-висмутовой минерализацией. Примерно в таких же концентрациях обнаружен осмий в искусственных сублиматах в кварцевых трубках, установленных в канале с температурой флюида 870°C. Так же, как для платины и палладия, определено содержание осмия в конденсатах газовой фазы. Установлено, что в температурном интервале фуларол от 290 до 870°C закономерно увеличивается содержание осмия в конденсатах от 60 до 400 ppb.

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в газовых конденсатах вулкана Кудрявый, как по концентрации, так и по закономерностям фракционирования отдельных РЗЭ (рис. 2), имеет много общего с их распределением во флюидах глубоководных гидротермальных полей в океане, например, поля Лау задугового бассейна Юго-Западной Пацифики [7]. В конденсатах флюидов вулкана Кудрявый отсутствует цериевый минимум, свойственный морской воде, который должен был бы проявиться при значительной роли морской воды в формировании высокотемпературного флюида.

Для оценки условий миграции ЭПГ пока мы не имеем достаточного количества данных по формам нахождения ЭПГ в самом флюиде и зонах гидротермальной минерализации. Установлено, что платиновые металлы входят в состав многокомпонентной ассоциации элементов, которые переносятся во флюиде (табл. 4). Причем установлено относительно более высокое содержание практически всех элементов в высокотемпературном флюиде и более низкое – в низкотемпературном. Подобное снижение концентраций, очевидно, связано с тем, что из высокотемпературного флюида при его прохождении через толщу пород произошло по крайней мере частичное осаждение металлических компонентов. Это означает, что ведущим механизмом высокотемпературного минералообразования на фуларольных полях является отложение фаз непосредственно из газового надкритического флюида, а ведущим типом реак-

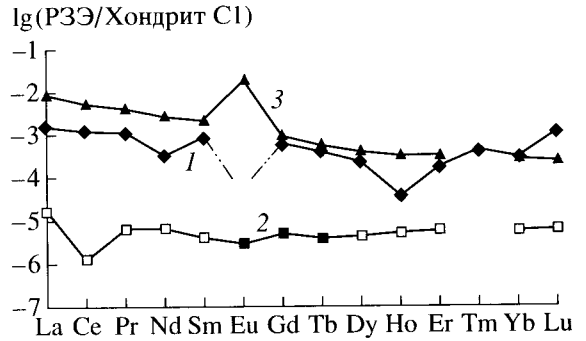


Рис.2. Распределение редкоземельных элементов в конденсатах газов вулкана Кудрявый (1 – среднее из 5 анализов) и данные по содержанию РЗЭ в морской воде (2) и гидротермальном флюиде поля Лау (3) [6]. Анализ ICP-MS, Eu – ниже предела обнаружения.

ций при этом являются газотранспортные реакции.

Мы придаем особое значение этому выводу, поскольку в тех же конденсатах наряду с другими соединениями встречается целый ряд элементов в самородном (металлическом) состоянии. Кроме самородной платины в металлическом состоянии присутствуют самородные алюминий, кремний, титан, золото, хром. Характерно, что во флюидном потоке, имеющем температуру на выходе газовой струи 750°C, отложение самородных металлов происходит в высокотемпературной части кварцевой трубки в зоне активного отложения солей. Состав минеральной ассоциации предполагает, что отложение металлических фаз не связано с высоковосстановительными условиями среды минералообразования, а зависит от особенностей форм миграции металлов во флюиде. Согласно [1], флюид вулкана Кудрявый состоит (мол. %) главным образом из водяного пара (98–93), CO₂ (0.5–2.8), H₂S (до 1.25), SO₂ (до 2.3). В составе газа установлены высокие концентрации (мол. %) свободного водорода (до 1.3), метана (до 0.21), HCl (0.1–0.75), HF (0.06–0.01). Основные составляю-

Таблица 3. Содержание Os (ppb) в минерализованной породе и газовом конденсате

Поле	Os в газовом конденсате	Температура газа, °C	Os в минерализованной породе
Главное	380	850	844
Рениевое	60	290	437
	80	485	1670
Молибденовое	300	650	1065
Купол	400	710	950

Таблица 4. Результаты ICP-MS анализов конденсатов газов вулкана Кудрявый (ppb)

Элемент	Рениевое поле				Главное поле		Купол		Молибденовое поле	
	380°C	380*	485	485*	850	850*	710	710*	650	650*
Li	5.7	12	7.8	13	17	16	36	47	5.4	11
P	750	1070	791	959	626	642	749	912	620	1090
Sc	81	112	112	150	194	204	247	296	173	224
Ti	524	820	660	1160	1620	2100	2870	4720	1200	2040
V	–	146	–	–	52	–	–	–	–	–
Mn	5.9	7.1	16	15	6.5	5.4	59	66	16	13
Fe	–	128–	3560	3880	3280	2150	9430	1150	6660	7290
Co	–	–	0.04	–	0.07	–	0.51	0.96	0.09	0.33
Ni	6.8	12	2.7	5.1	4.8	3.8	211	15	95	111
Cu	70	108	69	116	149	207	262	378	127	217
Zn	26	82	119	75	224	181	280	315	439	249
Ga	–	0.17	0.32	0.18	0.73	0.22	0.54	0.95	–	–
Ge	0.4	–	0.09	–	5.7	4.5	8.3	8	0.34	0.3
As	88	221	270	381	496	441	359	557	214	394
Se	11	12	16	29	13	30	35	53	16	22
Rb	–	–	0.44	–	12	11	9.4	10	1.8	1.8
Sr	3.1	2.3	8.4	3.4	1	0.61	8	7	18	2.4
Y	0.29	0.85	0.32	6.5	0.29	0.29	0.46	0.86	0.19	0.01
Zr	1.7	0.64	3.4	2.8	3.6	3.5	7.6	8.3	9.3	12
Nb	–	–	0.01	0.01	0.14	0.17	0.23	0.19	–	–
Mo	0.32	0.16	1.1	1.1	26	30	96	112	9.2	17
Ag	–	–	–	–	1.3	–	–	0.06	0.25	–
Cd	19	24	3	3.2	7.7	7.5	13	12	7.7	8.5
In	2	2.8	1.1	1.1	5.4	6.3	14	12	4	3.4
Sn	2.8	2.5	6.3	7.7	22	21	39	46	36	41
Sb	0.04	–	0.61	1.9	5.7	5.3	3.2	4.3	5.2	6.3
Te	1.2	2.6	2.7	2.2	7	7.1	6.3	3.3	6.5	8.3
Cs	0.01	0.02	0.14	0.11	1.9	1.6	1.4	1.5	0.52	0.62
Hf	0.71	–	–	–	–	–	–	0.01	0.6	–
Ta	0.04	0.02	0.02	0.12	0.02	0.08	0.04	0.11	0.09	0.1
Re	–	0.01	0.12	0.12	–	1.3	0.09	2.2	0.31	0.24
Ir	0.45	0.18	–	0.14	0.04	–	0.01	0.06	0.08	0.19
Au	–	–	0.1	0.5	–	–	0.1	0.02	–	0.01
Hg	30	49	30	24	30	33	17	22	33	45
Tl	0.66	1.1	0.96	1.1	7.7	8.5	9.6	12	7	9.4
Pb	36	41	19	16	113	111	212	232	117	128
Bi	17	26	5.5	7.6	36	55	22	45	21	35
Th	0.07	–	0.13	0.32	0.28	0.41	0.48	0.73	0.02	0.08
U	–	0.03	–	–	0.24	0.28	0.19	0.07	0.82	0.88

Примечание. Анализы выполнены в ИГЕМ РАН, аналитик С.А. Горбачева. Звездочкой отмечен анализ раствора со взвесью.

щие газа находятся в окисленном состоянии, и фугитивность кислорода находится в интервале буферов NNO и HM, но при экстраполяции на высокие температуры порядка 1110–1200°C переходят в область кварц-магнетит-фаялитового буфера. В условиях высокотемпературных окисленных флюидов минерализация благородных металлов может формироваться из флюидов с ничтожным содержанием компонентов, так как стабильность их соединений является очень чувствительной к изменению летучести кислорода в системе [8, 9]. Наиболее вероятно, что благородные металлы во флюиде существуют в виде галоидных летучих комплексных соединений. Тогда их отложение в самородном металлическом состоянии происходит, скорее всего, по механизму реакций диспропорционирования типа $2PdCl_2 \rightarrow Pd^0 + PdCl_4$. Возможность подобного типа реакций была нами рассмотрена при анализе условий рудообразования реальных гидротермальных месторождений, содержащих ЭПГ [10, 11].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01–05–64378).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинский М.А., Ткаченко С.И., Булгаков Р.Ф. и др. // *Геохимия*. 1996. № 12. С. 1175–1182.
2. Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 гг. / Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 637 с.
3. Ермаков В.А., Знаменский В.С., Штейнберг Г.С. // *Изв. РАЕН. Секц. наук о Земле*. 2001. Вып. 6. С. 97–118.
4. Знаменский В.С., Лапутина И.П., Таран Ю.А. и др. // *ДАН*. 1993. Т. 333. № 2. С. 227–230.
5. Быкова Е.Ю., Знаменский В.С., Коваленкер В.А. и др. // *Геол. рудн. месторождений*. 1995. Т. 37. № 3. С. 265–273.
6. Giggenbach W.F. // *Bull. Volcanol.* 1975. V. 39. P. 15–27.
7. Douville E., Bienvenu P., Charlou J.L. et al. // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1999. V. 63. № 5. P. 627–643.
8. Taran Yu., Bernard A., Gavilanes J.-C. et al. // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 337–346.
9. Gibert F., Pascal M.-L., Pichavant H. // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1998. V. 62. P. 2931–2947.
10. Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. и др. // *Геол. рудн. месторождений*. 1996. Т. 38. № 6. С. 467–484.
11. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Прокофьев В.А. и др. // *Геол. рудн. месторождений*. 2000. Т. 42. № 4. С. 363–376.