

УДК 553.078.2 + 537.533.35

## МИГРАЦИЯ КАТИОНОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИНАХ: К ВОПРОСУ О КРИТЕРИЯХ МЕТАЛЛОНОСНОСТИ ГАЗО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДОВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОЙ КАМЧАТКИ

© 2012 г. С. Н. Рычагов, Р. Г. Давлетбаев, О. В. Ковина, А. В. Сергеева<sup>1</sup>, В. Н. Соколов<sup>2</sup>,  
М. С. Чернов<sup>2</sup>, Ю. В. Щегольков<sup>3</sup>

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9,  
e-mail: rychn@kscnet.ru*

<sup>1</sup> *Воронежская государственная технологическая академия,  
394036 Воронеж, пр. Революции, 19,  
e-mail: valraf2009@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
119991 Москва, Воробьевы горы,  
e-mail: sokolov@geol.msu.ru*

<sup>3</sup> *Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов  
117545 Москва, Варшавское шоссе, 129, корп. 1,  
e-mail: schegolkov@inbox.ru*

Поступила в редакцию 20.06.2011 г.

На основе комплексного изучения толщи гидротермальных глин, залегающих на геотермальных полях, обсуждаются условия формирования катионного состава аргиллизированных пород. В гидротермальных глинах под воздействием газо-водных флюидов и поровых растворов образуются микро- и наноминеральные смеси, включающие кристаллические, аморфные и переходные минеральные фазы. Большую роль в их составе играют катионы ряда металлов (Fe, Al, Ti, Na, Mg, Ca, K, Mn, Ba), а также Si, C, N, S и летучие (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). Источником катионов и др. элементов служат как вмещающие неизменные породы, гидротермально-метасоматические новообразования, гидротермальные глины, солевые отложения, кремнистые, карбонатные и др. осадки, так и глубинный флюид. В структуре геотермальных аномалий и месторождений формируется единая система “гидротермально-метасоматическая порода – газо-водный флюид – новообразованные минеральные соединения”, каждый элемент которой участвует в транспорте, накоплении и перераспределении металлов. Такой подход к изучению геохимии современных геотермальных систем может служить основой для разработки критериев металлоносности метасоматитов, газо-гидротермальных флюидов и минеральных новообразований.

### ВВЕДЕНИЕ

Вопросам металлоносности современных гидротермальных растворов, парогидротерм, вулканических и геотермальных газов пристальное внимание уделяли многие ученые [Аверьев, 1966; Арсанова, 1974; Басков, Суриков, 1975; Голева, 1974; Зеленов, 1974; Иванов, 1960; Карпов, 1988; Кононов, 1983; Лебедев, 1980; Меняйлов, Никитина, 1974; Никитина, 1978; Озерова, 1965; Пийп, 1937; Поляк и др., 1979]. Оценка металлоносности различных вулканогенных формаций, фаций метасоматитов и гидротермально измененных пород лежит в основе работ [Василевский, 1973; Коржинский, 1982; Смирнов и др., 1974] и др. исследователей. С.И. Набоко впервые сформулировала и обосновала положение о необходимости

одновременного изучения металлоносности современных гидротермальных растворов и образующихся под их влиянием осадков и метасоматитов для решения этой, одной из наиболее сложных проблем в минерало-рудообразовании областей современного и четвертичного вулканизма [Набоко, 1980].

При существующем внимательном отношении к проблеме со стороны многих специалистов ее нельзя назвать решенной. Так, превалирует оценка металлоносности природных вод и гидротермально-метасоматических пород по принципу: “много – металлоносные, мало – не металлоносные”, пороговые критерии концентраций катионов, даже формального характера, не установлены. Но в областях современного вулканизма преобла-

дают гидротермальные растворы с очень низкой общей минерализацией (в среднем, от десятков до первых сотен мг/л) и, соответственно, малой концентрацией микроэлементов. То же относится к метасоматитам и солевым отложениям. С.И. Набоко при определении металлоносности растворов и соответствующих им осадков выделяет типы вод, используя известные гидрохимические и геохимические классификации В.В. Иванова, В.И. Кононова, Г.И. Арсановой и др., и обращает внимание на специализацию вод на отдельные микроэлементы [Набоко, 1980]. Однако в каждом случае для конкретных гидротермальных систем и геотермальных полей вопрос о том, какие растворы, газы, метасоматиты и минеральные новообразования относить к металлоносным, а какие – к “пустым”, остается актуальным. Обсуждение этого вопроса лежит в основе решения проблемы о взаимосвязи современных и древних рудообразующих гидротермальных систем.

С целью получения критериев оценки металлоносности системы “газ – раствор – новообразованный минерал – метасоматиты” авторы настоящей работы, развивая представления С.И. Набоко и других исследователей, используя большой массив полученных в последние годы фактических данных, новые экспериментальные и аналитические возможности, обращают внимание на миграцию катионов и анионов в такой высокодинамичной среде, как гидротермальные глины геотермальных месторождений.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Паужетско-Камбально-Кошелевский геотермальный (рудный) район, на примере которого выполнены исследования, входит в состав Южно-Камчатской геотермальной провинции и расположен на сочленении трех вулканических поясов Камчатки. Район отождествляется с длительноживущим (с раннего олигоцена по голоцен) вулканическим или вулканогенно-рудным центром [Долгоживущий центр ..., 1980; Прогнозная оценка ..., 1977]. Непосредственные объекты работ – Паужетское и Нижне-Кошелевское геотермальные месторождения и наиболее крупные геотермальные аномалии (поля): Нижне- и Верхне-Кошелевское, Верхне- и Восточно-Паужетское; Северо-, Центральное- и Южно-Камбальное. Подробная характеристика геологического строения этих структур приводится в работах [Белоусов, 1978; Паужетские ..., 1965; Рычагов и др., 2009, 2008; Структура ..., 1993]. Паужетское геотермальное месторождение относится к вододоминирующим. Несмотря на высокие температуры гидротерм нижнего водоносного горизонта (до 220°C на глубине 600–900 м), эволюция газо-гидротермальных флюидов и метасоматических про-

цессов носит регрессивный характер [Рычагов, 2003; Структура ..., 1993]. Естественные термальные поля – Верхне- и Восточно-Паужетское, локализованы в структурах новейших тектоно-магматических поднятий и отражают геохимический и физико-химический режимы установленных в недрах этих геологических блоков зон кипения гидротерм мощностью до 150–200 м [Жатнуев и др., 1996]. Нижне-Кошелевское геотермальное месторождение является пародоминирующим, единственным из разбуренных месторождений такого типа на Камчатке [Писарева, 1987]. Зона перегретого пара, мощность которой оценена в  $\geq 90$  МВт<sub>э</sub>, расширяется на глубину более 1500 м и пространственно связана с куполообразным выступом субвулканического тела диоритов. Геотермальными скважинами вскрыты следующие зоны этого интрузивного выступа (снизу – вверх): диориты (более 150 м), диоритовые порфириты (200–300 м) и брекчиевая мантия мощностью от 100 до 200 м. Совокупность геологических, геофизических, гидродинамических и изотопно-геохимических данных указывает на роль этого многофазного субвулканического комплекса в качестве источника деформационных напряжений и тепла на палео- и современном этапах развития геологической структуры. Эволюция палеогидротермальной системы отразилась в зональном распределении фаций вторичных минералов: в апикальной зоне субинтрузии распространены вторичные кварциты, выше они сменяются на средне- и низкотемпературные пропилиты кварц-хлорит-гидрослюдистого состава. Восходящий поток современных газо-гидротермальных флюидов пространственно тяготеет к этому субинтрузивному телу и, вероятно, связан с ним парагенетически. На дневной поверхности за счет взаимодействия восходящих флюидов с вмещающими водоносными породами образована геотермальная аномалия размером  $\geq 300 \times 500$  м, тепловой мощностью 25000 Ккал/с [Вакин и др., 1976]. В целом, Кошелевская гидротермально-магматическая система характеризуется высокими термодинамическими параметрами, связана с магматическим источником питания и соответствует стадии прогрессивного развития [Рычагов, 2003].

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЗГРУЗКИ ПАРОВИДРОТЕРМ НА ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЯХ

На поверхности Паужетского и Нижне-Кошелевского геотермальных месторождений формируются кислые и слабо кислые сульфатные смешанного катионного состава (Ca-Na-Mg-K) и гидрокарбонатно-сульфатные аммониевые воды [Рычагов и др., 2008]. Минерализация вод поверхностного формирования редко превышает 1 г/л. Отмечается щелочно-метальная и щелочно-зе-

мельная специализация вод геотермального района [Пампура, 1985]. Глубинные воды являются щелочно-метальными борными хлоридно-натриевыми с минерализацией  $\geq 3-5$  г/л или щелочно-земельными гидрокарбонатно-кальциевыми. Последний тип растворов характеризует зону смешения вод на глубине более 500–1000 м в структуре Нижне-Кошелёвского месторождения. Для всех типов вод (глубинных, смешанных и поверхностного формирования) характерно наличие кремниевой кислоты в растворенной и коллоидной формах. Коллоидная форма играет большую роль в образовании осадков на поверхности термальных полей и в насыщении минералами кремнезема толщи аргиллизированных метасоматитов [Rychagov et al., 2006]. Природные воды, разгружающиеся на поверхности Камбального хребта и Нижне-Кошелёвской термоаномалии, формируются с участием глубинных флюидов, о чем свидетельствуют низкие отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и высокие концентрации Au, щелочных металлов и редкоземельных элементов [Структура ..., 1993]. Воды Паужетских термальных полей формируются в результате активного взаимодействия смешанных, нагретых паром, сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевых вод с породами и гидротермальными глинами, чем определяется их разнообразный состав и относительно высокая минерализация (до 1.0–1.5 г/л). В состав газов входят:  $\text{CO}_2$  (как правило, преобладает),  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  [Лебедев, Декусар, 1980; Поздеев, Нажалова, 2008]. Углекислый газ, сероводород и сернистый газ наиболее характерны для парогидротерм, разгружающихся на поверхности Паужетского геотермального месторождения. В составе газов Верхне-Кошелёвской термоаномалии преобладает сумма кислых газов, что свидетельствует о наличии неглубоко залегающего горячего магматического тела в эрозийной воронке вулкана Валентин (экструзивно-субвулканического комплекса), с которым связана современная паро-газовая активность. Для Нижне-Кошелёвской термоаномалии, помимо  $\text{CO}_2$ , в составе растворенных и свободных газов отмечается наличие высоких концентраций метана (до 67 об. %) и тяжелых углеводородов [Вакин и др., 1976; Поздеев, Нажалова, 2008]. Изотопный состав гелия свидетельствует о глубинном характере источника геотермального тепла и восходящего потока флюидов в этой части Кошелёвского вулканического массива [Кононов, 1983; Поляк и др., 1979].

На термальных полях активно формируется чехол гидротермальных глин. Установлено, что это “самостоятельное” геологическое тело играет большую роль в структуре геотермальных месторождений как верхний водоупор и теплоизолятор, а также сложный и высокодинамичный геохимический барьер [Рычагов и др., 2009, 2008].

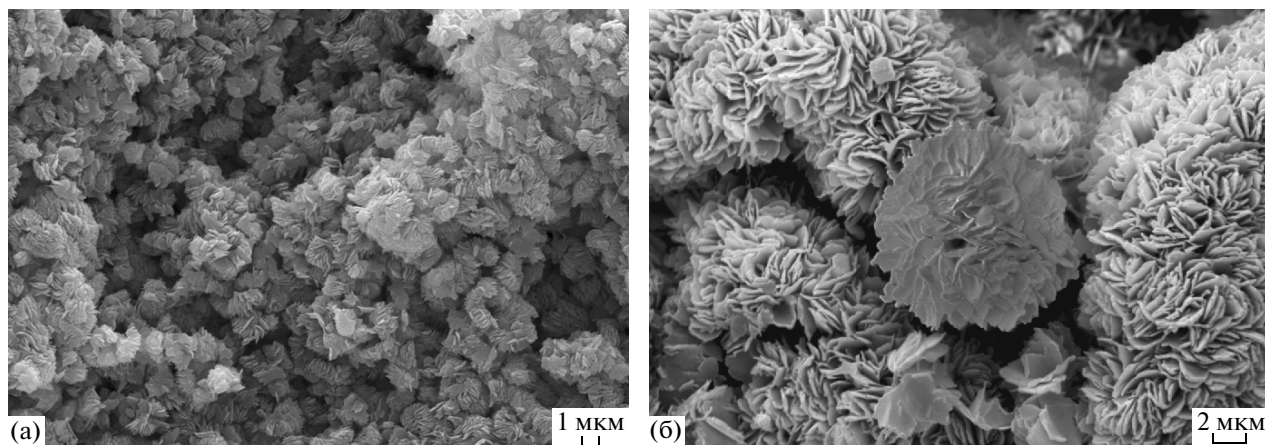
Химический и минеральный составы, свойства и условия формирования гидротермальных глин на всех обозначенных выше термальных полях детально исследованы нами ранее. В настоящей работе авторы обращают внимание на особенности микро- и наностроения этих специфических образований в связи с процессами катионного замещения в минералах гидротермальных глин.

#### МИКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИН

Для гидротермальных глин, залегающих на поверхности геотермальных полей, в общем, характерны химическая, геохимическая и минералогическая зональности: верхний слой (средней мощностью  $\geq 30-40$  см) представлен продуктами сернокислотного выщелачивания, нижний (как правило, мощностью более 100–150 см) – продуктами углекислотного выщелачивания [Ерошев-Шак, 1992; Коробов, 1994; Набоко, 1980]. Нами показано, что такая зональность имеет место только для гидротермальных систем регрессивного этапа развития и, отчасти, экстремального. На прогрессивном этапе эволюции геотермальных полей зональность можно выделять только для отдельных участков и конкретных разрезов; гидротермальные глины насыщены пиритом, коллоидами сульфидов и кремнекислоты, минералами кремнезема [Рычагов и др., 2010].

По данным количественного минералогического анализа, выполненного стандартным рентгенографическим методом, в разрезах толщи гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской термоаномалии преобладают минералы группы смектита, в верхних горизонтах отмечается присутствие смешанослойных образований типа каолинит-смектит.

Изучение особенностей микро- и наностроения, а также химико-элементного состава глин проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1450VP, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA 300. Исследования показали, что для глинистых отложений Нижне-Кошелёвской термоаномалии характерно присутствие доменоподобных наноструктур, сложенных ассоциациями аксиально ориентированных наночастиц смешанослойных минералов типа каолинит-смектит (рис. 1а). Микро- и наноструктуры гидротермальных глин Паужетского месторождения носят унаследованный характер и относятся к глобулярно-пластинчатому типу. В результате переработки обломков вулканического стекла образуются глобулы диаметром  $\leq 8-10$  мкм, сложенные пластинчатыми наночастицами смектитового состава с высоким содержанием железа (см. рис. 1б). Характерно также присутствие мно-



**Рис. 1.** Типичные микро- и наноструктуры гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской термоаномалии (а) и Верхне-Паужетского термального поля (б).

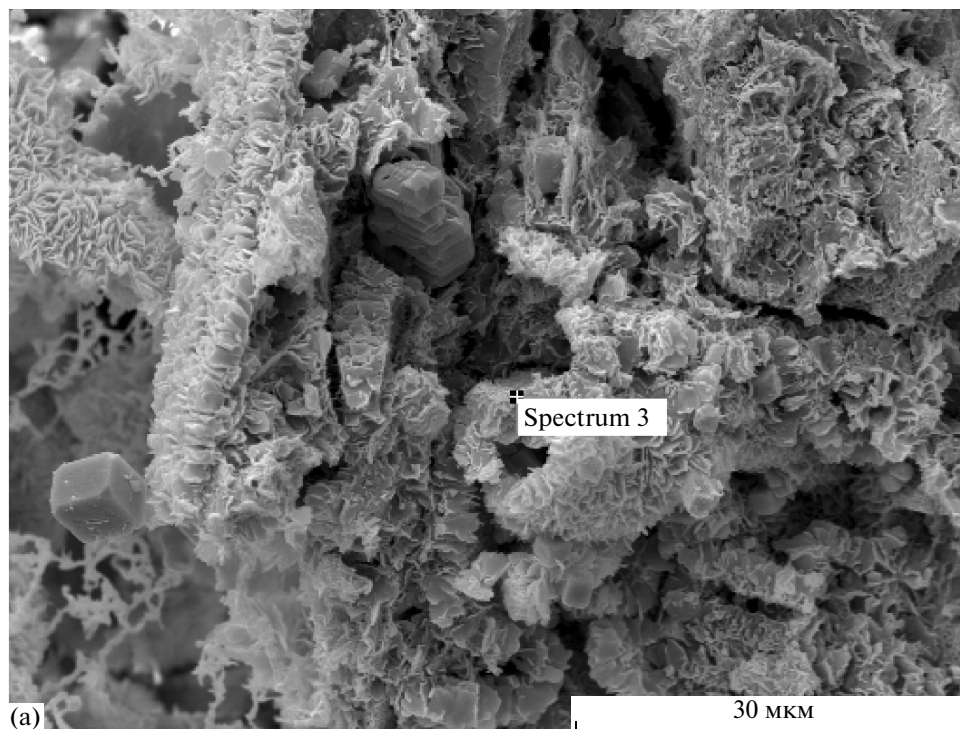
гочисленных микрокристаллов пирита кубической сингонии с размером граней  $\leq 1-4$  мкм. “Синие глины”, образующиеся на геохимических (термодинамических) барьерах, имеют особое строение: кристаллы пирита размером  $0.5-1.0$  мкм в ассоциации с глинистыми минералами и кремнеземом образуют каркас структуры этих глин [Рычагов и др., 2010].

Изучение отдельных фрагментов глин на энергодисперсионном спектрометре показало значительное разнообразие катионов в их составе: Fe, Al, Mg, Ti, Mn, Ca, K, Na, Ba, Ni; присутствуют P, а также F, Cl, др. летучие. На рис. 2а, 2б приведены примеры результатов химического микрозондового анализа отдельных участков микроструктур гидротермальных глин. Диагностика многих минералов затруднена или практически невозможна, что объясняется малым размером частиц и образованием коллоидных и различных переходных структур, характерных для начальных стадий раскристаллизации силикатных, карбонатных, сульфидных и др. гелей. Разнообразие катионного состава наблюдается на участках глин, состоящими из кристаллических, аморфных и переходных фаз. Химический состав и свойства переходных структур значительно отличаются от кристаллических. Минеральные смеси и, в особенности, аморфные и переходные фазы наиболее характерны для Нижне-Кошелёвской термоаномалии, где наблюдается активное формирование состава и структуры гидротермальных глин под влиянием восходящих высокотемпературных газо-гидротермальных потоков. Минеральный состав гидротермальных глин “зрелого типа”, формирующихся в условиях Паужетского геотермального месторождения, более выдержан по разрезам, представлен кристаллическими минеральными фазами (таблица), на фоне такого же

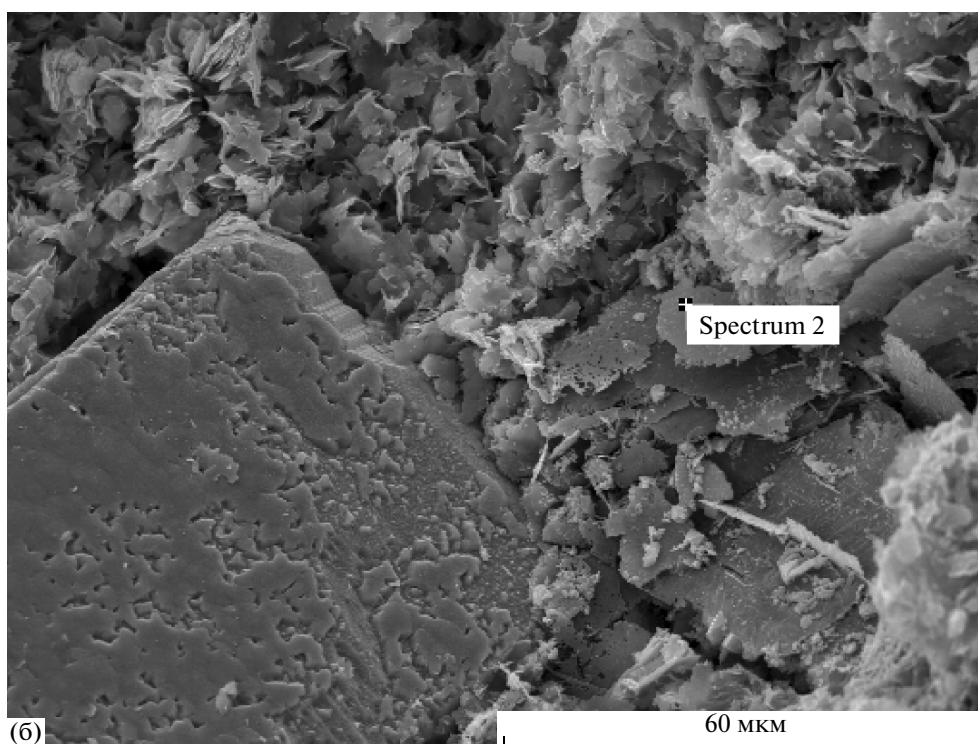
широкого ряда катионов. Здесь происходит замещение катионов в минералах семейства монтмориллонит-каолинит и образование большого числа кристаллических и, вероятно, переходных минеральных фаз в пределах группы слоистых силикатов [Годовиков, 1975]. Новые минеральные фазы активно формируются не только в основной матрице глин, но и на поверхности кристаллов пирита (рис. 3а, 3б). Однако, на поверхности кристаллов пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской термоаномалии, как правило, не обнаруживаются минеральных новообразований при данном уровне чувствительности и разрешающей способности используемых методов анализа.

#### МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН ПИРИТА

Состав поверхности зерен пирита, образованного в толще гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской термоаномалии, изучен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС), первые результаты исследований изложены в работе [Рычагов, Щегольков, 2011]. Спектры снимали на приборе Las-3000 фирмы “Riber”, оснащённом полусферическим анализатором фотоэлектронов с задерживающим потенциалом ОРХ-150 и оже-электронным спектрометром типа “цилиндрическое зеркало” ОРС-200. Вакуум в аналитической камере составил  $5 \times 10^{-9}$  Тор. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода  $Al K_{\alpha} = 1486.6$  эВ при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных спектров проводили по  $Cl_{1s}$  пику с энергией связи ( $E_{св}$ ) 285 эВ. Оже-спектры регистрировались в дифференциальной форме  $dN(E)/dE$  при энергии



Окислы	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO
Вес.%	1	4	25	59	1	1	1	8



Окислы	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	FeO
Вес.%	12	9	5	1	72	1

**Рис. 2.** Микростроение и химический состав гидротермальных глин.

(а) – фрагмент микроструктуры, сложенный микроагрегатами частиц глинистых минералов типа каолинит-монтмориллонит; (б) – минеральная частица сложного состава с преобладанием титана.

Количественный минеральный состав гидротермальных глин Верхне-Паужетского термального поля и Нижне-Кошелевской термоаномалии

Образец	Глубина отбора, см	Общая характеристика материала	Монтмориллонит	Смешанослойные (каолинит-сметиты)	Пирит	Кристобалит	Гейландит	Аморфные окислы
ВхПП-1/07-1	0–10	Лимонитизированные глины	64.7	33.2	2.1	–	–	–
ВхПП-1/07-2	10–15	Переход к “синим глинам”	74.1	25.1	0.8	–	–	–
ВхПП-1/07-3	15–30	“Синие глины”	62.3	33.7	4.0	–	–	–
ВхПП-1/07-4	30–35	Переход к монтмориллонитовым глинам	82.9	15.9	1.2	–	–	–
ВхПП-1/07-5	35–55	Монтмориллонитовые глины	99.6	–	0.4	–	–	–
ВхПП-1/07-6	55–60	Монтмориллонитовые глины	85.5	13.6	0.9	–	–	–
НК-3/08-1	5–30	Лимонитизированные и каолинитизированные глины	–	76.9	–	–	–	23.1
НК-3/08-2	30–50	“Синие глины”	69.3	–	0.2	5.7	1.5	23.3
НК-3/08-5	95–115	То же	81.9	–	2.0	–	–	16.1
НК-3/08-7	135–155	То же	70.6	–	9.3	–	–	20.1
НК-3/08-8	155–175	То же	84.5	–	2.4	–	–	13.2
НК-3/08-9	175–195	То же, с гематитом	94.0	–	1.5	–	–	4.4
НК-3/08-13	260–280	Монтмориллонитовые глины	83.2	–	1.6	–	–	15.2

Примечание. ВхПП-1/07 – шурф, пройденный в центральной части Верхне-Паужетского термального поля. НК-3/08 – шурф, пройденный на Верхнем участке Нижне-Кошелевской термоаномалии. Данные получены В.В. Крупской, геологический факультет МГУ.

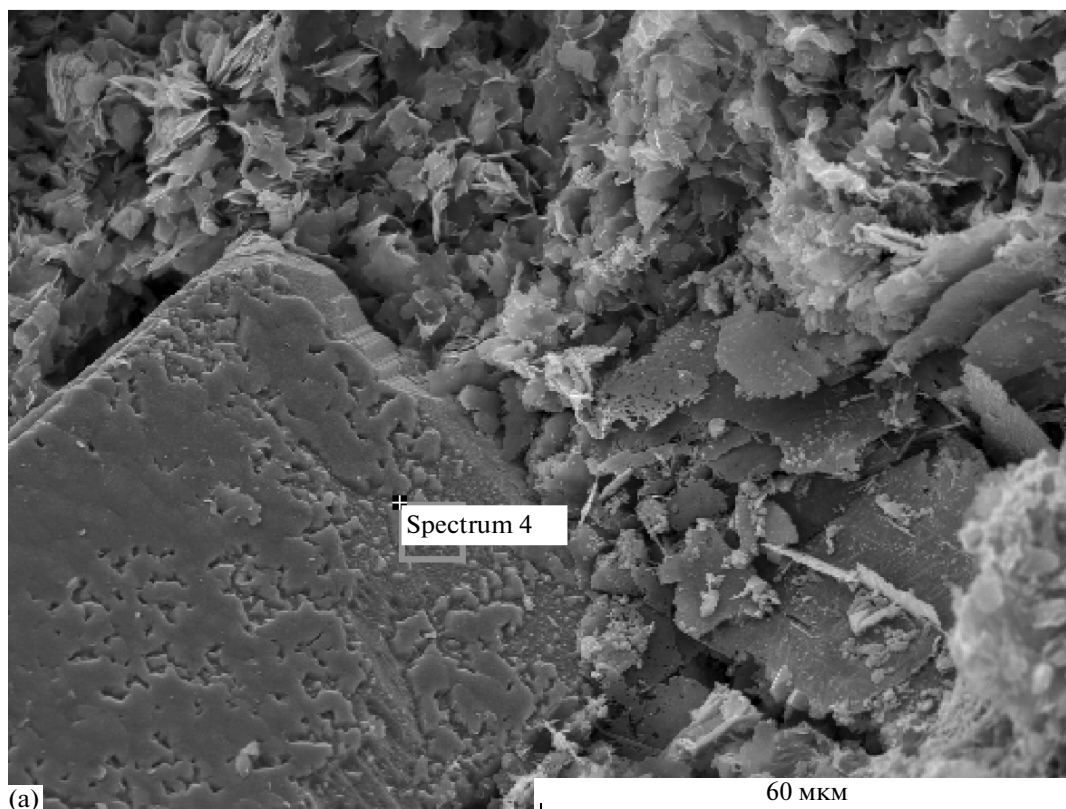
первичного электронного пучка 2.5 кэВ и напряжении модуляции 2.3 В.

Для анализов были отобраны монофракции кристаллов пирита размером 0.1–0.63 мм, которые монтировали на углеродистую электропроводящую двустороннюю клейкую ленту и затем вводили в аналитическую камеру. РФЭ-спектрами охарактеризованы выборки зерен (от 500 до 700 штук) монофракций пирита, выделенных из различных частей разреза толщи гидротермальных глин. Оже-спектры сняты с поверхности единичных кристаллов пирита, в отдельных случаях с использованием травления образцов аргоновой плазмой при энергии ионного пучка 2 кэВ и токе эмиссии 20 мА.

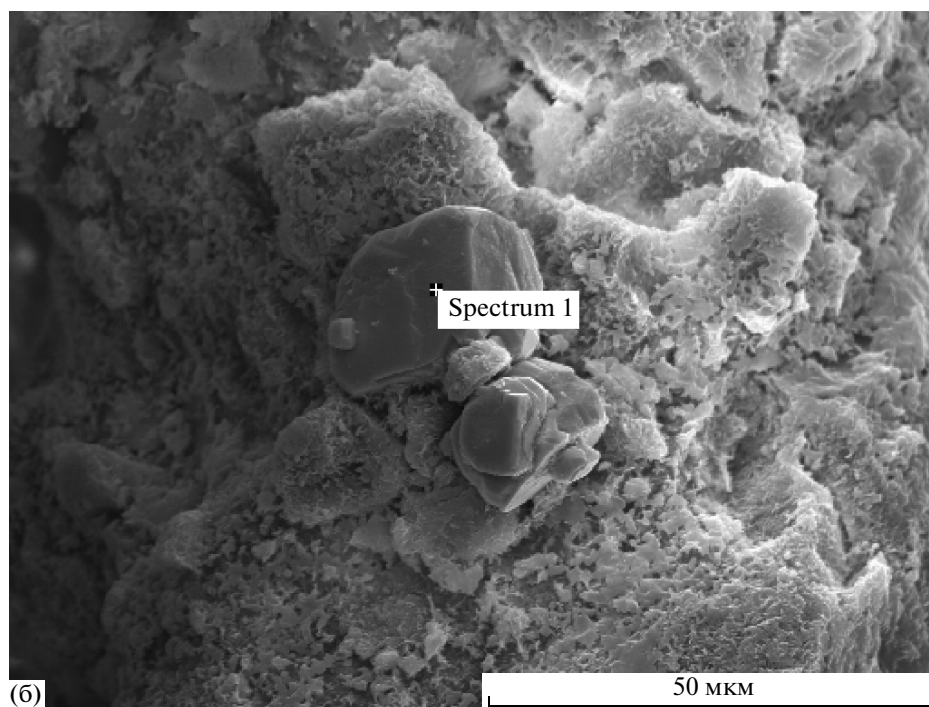
Методы РФЭС и ЭОС обладают высокой локальностью по глубине (0.5–5 нм, в зависимости от условий съемки спектров) и позволяют анали-

зировать химический состав тонких слоев и пленок на поверхности образцов. Характерной особенностью зерен пирита является наличие в их поверхностных слоях высоких концентраций N, Ti и Si. Данные РФЭС свидетельствуют о том, что Ti и N химически не связаны между собой, а представляют различные соединения на поверхности зерен пирита. Ti находится в форме диоксида (TiO<sub>2</sub>), N – в восстановленной форме (N–H и C–N связи), Si может находиться в силикатной форме, либо в виде аморфного кремнезема.

Оже-спектры показывают резкое снижение интенсивности пика Si (до фоновых значений) и уменьшение пика при 387 эВ в области наложения линий Ti и N в процессе ионного травления поверхности зерен пирита в течение 40 минут. Это возможно в случае одновременного (согласованного) уменьшения концентраций Si и одного из



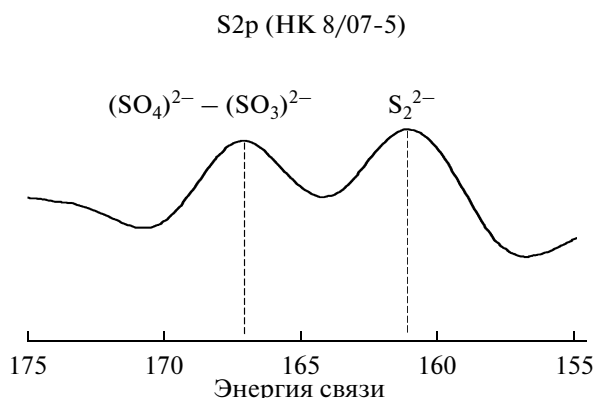
Окислы	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	FeO	NiO
Вес. %	1	4	3	47	1	3	38	3



Окислы	SO <sub>3</sub>	FeO
Вес. %	74	26

**Рис. 3.** Характерные микроструктуры и химический состав поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин.

(а) – Верхне-Паужетского термального поля, (б) – Нижне-Кошелевской термоаномалии.



**Рис. 4.** S2p фотоэлектронные спектры, демонстрирующие химическое состояние серы на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской термоаномалии (разрез НК-8/07, слой 5). Остальные пояснения в тексте.

двух вышеуказанных элементов. Таким элементом является титан. Si и Ti это родственные (литофильные) элементы, окисленное состояние Ti более соответствует оксидно-силикатному слою, чем восстановленный азот. Для титана характерно образование малорастворимых гидратов состава  $n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . В связи с этим весьма вероятно сосаждение титана вместе с кремнием. Между тем азот в восстановленной форме (например, связанный в аммиаке, который характерен для парогидротерм Нижне-Кошелевского геотермального месторождения) не образует химических соединений с  $\text{SiO}_2$ . Исходя из времени травления и средней скорости распыления силикатов и кремнезёма ( $1.5 \text{ \AA}/\text{сек}$ ), мощность оксидно-силикатного слоя не превышает первые сотни нанометров [Рычагов, Щегольков, 2011]. Очевидно, что Ti и Si входят в одну минеральную фазу пленочного типа, выделившуюся на поверхности зерен пирита.

S2p фотоэлектронные спектры всех проанализированных проб монофракций пирита характеризуются двумя пиками в интервалах  $E_{\text{св}} 167\text{--}168 \text{ эВ}$  и  $160.5\text{--}161.5 \text{ эВ}$ , первый из которых отвечает промежуточному состоянию серы между сульфатом и сульфитом (рис. 4). Второй пик характеризуется большой полушириной, что может указывать на присутствие двух форм серы: моносulfидной и, вероятно, дисulfидной. Ранее В.Л. Таусоном с коллегами обнаружена сера в дисulfидной, моносulfидной и (реже) полисulfидной формах на естественной поверхности синтезированного и природного пирита, а также показано присутствие пирротиноподобной неавтономной фазы [Таусон и др., 2008, 2009]. Последняя характерна для более высокотемпературных и более глубинных (мезотермальных) рудных месторождений [Таусон и др., 2009]. По-видимому, и для пирита, выделенного из

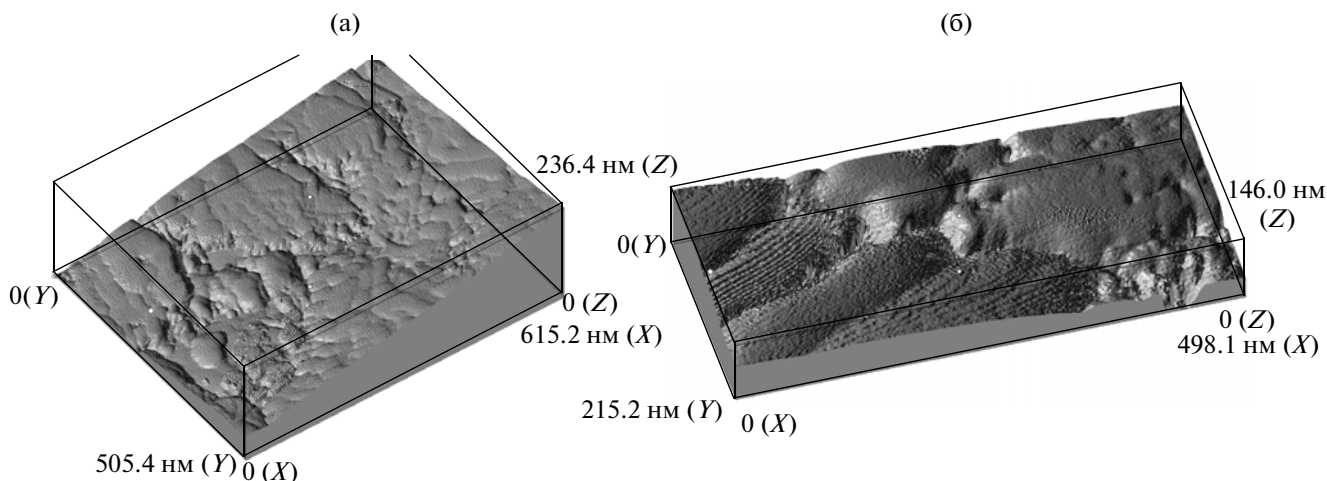
гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, образующейся под влиянием глубинного флюида, можно предполагать присутствие пирротиноподобной фазы в тончайшей минеральной пленке на поверхности зерен пирита, что согласуется и с наличием в составе пленки восстановленного азота.

В Fe2p спектрах также отмечаются два пика в интервалах  $E_{\text{св}} 707.5\text{--}709 \text{ эВ}$  и  $711\text{--}712.5 \text{ эВ}$ , что с учетом вышеприведенных данных по химическому состоянию серы интерпретируется как результат присутствия тиосульфата Fe на поверхности зерен пирита. Такая ситуация является неординарной. Как правило, на окисленной поверхности пиритов преобладают окси-сульфатные ( $E_{\text{св}} \text{S} 2p = 168\text{--}170 \text{ эВ}$ ) соединения железа, а количество сульфид-ионов ( $E_{\text{св}} \text{S} 2p = 160\text{--}162 \text{ эВ}$ ) является незначительным. Вероятно, тиосульфат-ион появляется в результате “мягкого” окисления пирита

гидросульфит-ионом ( $\text{HSO}_3^-$ ), аналогично может окисляться пирротин ( $\text{FeS}$ ). В более жестких условиях (окисление растворенным в воде кислородом) окисление происходит до сульфатов [Бусев, Симонова, 1975]. Стабильность тиосульфат-ионов может быть обеспечена за счет восстановительного потенциала среды. Например, тиосульфат железа обнаружен на зернах пирита месторождения Сухой Лог, которое характеризуется восстановительными условиями рудообразования [Таусон и др., 2009<sub>2</sub>]. О восстановительных свойствах флюидов Нижне-Кошелевской термоаномалии свидетельствует, как было показано выше, неокисленная форма азота, зафиксированная на поверхности зерен пирита под титансодержащим оксидно-силикатным слоем.

Изучение пирита посредством атомно-силового микроскопа “СММ-2000-15” показало, что выделенные минеральные пленки имеют коллоидную почковидную, почковидную псевдоглобулярную и т.п. микро- и наноструктуры (рис. 5). Такие структуры отражают связь современных минеральных осадков с гидротермами, в состав которых входят малорастворимые соединения ряда катионов в коллоидном состоянии. Таким образом, на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, образуется минеральная пленка толщиной от нескольких нм или меньше, до сотен нм, имеющая слоистую структуру и разный химический состав слоев: верхний слой представлен титансодержащей оксидно-силикатной фазой, нижний — тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом. Пленка служит своеобразным буфером в системе “минерал — раствор — газ”, ее образование, вероятно, отражает влияние восстановленных флюидов на приповерхностные горизонты геотермального месторождения.

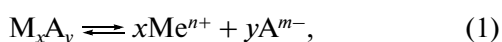




**Рис. 5.** Колломорфные почковидные, глобулярные, слоистые и др. микро- и наноструктуры минеральных новообразований на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской термоаномалии. (а) – размеры сканированной поверхности по оси X – 615.2 нм, Y – 505.4 нм, Z – 236.4 нм; (б) – то же, по оси X – 498.1 нм, Y – 215.2 нм, Z – 146.0 нм.

### РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ, ТРАНСПОРТ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Минералы, образованные переходными металлами (в т.ч. Fe, Ti, Au, Ag, Hg и др.), в большинстве случаев представляют собой малорастворимые соединения. Несмотря на то, что суммарные концентрации металлов в насыщенных растворах этих соединений малы, присутствие анионов, способных выступать в качестве лигандов, может существенно их повысить. В этом случае металл из малорастворимого соединения переходит в раствор в виде комплексных соединений. Перенос металлов в растворе, содержащем лиганды, осуществляется следующим образом:



Здесь A – анионообразователь, например, сера;  $L^{q-}$  – лиганд ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $S_n^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CN^-$  и др.). Образование комплекса смещает равновесие (1) вправо – в сторону растворения. На форму нахождения металла в растворе влияют как природа металла (устойчивость комплексов с теми или иными лигандами), так и условия (температура, pH, редокс-потенциал среды). Разрушение комплексного соединения приводит к переходу металла в связанную форму (смещение равновесия (1) влево): в сульфиды, оксиды, гидроксиды, силикаты, карбонаты.

Были сделаны расчеты изменения растворимости некоторых сульфидов в присутствии тиосульфат- и цианид-ионов. Эти ионы образуют прочные комплексы с такими металлами, как

ртуть, серебро, золото. Расчет основан на учете всех комплексных форм металла, присутствующих в растворе, который находится в равновесии с осадком малорастворимого соединения. Константы равновесий реакций комплексообразования и произведения растворимости взяты из работ [Лурье, 1989; Новый справочник ..., 2004<sub>1</sub>, 2004<sub>2</sub>].

Расчеты показывают, что даже очень малые концентрации этих ионов меняют содержание металла в растворе на порядки. Хорошим примером служит сульфид ртути – одно из наименее растворимых соединений этого элемента. Тем не менее, Hg образует прочные цианидные ( $[Hg(CN)_n]^{2-n}$ ), тиосульфатные ( $[Hg(S_2O_3)_n]^{2-2n}$ ) и полисульфидные ( $[HgS_n]^{2-2n}$ ) комплексы [Аналитическая химия ..., 1974]. Очевидно, что если в растворе, контактирующем с HgS, есть соответствующие анионы, то равновесие  $HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$  смещается в сторону растворения за счет связывания ртути в растворимые комплексы:  $Hg^{2+} + nL^{z-} \rightleftharpoons [HgL_n]^{2-nz}$ . В присутствии  $S_2O_3^{2-}$  (рис. 6а) и  $CN^-$  (рис. 6б) концентрация ртути в растворе увеличивается, при этом также наблюдается зависимость растворимости от pH. В отсутствие тиосульфата и цианида (0 моль/л – кривая 1) растворимость киновари зависит только от pH среды. При этом растворимость киновари повышена в сильноокислой (за счет протонирования сульфид-иона) и сильнощелочной (за счет образования растворимых гидроксокомплексов ртути) средах, а минимальная растворимость сульфидов ртути соответствует pH от 3 до 8. Если исходный раствор, контактирующий с HgS, имеет низкий pH, то повышение этого параметра при-

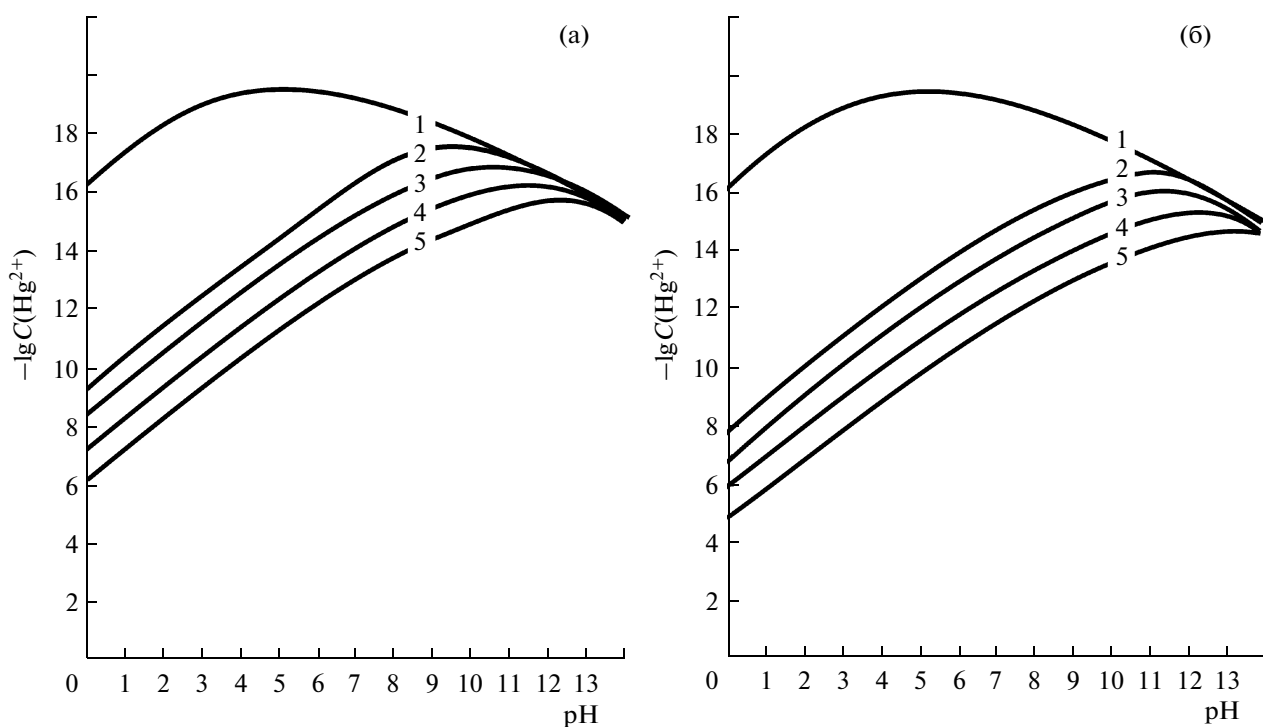


Рис. 6. Суммарная концентрация ртути в растворе.

(а) – при разной концентрации тиосульфата ( $S_2O_3^{2-}$ ): 1 – 0, 2 –  $10^{-8}$ , 3 –  $10^{-7}$ , 4 –  $10^{-6}$ , 5 –  $10^{-5}$  моль/л; (б) – при разной концентрации цианида ( $CN^-$ ): 1 – 0, 2 –  $10^{-8}$ , 3 –  $10^{-7}$ , 4 –  $10^{-6}$ , 5 –  $10^{-5}$  моль/л.

ведет к пересыщению раствора относительно  $HgS$  и этот минерал выделится в осадке.

В присутствии ионов  $CN^-$  и  $S_2O_3^{2-}$  растворимость  $HgS$ , в целом, повышается, при этом сохраняется зависимость от pH среды. Минимум растворимости находится в щелочной среде. В широком диапазоне pH (от 0 до 7–8) растворимость  $HgS$  повышена и ртуть мигрирует в составе при-

родных вод. Если допустить окисление лигандов, приводящее к разрушению комплексов, то относительно  $HgS$  будут наблюдаться еще более значительные степени пересыщения, поскольку комплексообразование повышает растворимость на несколько порядков (от 7 до 10). При этом суммарная концентрация ртути, с учетом образования комплексных соединений, низкая, но она значительно превышает растворимость  $HgS$  в отсутствие лигандов, следовательно, разрушение растворимых комплексов приведет к выделению этого соединения из раствора и к образованию минерала (киновари, метациннабарита).

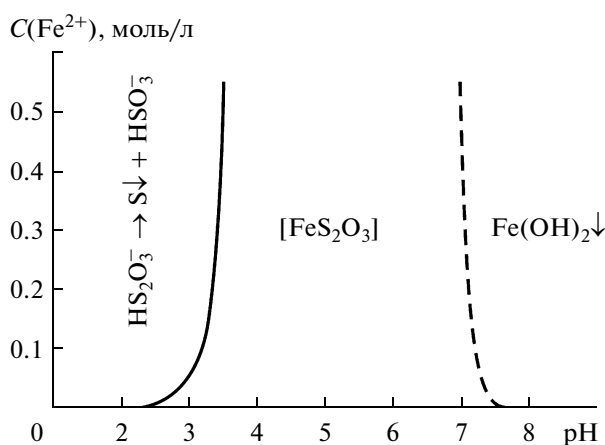


Рис. 7. Поле устойчивости тиосульфата железа в гидротермальных растворах при различных концентрациях железа и от ультракислой до щелочной среды.

В предыдущем разделе работы было показано существование в геотермальной минералообразующей среде тиосульфатов. Тиосульфат железа существует в диапазоне pH от 3.5 до 7.0 при концентрации  $FeS_2O_3 = 10^{-4} - 10^{-5}$  моль/л, что отвечает наиболее распространенным растворам в зоне гипергенеза Нижне-Кошелёвского геотермального месторождения (рис. 7). Еще одним вероятным источником тиосульфат-ионов представляется взаимодействие сернистой кислоты с сульфид-ионами или серой.

Исходя из совокупности гидрогеохимических, газо-геохимических и др. данных, допускаем присутствие в парогидротермах  $CN^-$ . Цианид-ион

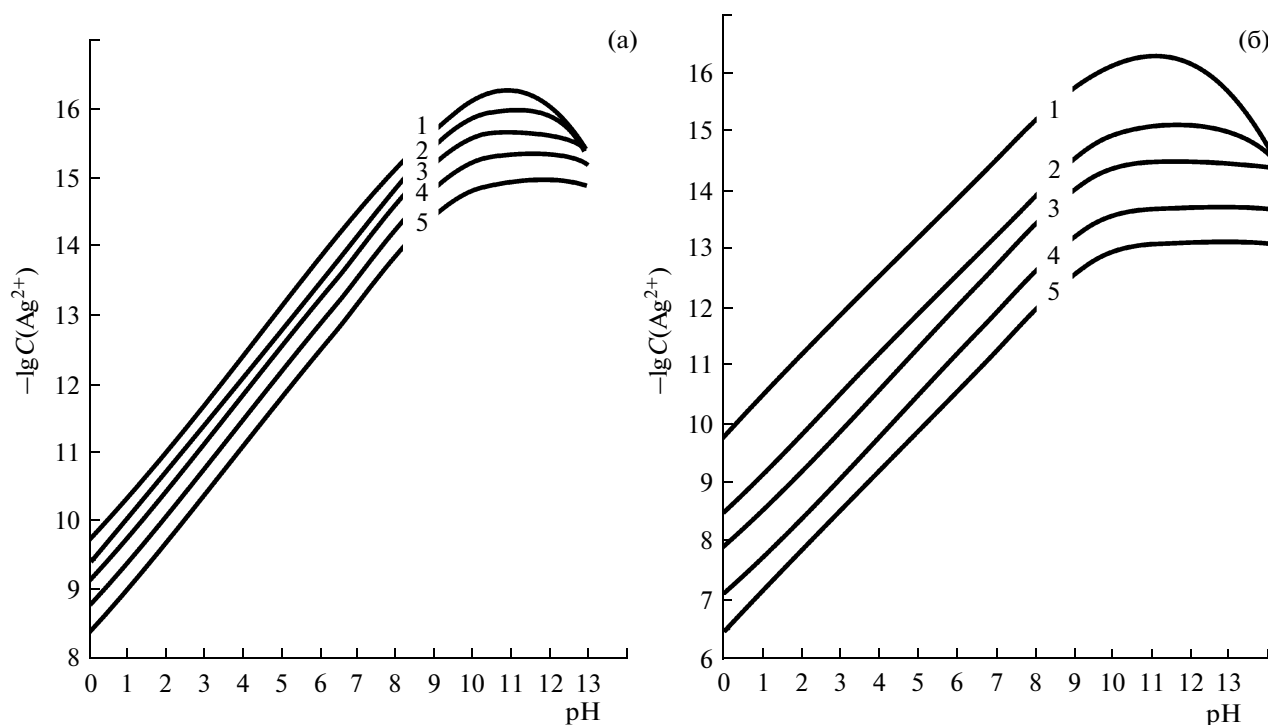
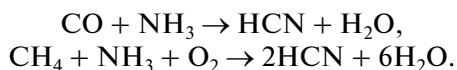


Рис. 8. Суммарная концентрация серебра в растворе.

(а) – при разной концентрации тиосульфата ( $S_2O_3^{2-}$ ): 1 – 0, 2 –  $10^{-8}$ , 3 –  $10^{-7}$ , 4 –  $10^{-6}$ , 5 –  $10^{-5}$  моль/л; (б) – при разной концентрации цианида ( $CN^-$ ): 1 – 0, 2 –  $10^{-8}$ , 3 –  $10^{-7}$ , 4 –  $10^{-6}$ , 5 –  $10^{-5}$  моль/л.

может образовываться как результат следующих реакций:



Таким образом, ионы  $CN^-$  и  $S_2O_3^{2-}$  прочно связывают ртуть. Изменение параметров среды (и как следствие – разрушение тиосульфатных и цианидных комплексов) приводит к выделению из раствора  $HgS$  и образованию киновари в гидротермальных глинах и донных осадках. Аналогично происходит и в случае с полисульфидными комплексами  $Hg$ . При высоких концентрациях  $H_2S$  ртуть из малорастворимого  $HgS$  может переходить в раствор в виде  $[Hg(HS)_xS_y]^{(q)}$ . При понижении концентрации сероводорода  $Hg$  выделяется из раствора обратно в форме сульфида.

Одним из элементов-индикаторов гидротермальных процессов является серебро. Аргентит (акантит)  $Ag_2S$  – его наиболее часто встречаемый минерал.  $Ag$  прочно связывается как цианид-, так и тиосульфат-ионами. Растворимость  $Ag_2S$  имеет более резкую зависимость от  $pH$ , чем для  $HgS$ , поскольку для серебра менее характерно образование гидроксокомплексов состава  $[Ag(OH)_n]^{1-n}$  и, как следствие, происходит существенное снижение растворимости в щелочной среде. Зависи-

мость растворимости  $Ag_2S$  от  $pH$  в отсутствие лигандов (кроме  $OH^-$ ) указывает на то, что вероятен перенос этого соединения из кислой среды в нейтральную и щелочную (рис. 8а, 8б). Растворимость  $Ag_2S$  при этом меняется на 5 и более порядков. Присутствие небольших количеств тиосульфат-ионов (от  $n \times 10^{-8}$  до  $n \times 10^{-5}$  моль/л), при одном и том же  $pH$ , ведет к повышению концентрации  $Ag$  в несколько раз. Сильнее влияет на растворимость  $Ag_2S$  наличие цианид-ионов: в их присутствии количество  $Ag$ , переходящего в раствор, увеличивается на 1–3 порядка. Поэтому разрушение цианидных и (или) тиосульфатных комплексов серебра приведет к сильному пересыщению раствора относительно  $Ag_2S$ , и этот минерал (или иные минералы, отвечающие условиям) будет выделяться. Таким образом, серебро может транспортироваться в виде растворимых комплексных соединений и это обстоятельство делает раствор металлоносным, несмотря на низкую суммарную концентрацию  $Ag^+$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гидротермальных глинах, образующихся на геотермальных полях, происходят высокотемпературные процессы формирования катионного и анионного составов. На начальных стадиях рас-

кристаллизации силикатных, сульфидных, карбонатных и др. гелей образуются минеральные смеси (аморфные, кристаллические и переходные фазы), характеризующиеся длинным рядом катионов: Fe, Al, Mg, Ti, Mn, Ca, K, Na, Ba, Ni и др. Также присутствуют галогенид-ионы ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ). В микро- и наноструктурах гидротермальных глин идет активное катионное замещение и образование новых минеральных фаз. Новые минеральные фазы образуются и на поверхности зерен некоторых минералов, в частности, пирита. Пирит широко распространен в гидротермальных глинах и, как было показано ранее, обладает высокими сорбционными свойствами. Но при этом, вероятно, особое значение имеют микро- и нанопленки на поверхности его зерен. Пленки толщиной от нескольких нм до сотен нм сложены самостоятельными минеральными фазами. Их двухслойная (вероятно – многослойная) структура отражает условия взаимодействия минералов, входящих в состав глин, с газо-гидротермальными растворами. Нижний слой, представленный тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом, образуется под влиянием существенно восстановительной геотермальной среды. Верхний слой представлен титансодержащей оксидно-силикатной фазой и характеризует изменение среды на кислую или слабокислую. Эти минеральные микро- и нанопленки на поверхности зерен пирита могут содержать также Cu, K, P, др. катионы (неопубликованные данные Ю.В. Щеголькова и С.Н. Рычагова) и, следовательно, обладают сорбционными свойствами, отличающимися от свойств кристаллов пирита.

Формирование минеральных микро- и наноструктур в гидротермальных глинах происходит под влиянием восстановленных (над сквозькорковыми разломами) и кислых или ультракислых (над остывающими магматическими телами) газо-гидротермальных флюидов. Наличие в составе флюидов лигандов (галогенид-, тиосульфат-, цианид-, сульфид- и полисульфид-ионов) приводит к образованию соответствующих комплексных соединений и химическому транспорту металлов: растворению их комплексных соединений и насыщению растворов в одних физико-химических условиях и разрушению соединений и переходу комплексных соединений металлов в сульфиды, оксиды, гидроксиды, силикаты и карбонаты – в других.

Таким образом, критерием оценки металлоносности газо-гидротермальных флюидов областей современного вулканизма является, прежде всего, наличие системы “гидротермально-метасоматические породы – флюид – новообразованные минеральные соединения”. Исследование взаимосвязи и взаимозависимости каждого элемента этой системы служит основой для разработки конкретных критериев оценки металло-

носности паро-газовых и водных флюидов. Одним из таких критериев, на наш взгляд, является наличие условий для химического транспорта металлов в газовой, водной и минеральной средах. Авторским коллективом показано, что в зоне гипергенеза геотермальных месторождений, прежде всего в такой высокодинамичной среде как гидротермальные глины, протекают процессы, определяющие эволюцию современного минерало-рудообразования.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность Г.П. Королёвой, А.А. Нуждаеву, А.Г. Илген (Транбенковой), Е.Г. Калачёвой и другим своим коллегам по экспедиционным работам за участие в получении фактического материала; Г.П. Сандимировой, Н.Е. Смолянской, Г.И. Щербаковой, Л.Д. Андрулайтис, Е.В. Карташевой, Н.И. Чебровой, С.В. Сергеевой и другим сотрудникам аналитических лабораторий Института геохимии СО РАН и ИВиС ДВО РАН за большой объем высокоточных аналитических исследований. Основные положения статьи были доложены на конференции ИВиС ДВО РАН, посвященной Дню Вулканолога (2011 г.). Авторы благодарны всем специалистам, принявшим участие в обсуждении работы.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аверьев В.В.* Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. М.: Наука, 1966. С. 118–128.
- Аналитическая химия ртути / Под ред. Гладышева В.П., Левитской С.А., Филипповой Л.М. М.: Наука, 1974. 228 с.
- Арсанова Г.И.* Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. Новосибирск: Наука, 1974. 110 с.
- Басков Е.А., Суриков С.П.* Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. М.: Недра, 1975. 170 с.
- Белоусов В.И.* Геология геотермальных полей. М.: Наука, 1978. 176 с.
- Бусев А.И., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. 272 с.
- Вакин Е.А., Декусар З.Б., Сержников А.И., Спиченкова М.В.* Гидротермы Кошелевского вулканического массива // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 58–84.
- Василевский М.М.* Вулканизм, пропилитизация и оруденение. М.: Недра, 1973. 277 с.
- Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.

- Голева Г.А.* Металлоносность гидротермальных областей активного вулканизма // Гидротермальные минералообразующие растворы облей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 77–81.
- Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки. М.: Наука, 1980. 172 с.
- Ерошев-Шак В.А.* Гидротермальный субповерхностный литогенез Курило-Камчатского региона. М.: Наука, 1992. 131 с.
- Жатнуев Н.С., Миронов А.Г., Рычагов С.Н., Гунин В.И.* Гидротермальные системы с паровыми резервуарами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1996. 184 с.
- Зеленов К.К.* Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1974. 243 с.
- Иванов В.В.* О происхождении и классификации современных гидротерм // Геохимия. 1960. № 5. С. 443–450.
- Карпов Г.А.* Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. М.: Наука, 1988. 183 с.
- Кононов В.И.* Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг) // Труды ГИН РАН. Вып. 379. М.: Наука, 1983. 216 с.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.
- Коробов А.Д.* Гидротермальный литогенез в областях наземного вулканизма // Автореф. дисс.... докт. геол.-мин. наук. М.: ГИН РАН, 1994. 50 с.
- Лебедев Л.М.* Современные рудообразующие растворы. М.: Недра, 1975. 260 с.
- Лебедев М.М., Декусар З.Б.* Проявление углеводородов в термальных водах Южной Камчатки // Вулканология и сейсмология. 1980. № 5. С. 93–97.
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П.* Цинк и свинец в газах и водах вулкана Эбеко и Паужетского месторождения // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 103–111.
- Набоко С.И.* Металлоносность современных гидротерм в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1980. 198 с.
- Никитина Л.П.* Миграция металлов с активных вулканов в бассейны седиментации. М.: Наука, 1978. 79 с.
- Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. Симановой С.А. СПб.: Профессионал, 2004. 998 с.
- Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Под ред. Симановой С.А. СПб.: Профессионал, 2004. 838 с.
- Озерова Н.А.* Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 232 с.
- Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965. 208 с.
- Памтура В.Д.* Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1985. 153 с.
- Пийп Б.И.* Термальные ключи Камчатки // СОПС АН СССР. Сер. Камчатская. 1937. Вып. 2. 278 с.
- Писарева М.В.* Зона природного пара Нижнекошелевского геотермального месторождения // Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 52–63.
- Поздеев А.И., Нажалова И.Н.* Геология, гидродинамика и нефтегазоносность Кошелевского месторождения парогидротерм, Камчатка // Вулканология и сейсмология. 2008. № 3. С. 32–45.
- Поляк Б.Г., Толстихин И.Н., Якуцени В.П.* Изотопный состав гелия и тепловой поток – геохимический и геофизический аспекты тектогенеза // Геотектоника. 1979. № 5. С. 3–23.
- Прогнозная оценка рудоносности вулканогенных формаций. М.: Недра, 1977. 296 с.
- Рычагов С.Н.* Эволюция гидротермально-магматических систем островных дуг / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2003. 50 с.
- 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. 39–55.
- 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. Вып. 12. С. 116–134.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С.* Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // ДАН. 2010. Т. 435. С. 806–809.
- Рычагов С.Н., Щегольков Ю.В.* Минеральные новообразования на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Руды и металлы. 2011. № 2. С. 52–57.
- Смирнов В.И., Дзоценидзе Г.С., Котляр В.Н.* Рудоносность вулканогенных формаций и вулканогенные месторождения // Эволюция вулканизма в истории Земли. М.: Наука, 1974. С. 345–353.
- Структура гидротермальной системы. М.: Наука, 1993. 298 с.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг С.В. и др.* Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтезированный пирит // Геохимия. 2008. № 6. С. 615–628.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. и др.* Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // Геохимия. 2009<sub>1</sub>. № 3. С. 245–258.
- Таусон В.Л., Немеров В.К., Развозжаева Э.А. и др.* Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухой Лог и типоморфизм поверхности пирита // ДАН. 2009<sub>2</sub>. Т. 26. № 4. С. 528–532.
- Rychagov S.N., Boikova I.A., Kalacheva E.G. et al.* Artificial Siliceous Sinter Deposits of the Pauzhetsky Geothermal System // Proceedings of the Conference on Mineral Extraction from Geothermal Brines. USA, Tucson, Arizona. September, 3–6, 2006. <http://www.geothermal.org>

## Cation Migration in Hydrothermal Clays: The Problem of Mineralization Criteria in Gas–Hydrothermal Fluids of Hydrothermal Fields in Southern Kamchatka

S. N. Rychagov<sup>a</sup>, R. G. Davletbaev<sup>a</sup>, O. V. Kovina<sup>a</sup>, A. V. Sergeeva<sup>b</sup>, V. N. Sokolov<sup>c</sup>,  
M. S. Chernov<sup>c</sup>, and Yu. V. Shchegol'kov<sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,  
bul'v. Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatskii, 683006 Russia  
e-mail: rychn@kscnet.ru*

<sup>b</sup> *Voronezh State Technological Academy, pr. Revolyutsii, 19, Voronezh, 394036 Russia  
e-mail: valraf2009@yandex.ru*

<sup>c</sup> *Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia  
sokolov@geol.msu.ru*

<sup>d</sup> *Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals,  
Varshavskoe sh., 129 korpus 1, Moscow, 117545 Russia  
e-mail: schegolkov@inbox.ru*

**Abstract**—Based on a comprehensive study of the hydrothermal clay layer that occurs in geothermal fields, the conditions of formation of cation composition in argillitized rocks are discussed. Under the influence of gas–water fluids and pore solutions, micro- and nano-mineral mixtures are formed in hydrothermal clays; these mixtures include crystalline, amorphous, and transitional mineral phases. A considerable role in their composition belongs to cations of several metals (Fe, Al, Ti, Na, Mg, Ca, K, Mn, and Ba), as well as Si, C, N, S, and volatiles (F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>). The sources of cations and other elements are unaltered host rocks, newly formed hydrothermal–metasomatic rocks, hydrothermal clays, salt deposits, siliceous, carbonate, and other sediments, as well as deep fluids. In the structures of geothermal anomalies and deposits the “hydrothermal metasomatic rock—gas–water fluid—newly formed mineral chemical compounds” united system is formed. Each of the elements of this system takes part in the transportation, accumulation, and redistribution of metals. This approach to studies of the geochemistry of present-day geothermal systems may serve as a foundation for developing criteria for the presence of mineralization in metasomatites, gas–hydrothermal fluids, and new mineral associations.