

УДК 551.23/21, 553.08

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В ПРОДУКТАХ ГАЗО-ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ВУЛКАНА МУТНОВСКИЙ

© 2024 г. А. Я. Шевко^{1,*}, М. П. Гора¹, Е. П. Шевко¹, С. Б. Бортникова²

Представлено академиком РАН Е. И. Гордеевым 10.08.2023 г.

Поступило 10.08.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принято к публикации 16.11.2023 г.

На основе шлихового анализа вещества термальных площадок вулкана Мутновский получены новые данные о формах нахождения рудных элементов. В ходе масштабной гидротермальной переработки вулканических пород при участии магматических флюидов и метеорных вод происходит транспортировка к поверхности металлов и металлоидов, которые концентрируются в виде главных либо примесных компонентов новообразованных минералов. Уверенно диагностируются сульфиды меди, цинка, ртути, серебра и сульфат бария, в которых помимо минералообразующих Zn, Cu, Hg, Ag и Ba присутствуют примеси Mn, Cd, Sr, I, Cl, Te, Pb. Обнаружены фазы микронных размеров, содержащие в виде основных компонентов Ru, Os и Ir (лаурит), Pb (галенит), а также интерметаллиды (Fe–Ni), (Fe–Ir–Os), (Pb–Bi), (Bi–Te) и самородное Au. Большая часть новообразованных минеральных индивидов ассоциирует с минералом группы пирита-марказита, в котором встречены примеси As, Cu, Ni и Co. Платиноиды Os, Ir, Ru среди новообразованных минералов в пределах Восточно-Камчатского вулканического пояса обнаружены впервые.

Ключевые слова: современные вулcano-гидротермальные системы, новообразованные рудные минералы

DOI: 10.31857/S2686739724030083

ВВЕДЕНИЕ

Вулкан Мутновский входит в состав Восточно-Камчатского вулканического пояса и является одним из наиболее активных вулканов Южной Камчатки. Особенности строения вулканической постройки и последовательность формирования стратоконусов, начиная с позднего плейстоцена, детально описаны в [1]. Последние всплески вулканической активности в виде фреатических взрывов зафиксированы в 2000 и 2007 гг. [2, 3]. В настоящее время деятельность вулкана реализуется через систему термопроявлений в кратерах и на склонах вулкана. Наиболее активными из них являются высокотемпературные фумаролы Активной воронки

в юго-западном кратере и термальные проявления на Верхнем и Донном фумарольных полях северо-восточного кратера [4, 5] (рис. 1).

В составе вулканических газов и их сублиматах, в термальных растворах грязевых котлов Мутновского вулкана известны высокие, а иногда и аномальные концентрации целого ряда металлов и металлоидов, в том числе, платиноидов, цветных и благородных металлов [4–6]. В этих работах показана возможность миграции рудных компонентов к земной поверхности, но практически нет данных о минеральных формах, в которых они могут здесь концентрироваться. Известно, что рудные минералы в составе возгонов Мутновского вулкана представлены пиритом, марказитом, гематитом, хлоридами Fe и сульфатами Co, Ni, Fe, Zn. В сублиматах высокотемпературных фумарол Активной воронки помимо сульфидов Fe были обнаружены минералы-концентраторы Cd, Pb, Bi, As, Se, Tl, I, а в валовом составе сублиматов присутствуют Te, Ba, Sr, Sn, In, Cu, Zn, Mo, Ag, Au, Re, Pt [5]. Есть данные о формах

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения

Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука Сибирского отделения

Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

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



Рис. 1. Вид на привершинную часть влк. Мутновский с хребта Отходящий. На врезке: 1 – горизонтали; 2 – границы кратеров и скальные уступы; 3 – высотные отметки; 4 – места опробования вещества грязевых котлов.

нахождения Hg в виде зерен киновари, размером от первых до 20 микрон, в одном из грязевых котлов Донного поля [7]. Недавние исследования на активных вулканах свидетельствуют о возможности газового переноса вышеуказанных рудных элементов [8].

Цель настоящей работы заключалась в определении возможных форм концентрирования рудных элементов и поиске новообразованных минералов с их участием.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Кипящие грязевые котлы расположены в северном (обр. ДП-1, МТ16–24) и южном (обр. ДП-3, МТ16–25) участках Донного поля (рис. 1). Диаметр котлов варьирует от 0.3–0.4 до первых метров, количество взвешенных частиц, в зависимости от метеорологических условий, может составлять до 30% объема и более, особенно в засушливые периоды.

Методы исследования включали полевое опробование, шлиховой анализ, определение состава минералов. В полевых условиях отбиралось вещество грязевых котлов объемом 3–5 литров. Для последующего изготовления препаратов и изучения зерен на сканирующем микроскопе использовалась фракция <math><0.25\text{ м}</math>, отмтая до черного шлиха. Минералогическое изучение шлихов в полированных препаратах

производилось в отраженном свете с использованием оптического микроскопа “Carl Zeiss” Axiolab. Изучение взаимоотношений минералов и определение химического состава выполнялись на электронном сканирующем микроскопе MIRA 3 LMU (“Tescan Ltd”) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80 (“Oxford Instruments Ltd”). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток зонда – 1.6 нА, время набора спектров на образцах 20–60 секунд.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В сером шлихе вещества грязевых котлов Донного поля присутствуют зерна оливина, пироксена, полевых шпатов, кварца, гипса и серы. После отмывки до черного шлиха в пробе остаются, главным образом, сульфиды группы пирита-марказита и зерна магнетита. Дисульфиды железа (FeS_2) образуют кристаллы кубического и кубоктаэдрического габитуса и их сростания, сферические образования и тонкие пленки, сложенные тонкозернистым агрегатом. Магнетит представлен зернами неправильной формы, реже кристаллами октаэдрического габитуса. Кроме того, в черном шлихе встречены единичные зерна киновари и кристаллы барита.

Новообразованные рудные минералы ассоциируют, главным образом, с выделениями пирита-марказита. Их размеры варьируют

от долей до сотен микрон, а по формам выделения можно выделить четыре группы: 1 – включения в кристаллах пирита; 2 – микронные зерна в агрегатах пирита; 3 – зерна на поверхности кристаллов пирита; 4 – самостоятельные зерна.

Включения в кристаллах пирита. В кристаллах пирита и их сростаниях встречены включения сфалерита, пирротина, халькопирита, кубанита, ковеллина и барита (рис. 2). Размеры включений варьируют от 3–5 до 15–20 мкм, их представительный состав приведен в табл. 1. Пирротин, ковеллин, халькопирит и кубанит выделяются в виде отдельных, химически чистых зерен, а последние два минерала иногда образуют структуры распада твердого раствора халькопирит-кубанит (табл. 1, ан. 1–3, 8; рис. 2 а–в). Для сфалерита характерно постоянное присутствие примесей (мас. %): Cd 0.4–1.2 и Fe 5.3–6.5. Примесь Mn фиксируется не всегда, его содержание достигает 6.6 мас. % (табл. 1, ан. 4–6; рис. 2 г). В одном из кристаллов пирита встречено включение Fe–Cu–Zn-сульфида, с примерно равными количествами меди, железа и цинка (табл. 1, ан. 7; рис. 2 д). Помимо сульфидов, встречено включение барита (рис. 2 е), с примесью Sr 1.6 мас. %. Кристаллы пирита, содержащие включения, химически чисты.

Микронные зерна в агрегатах пирита. В пустотах сферолитовых и скрытокристаллических агрегатов пирита встречены зерна рудных минералов, размер которых варьирует от 0.2 до 3.5 мкм. Среди обнаруженных зерен преобладают минералы серебра, большая часть из которых соответствует акантиту, один минерал диагностирован как хлораргирит (рис. 3 а–д). Минералы серебра нередко содержат примеси Cl и I, а в единичных случаях – Te, Ni, U, Pb и P (табл. 2). Помимо минералов серебра встречены единичные зерна: сульфида Ru, Os и Ir, с примесью Ni, близкого по составу к лауриту RuS₂ (рис. 3 д); интерметаллиды Fe и Ni, иногда с примесью Sn (рис. 3 б, е). В пирите, слагающем скрытокристаллические и сферолитовые агрегаты, фиксируются примеси (мас. %): As 2.5; Cu 0.4; Ni 0.3; Co 0.4.

Зерна на поверхности кристаллов пирита. В двух случаях на поверхности кристаллов пирита встречены мельчайшие зерна. В первом случае это несколько зерен состава (Fe, Ir, Os), размеры которых не превышают 0.1–0.2 микрона (рис. 4 а). Во втором – зерно размером 0.5 микрона, образованное минералом, близким по составу к галениту, с примесью Ni (рис. 4 б).

Таблица 1. Представительные составы сульфидных включений в пирите (мас. %)

Образец Комп.	ДП-1			ДП-3	МТ16–25			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	33.29	41.78	60.45	6.25	5.34	6.5	23.11	15.17
Mn	–	–	–	2.86	6.62	–	–	–
Cu	30.86	19.16	–	–	–	–	21.72	54.49
Zn	–	–	–	56.04	52.95	57.27	18.84	–
Cd	–	–	–	0.6	0.37	1.24	–	–
S	35.19	34.6	39.43	35.05	33.48	34.41	33.82	29.43
Сумма	99.34	95.54	99.88	100.8	98.76	99.42	97.49	99.09

Примечание: 1–2 – распад твердого раствора халькопирит (1) – кубанит (2); 3 – пирротин; 4–6 – сфалерит; 7 – Fe–Cu–Zn-сульфид; 8 – ковеллин.

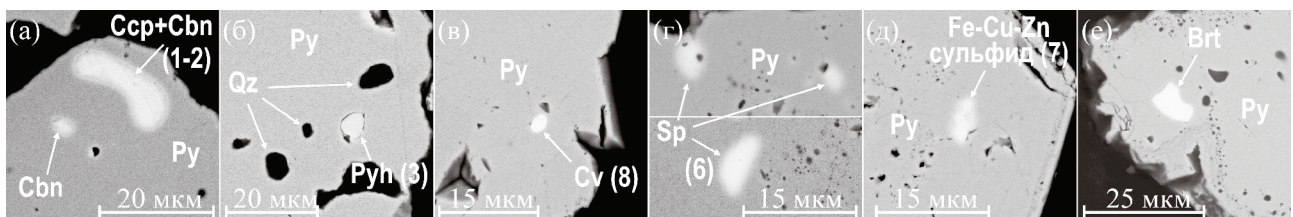


Рис. 2. Включения в кристаллах пирита и их сростаниях. В скобках рядом с названием минералов приведены номера их анализов из табл. 1. Py – пирит, Ssp – халькопирит, Cbn – кубанит, Pyh – пирротин, Sp – сфалерит, Cv – ковеллин, Brt – барит, Qz – кварц. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

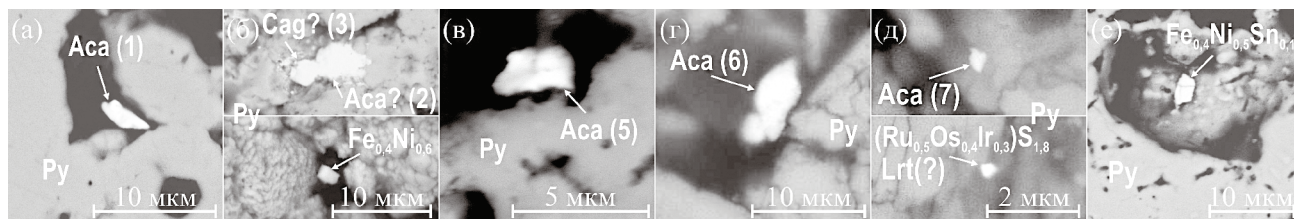


Рис. 3. Зерна в пустотах сферолитовых и скрытокристаллических агрегатов пирита. В скобках, рядом с обозначением минералов серебра, приведены номера их анализов из табл. 2. Расчетные составы минералов, здесь и далее, даны в формульных единицах. Аса – акантит; Сag – хлораргирит; Lrt – лаурит. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Таблица 2. Расчетный состав минералов серебра (мас. %)

Образец	MT16–25	MT16–25	MT16–25	MT16–25	MT16–24	ДП-3	ДП-3
Элемент	1	2	3	4	5	6	7
Ag	86.6	90.2	84.2	84.5	87.4	88.1	82.2
S	12.4	6.5	0.9	14.9	6.7	11.9	17.8
I	1.0	1.0	2.2	–	U = 3.1	–	–
Cl	–	1.8	11.7	Ni = 0.6	Pb = 2.5	–	–
Te	–	0.5	1.1	–	P = 0.2	–	–

Таблица 3. Состав кристалла барита (мас. %)

Образец	MT16–25		
Ba	58.15	57.42	55.49
Sr	0.64	1.48	2.86
S	13.89	14.00	13.89
O	26.41	26.47	26.65
Сумма	99.09	99.37	98.89

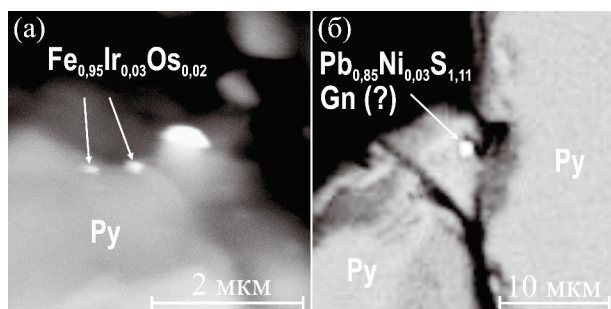


Рис. 4. Зерна на поверхности кристаллов пирита. Gn – галенит. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Самостоятельные зерна. Среди отдельных зерен присутствуют как довольно крупные выделения, размером в десятки и сотни микрон, так и мельчайшие, размеры которых составляют от 0.7 до 3 микрон. Крупные выделения образуют зерна киновари и идиоморфные кристаллы барита (рис. 5 а, б). В киновари всегда присутствует примесь I, содержание которого может достигать 2.7 мас. %. Идиоморфные кристаллы барита имеют блочно-зональное строение, отчетливо проявленное в химическом составе отдельных зон и обусловленное переменным количеством примеси Sr, который замещает Ba (табл. 3). Мелкие зерна представлены интерметаллидами (Pb, Bi), (Bi, Te) и самородным золотом (рис. 5 в–д).

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на вулкане Мутновский в реальном

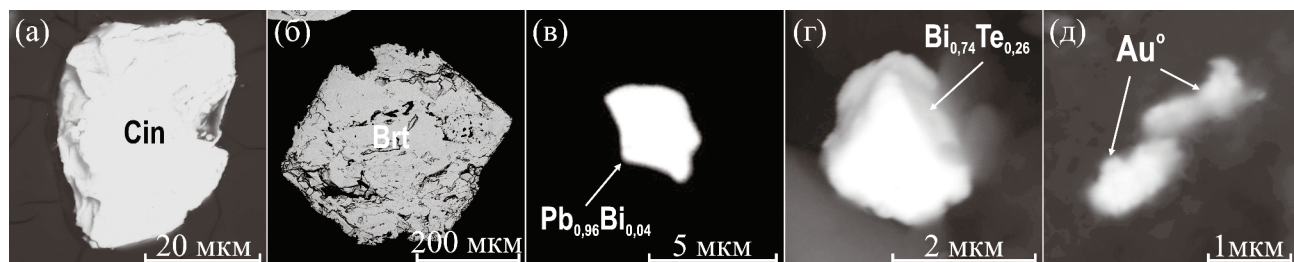


Рис. 5. Самостоятельные зерна черного шлиха. Cin – киноварь, Au⁰ – самородное золото. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

времени происходит транспортировка и концентрирование металлов и металлоидов в виде новообразованных минералов и примесей в них. Высокоминерализованные воды термальных источников, очевидно, являются благоприятной минералообразующей средой. Часть элементов переносится в виде готовых соединений, другая — образует соединения в близповерхностных условиях смены физико-химических параметров.

В гидротермальных условиях происходит образование пирита, киновари, барита, что сопровождается концентрированием Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, As, Cd, Hg, I, Ba, Sr. Включения сульфидов меди, цинка и сульфатов бария в кристаллах пирита свидетельствуют об их образовании до начала кристаллизации пирита, округлые формы включений (рис. 2) указывают на то, что они могли присутствовать в системе в виде сульфид- или сульфат-нормативной эмульсии. Готовые фазы-концентраты Ag, Ru, Os, Ir, Pb, Bi, Fe, Ni, Cu, As, Te, Au и содержащие примеси I, Cl, Te, U, Pb, P, Ni, Ag, Se и Sn в виде мельчайших частиц могли транспортироваться в парогазовой смеси и задерживаться в пустотах агрегатов пирита или отлагаться на гранях его кристаллов.

Судить о масштабах накопления металлов и металлоидов достаточно сложно, поскольку находки новообразованных минералов носят, во многом, случайный характер. Это связано с очень мелкими размерами большинства обнаруженных рудных зерен, не все из которых удастся точно диагностировать. Они законсервированы внутри кристаллов пирита или располагаются в пустотах его агрегатов и обнаруживаются только при вскрытии зерен. Но даже те немногие сведения о составе взвеси термальных котлов, которые есть в опубликованных материалах, показывают высокие и даже ураганные содержания ряда элементов (ppm): Cu 101; Zn 81; As 106; Sr 456; Ba 504; Hg 350 и Pb 19 [7, 9].

Следует отметить, что набор элементов, определенный в новообразованных минералах Мутновского вулкана, вовсе не случаен, происходящие процессы могут быть признаками зарождающегося месторождения. Например, руды Мутновского полиметаллического месторождения характеризуются высокими содержаниями Au, Ag, As, Sb, Hg, Cu, Pb и Zn, в минералах, помимо перечисленных элементов, в качестве главных или примесных присутствуют Sn, Bi, Te, Se, Cd, Mn [10], т.е. весь набор, который был найден в новообразованных минералах Мутновского

вулкана. Кроме того, в составе одного из главных рудных минералов месторождения — сфалерита — содержание примесей (мас. %) Fe 3.5, Mn 2.9 и Cd 1.7 аналогично определенному в сфалерите из включений в кристаллах пирита (табл. 1), а в пирите также фиксируются примеси (мас. %) As до 5.6 и Cu 0.1.

Полученные данные о формах концентрирования целого ряда полезных компонентов в минералах свидетельствуют о целесообразности проведения специальных работ по оценке масштабов рудообразования и возможности извлечения полезных ископаемых.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 22-27-00618. Инструментальные исследования выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Селянгин О.Б.* Строение, вещество и близповерхностные магматические очаги вулканов Мутновский и Горелый (Мутновский геотермальный район, Камчатка). II. Вулкан Мутновский // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. № S31. С. 365–400.
2. *Гавриленко Г.М., Мельников Д.В., Зеленский М.Е., Тавиньо Л.* Многолетний гидрогеохимический мониторинг вулкана Мутновский (Камчатка) и фреатическое извержение вулкана в апреле 2007 г. // Вестник Камчатской региональной ассоциации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2007. № 1 (9). С. 127–132.
3. *Зеленский М.Е., Овсянников А.А., Гавриленко Г.М., Сеньков С.Л.* Извержение вулкана Мутновский (Камчатка) 17 марта 2000 г. // Вулканология и сейсмология. 2002. № 6. С. 25–28.
4. *Бортникова С.Б., Шаранов В.Н., Бессонова Е.П.* Гидрогеохимический состав источников фумарольного поля донного Мутновского вулкана (Южная Камчатка) и проблемы их связи с надкритическими магматическими флюидами // ДАН. 2007. Т. 413. № 4. С. 530–534.

5. *Zelenski M., Bortnikova S.* Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka // *Eur. J. Mineral.* 2005. V. 17. P. 107–118.
6. *Bessonova E.P., Bortnikova S.B., Gora M.P., Manstein Yu.A., Shevko A. Ya., Panin G.L., Manstein A.K.* Geochemical and Geoelectrical Study of Mud Pools at Mutnovsky Volcano (South Kamchatka, Russia): Behavior of Elements, Structure of Feeding Channels and the Model of Origin // *Applied Geochemistry.* 2012. V. 27. № 9. P. 1829–1843.
7. *Озерова Н.А.* Новый тип гидротермальных растворов – кислые растворы, формирующие ртутную минерализацию (Мутновский вулкан, Камчатка) // *Электронное научное издание Альманах Пространство и Время.* 2012. Т. 1. Вып. 1.
8. *Zelenski M., Simakin A., Kamenetsky V.S., et al.* Partitioning of elements between high-temperature, low-density aqueous fluid and silicate melt as derived from volcanic gas geochemistry // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2021. V. 295. P. 112–134.
9. *Ilgen A.G., Rychagov S.N., Trainor T.P.* Arsenic speciation and transport associated with the release of spent geothermal fluids in Mutnovsky field (Kamchatka, Russia) // *Chemical Geology.* 2011. V. 288. № 3–4. P. 115–132.
10. *Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M., Ono S.* Polymetallic and Au-Ag Mineralizations at the Mutnovskoe Deposit in South Kamchatka, Russia // *Resource Geology.* 2006. V. 56. № 2. P. 141–156.

FORMS OF OCCURRENCE METALS AND METALLOIDS IN PRODUCTS OF THE MUTNOVSKY VOLCANO GAS-HYDROTHERMAL ACTIVITY

A. Ya. Shevko^{a,#}, M. P. Gora^a, E. P. Shevko^a, S. B. Bortnikova^b

Presented by Academician of the RAS E.I. Gordeev August 10, 2023

^a*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

^b*A.A. Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

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

On the basis of concentrate analysis of the Mutnovsky volcano thermal sites substance, new data of the ore elements forms of occurrence were obtained. In the course of large-scale hydrothermal alteration of volcanic rocks, with the participation of magmatic fluids and meteoric waters, metals and metalloids are transported to the surface, which are concentrated in the form of the main or impurity components of new-forming minerals. Sulfides of copper, zinc, mercury, silver and barium sulfate are confidently diagnosed, in which, in addition to mineral-forming Zn, Cu, Hg, Ag and Ba, admixtures of Mn, Cd, Sr, I, Cl, Te, Pb are present. Micron-sized phases were found containing Ru, Os and Ir (laurite), Pb (galena) as the main components, as well as intermetallic compounds (Fe–Ni), (Fe–Ir–Os), (Pb–Bi), (Bi–Te) and native Au. Most of the new-forming mineral individuals are associated with a mineral of the pyrite-marcasite group, which contains admixtures of As, Cu, Ni, and Co. Platinoids Os, Ir, Ru among the new-forming minerals within the East Kamchatka volcanic belt were discovered for the first time.

Keywords: modern volcano-hydrothermal systems, new-forming ore minerals