

II. ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАСТЯХ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

Формирование современного гидротермального месторождения в вулканотектонической депрессии кальдеры Узон на Камчатке подтверждает более ранние представления (Набоко, 1971), что существует особый тип гидротермальных процессов, сопряженных во времени и пространстве с вулканизмом, который не определяется конкретными вулканами. Главной чертой Узонского района является одновременное развитие центров базальтового и дацит-липаритового вулканизма. Вулканисты кальдеры Узон и прилегающих районов представляют выражение единой контрастной серии вулканических пород. Петрохимическая родственность базальтового дацит-липаритового вулканизма, присутствие минералов-индикаторов высоких давлений, независимость состава лав контрастной серии вулканитов от состава и строения пород фундамента позволяют говорить о подковровом происхождении как основных, так и кислых магм. Не менее характерным является приуроченность формирования и действия гидротермальной системы к посткальдерному этапу кислого игнимбритового и экструзивного вулканизма, обусловивших и образование самой вулканотектонической депрессии. Разгрузка гидротермальных рудообразующих растворов осуществляется по глубинной, близкой к вертикальной, долгоживущей, секущей фундамент зоне разлома и оперяющим трещинным зонам, дренирующим основной разлом. Последний служил проводником на поверхность кислого вулканизма, предшествующего восходящему потоку гидротермальных растворов. То есть гидротермальные процессы унаследовали структурный план проявлений кислого вулканизма.

Таким образом, особенности вулканизма и гидротермальных процессов в кальдере Узон показывают, что мощная гидротермальная деятельность, развивающаяся в областях активного вулканизма, как и сам силикатный вулканизм, вызывается глубинными процессами и не контролируется конкретными вулканами. Как и магма, гидротермальные растворы следуют из глубин земли к поверхности по разломам, секущим фундамент. Энергетические и геохимические показатели дают право предполагать генетическое единство процессов в верхней мантии, порождающих в четвертичный период серию базальт-дацит-липарит и восходящий рудоносный хлоридно-натриевый флюид.

Мы предлагаем называть термальные минерализованные воды областей активного вулканизма - вулканическими в соответствии с вулканическими газами, имея в виду, что как тем, так и другим свойственно загрязнение атмосферными агентами и продуктами реакций с породами, через которые осуществляется их фильтрация. В едином классе вулканических вод мы выделяем две группы:

- 1) магматические, представляющие собой естественные конденсаты вулканических газов из приповерхностных и поверхностных магматических масс, поднятых из глубины процессами извержения; развиты они на fumarольных полях действующих вулканов;
- 2) магматогенные гидротермальные растворы крупных термоаномалий и их дифференциаты, возникающие в областях разгрузки глубинных гидротерм; приурочены они к определенным геологическим структурам, глубинным разломам и не связаны с конкретными активными вулканами.

Разделение современных гидротерм на две основные группы оправдано принципиально различными условиями отделения летучих из силикатных расплавов и соответственно различий в их составах. В условиях отделения летучих из силикатных расплавов субвулканических и вулканических тел, г. е. в приповерхностных условиях, в парах воды низкой плотности летят галоидные кислоты и при их конденсации и превращении в магматические воды становится неизбежным появление в них галоидных и серных кислот, т. е. образование кислых соляных и серных растворов. Под воздействием реальных магматических кислых растворов на вмещающие породы осуществляется усложнение породообразующими и рудными компонентами минерального состава магматических вод.

Вторая группа магматогенных вод формируется под влиянием летучих, отделяющихся из силикатных расплавов на больших глубинах. В парах высокой плотности, согласно многочисленным экспериментам, хорошо растворимы хлориды щелочных металлов, кремнезем и рудные. Поэтому под влиянием такого флюида в конкретной гидрогеологической обстановке формируются перегретые хлоридно-натриевые растворы, богатые щелочными металлами, в том числе калием, литием, рубидием, а также кремнеземом, бором и рудными компонентами с реакцией, близкой к нейтральной. То есть магматические породы изначально кислые, магматогенные изначально близкие к нейтральным. Обращает на себя внимание сходство таких гидротермальных растворов областей активного вулканизма мира по всем физико-химическим показателям. В силу перегретости магматогенных хлоридно-натриевых вод в области их разгрузки, возникают разнообразные химические типы термальных вод - дифференциаты исходных хлоридных - натриевых гидротермальных растворов.

В вулканотектонической депрессии Узон проявляются типичные магматогенные воды. Г. Ф. Пилипенко на термоаномалии Узон открыты аналоги фактически всех известных в вулканических районах Камчатки термальных вод, которым приписывалось самое различное происхождение (кроме солянокислых магматических). Типичность сочетания различных химических типов термальных вод, первичность перегретых хлоридных натриевых и вторичность других химических типов вод, как и для Узона, ранее показана для Паужетки Камбального хребта К. П. Флоренским и В. В. Аверьевым, для гидротермальной системы массива вулкана Менделеева - Горячий пляж С. С. Сидоровым. Если магматические воды первично

кислые, то кислотность поверхностных дифференциатов магматогенных вод вторична и определяется окислением серосодержащих компонентов воды, гидротермального пара и осадков атмосферным кислородом и биогенным путем.

Основным вопросом происхождения минерало- и рудообразующих растворов активного вулканизма является определение условий происхождения, локализации и метаморфизма перегретых хлоридно-натриевых вод.

Последние годы знаменуются все большим признанием того, что перегретые хлоридные натриевые воды наиболее полно отражают состав глубинных гидротерм областей активного вулканизма.

Кальдера Узон выступает как классическая область, где глубинная природа хлоридно-натриевых вод проявлена особенно отчетливо. Выходы их по геологическим данным фиксируют на поверхности глубинную, секущую фундамент, близкую к вертикальной долгоживущую зону разлома, ставшую проводником для возникающих на глубине гидротермальных растворов. Несмотря на большую обводненность кальдеры Узон, коренная глубинная струя претерпевает незначительную контоминацию и на выходе ее на поверхность проявляются типичные для областей активного вулканизма хлоридно-натриевые воды. Наиболее чистая глубинная термальная вода на выходе имеет температуру, соответствующую точке кипения на данном гипсометрическом уровне, рН около 7, минерализацию около 3 г/л, хлоридно-натриевая компонента в ней превышает 90 мг-экв.%. Основные генетические коэффициенты, такие, как отношение натрия к хлору, калий к хлору, натрий к калию, кремнезем к общей минерализации, приближаются к постоянным. Наиболее подвержено колебаниям отношение кальция к магнию, что, вероятно, обусловлено различной интенсивностью аргиллизации, идущей под влиянием этих растворов. В спонтанных газах хлоридно-натриевых вод на фоне преобладающего углекислого газа определяются азот, водород, метан. Присутствие азота еще больше сближает их по газовому составу с типичными хлоридно-натриевыми водами областей активного вулканизма. Хлоридно-натриевые термы кальдеры Узон по сравнению с таковыми других месторождений Камчатки и Курил резко обогащены металлами, особенно мышьяком, сурьмой, ртутью, свинцом, цинком, серебром. Они, как и все хлоридно-натриевые воды областей активного вулканизма, содержат повышенные содержания бора, лития, цезия и рубидия с отношением последних 100 : 10 : 10. В хлоридных-натриевых водах Узона кроме хлор-натриевой компоненты присутствуют соединения серы, в основном сульфат-ион и сероводород. В единичных пробах определяются сульфит, гидросульфит и тиосульфат.

Характерным компонентом хлоридно-натриевых вод является аммоний, содержание которого варьирует в этом типе вод от 15 до 40 мг/л. В искусственных конденсатах пара и в конденсатных водах он часто является единственным катионом: конденсат пара хлоридно-натриевых вод почти чистый аммонийно-сульфатный. Высокое содержание аммония характерно для термальных вод и особенно конденсатов гидротермального пара и для других месторождений Камчатки, в том числе Камбального хребта - Паужетки, Бурлящего и др. В водах Сальфер-Банк в Калифорнии содержание аммония достигает 460 частей на 1 млн. Среди гидротермальных минералов на этом месторождении определен баддингтонит-аммонийный полевой шпат. Аммоний начал в последнее время определяться в водных вытяжках из включений древних гидротермальных минералов. В. А. Кляхин и А. А. Левицкий (1968) указывают на повышенные концентрации аммония в минералообразующих растворах некоторых типов месторождений. В силу достаточно высокой прочности аммонийных комплексов меди, ртути, серебра и др. их рассматривают как одну и возможных форм переноса металлов в гидротермальных условиях.

Вторичные воды имеют сложный состав и окружают зону восходящих хлоридных натриевых растворов. Для них характерна общая минерализация менее 1 г/л, температура значительно ниже точки кипения, рН менее 6, невыдержанность основных генетических коэффициентов. Основным фактором, определяющим их химический состав, является разбавление глубинных хлоридно-натриевых вод вадозными водами до выхода их на поверхность или непосредственно на поверхности. Это видно на графике смешения, построением для кальдеры Узон Г. Ф. Пилипенко. Разбавление глубинных, хлоридно-натриевых вод сказывается в убывании минерализации, температуры и снижения концентрации ряда компонентов. В усложнении состава смешанных вод определяющее значение приобретает снижение температуры. В водоемах с охлажденной водой особенно активно развиваются процессы биогенного окисления серосодержащих компонентов вод, пород и илов. Появление при этом сульфат-иона и покисление раствора способствует разложению пород стенок водоемов и загрязнение воды породообразующими и микрокомпонентами. Соответственно в воде меняются генетические коэффициенты, свойственные исходным хлоридно-натриевым водам. Отношение натрия к хлору становится более 1, т. е. сдвигается в сторону превышения натрия над хлором и определяется поступлением натрия из породы в раствор при ее разложении. Отношение натрия к калию значительно варьирует, что, вероятно, обусловлено избирательным переходом натрия из пород в раствор по сравнению с калием и сорбцией калия илами. Отношение кальция к магнию в такого типа водах меняется незначительно: из термальных вод образование магниевого монтмориллонита не характерно.

Обращает на себя внимание высокое содержание в этом типе вод кремнезема. Абсолютные концентрации его приближаются к хлоридно-натриевым водам (до 400 мг/л), в смешанных водах общая минерализация в 3-6 раз меньше, соответственно отношение кремнезема к общей минерализации в

смешанных водах пониженной минерализации становится на порядок выше, чем в хлоридно-натриевых водах. Имеет место вторичное обогащение смешанных вод кремнеземом, который освобождается из пород стенок грифонов при разложении их кислыми сульфатными иловыми растворами, развивающимися в илах при окислении серосодержащих компонентов осадков. Для природных термальных вод высокое содержание кремнезема характерно как для щелочных хлоридно-натриевых перегретых, так и для кислых и особенно ультракислых сульфатных и сульфатно-хлоридных. Это находится в соответствии экспериментальными данными. Последними показано, что высокое содержание кремнезема может быть как в щелочных, так и в кислых средах, но форма вхождения кремнезема в них различная: в щелочных средах присутствуют силикатные ионы, в кислых недиссоциированная кремнекислота, ее поликислоты и соли. При воздействии кислых растворов на силикаты и алюмосиликаты при их разрушении кремнезем высвобождается в виде аморфного вещества, имеющего растворимость в десятки раз более высокую, чем кварц (Балицкий, 1971).

Разнообразие химических типов вод в областях разгрузки перегретых хлоридно-натриевых вод по представлениям ряда вулканологов (В. В. Аверьев, И. Набоко, Г. Ф. Пилипенко, С. С. Сидоров, К. П. Флоренский и др.), сформулированных для кальдеры Узон Г. Ф. Пилипенко, вызывается вскипанием, дегазацией, частичной конденсацией и их дальнейшим метаморфизмом в зоне кипения при разбавлении инфильтрационными водами и взаимодействии с вмещающими термы породами. Таким образом, особенности дифференциации глубинных растворов в области их разгрузки определяются многочисленными факторами, в том числе гидрогеологическими, эндогенными и экзогенными.

К эндогенным факторам, активно влияющим на состав дифференциатов, относятся высокая температура, нагретость и газовая специализация глубинных хлоридно-натриевых вод. Температура глубинных гидротерм в условиях открытости трещин и хорошей проницаемости вмещающих термы горных пород определяет интенсивность и глубинность дегазации восходящих гидротерм. Следствием этого является различная степень концентрирования растворов при потере растворителя (воды), ошелачивания их при отделении CO_2 и охлаждения при парообразовании. Все вместе вызывает избирательный переход минеральных компонентов вод в нерастворимый комплекс и соответственно некоторое изменение состава вод и генетических коэффициентов в них. С. И. Набоко в своих работах (1970 г.) показала для других гидротермальных систем Камчатки и Курил обогащение образующихся метасоматитов в зоне парообразования кремнеземом и калием. В кальдере Узон обогащение вмещающих терм пород в зоне парообразования кремнеземом и калием за счет перехода их из раствора в породы выступает не менее отчетливо. В связи с этим на общем фоне постоянства генетических коэффициентов в хлоридно-натриевых водах Узона отношения натрия к калию, кремнезема к общей минерализации варьировать.

К эндогенно-экзогенным факторам относятся те, которые определяются особенностями, как самых глубинных вод, так и внешними условиями. Они вызывают концентрирование растворов за счет испарения воды в поверхностных водоемах. Степень испарения зависит не только от температуры поступающего из глубины раствора и его состава, но и размеров водоемов - их глубины и поверхности испарения, а также от климатических условий - температуры воздуха, количества атмосферных осадков и др.

Экзогенное влияние сказывается в прямом разбавлении перегретых глубинных хлоридно-натриевых вод холодными поверхностными ультрапресными водами, снижении их температуры за счет прямого охлаждения, а также окислении компонентов вод и осадков из них кислородом воздуха и биогенным путем. Степень окисленности термальных вод определяет интенсивность реакций раствор-порода и соответственно усложнение состава первичных растворов.

Влияние эндогенных и экзогенных факторов приводит к нарушению химического равновесия в растворах и из них выпадают минеральные осадки, формирующие донные илы. В последних возникают иловые растворы, отличного состава от свободных термальных вод. Между иловыми и свободными растворами происходит катионный обмен и прямое смешивание. Особенно заметно загрязнение хлоридно-натриевых вод сульфат-ионом. Последний возникает в серосодержащих донных осадках при биогенном окислении серы, чему благоприятствует охлажденность вод и осадков.

Все разнообразие термальных вод в области разгрузки глубинных магмогенных вод определяют три компоненты: первичные глубинные рудоносные хлоридно-натриевые воды, аммонийно-гидрокарбонатный и аммонийно-сульфатный конденсат гидротермального пара и инфильтрационные воды. Усложнение состава вод контролируется окислением и реакциями раствор-порода.

Данные изотопного состава компонентов современных гидротерм могут быть использованы для понимания природы перегретых хлоридно-натриевых вод и ее дифференциатов. Первые исследования по Узону относятся к данным по изотопному составу серы и углерода. Предполагается, что средний изотопный состав серы Земли равен таковому серы метеоритов и должен приближаться к нулевому значению. Таким изотопным составом должна характеризоваться ювенильная сера. Существенное отклонение изотопного состава серы от нулевого значения рядом авторов (А. П. Виноградов, Гриненко и др.) объясняется изотопным фракционированием серы при перераспределении ее изотопов между окисленными и восстановленными формами. Для современной вулканической серы кальдеры Узон (образцы отобраны С. И. Набоко, определение изотопного состава проведено В. И. Виноградовым) свойственны колебания изотопного состава от нулевого значения с определенной тенденцией утяжеления сульфатной серы и облегчения сульфидной серы, что имеет значение для гидротермального процесса. Изотопный состав

сульфидной серы наиболее близко приближается к нулевому значению. Сера сероводорода из всех химических типов вод Узона имеет изотопный состав $-1,6; +1,8; +3$. Близкий предел отклонения от нулевого значения имеет самородная сера, осаждающаяся из газов $(+1,3; -3,3)$. Значительно облегченной является сера современных сульфидов, образовавшихся из термальных вод и паровых струй непосредственно на самой поверхности: пирита $-6,1; -5,2; -4,6; -4,4; -2,8; -2,4$, аурипигмента $-1,2$, реальгара $+1,1$. Пирит на глубине имеет изотопный состав $+1,1$. Изотопный состав сульфидной серы не резко отклоняется от нулевого значения, т. е. близок к метеоритной сере. Такой состав серы согласуется с представлениями об ее ювенильном подкоровом происхождении. Сера сульфат-иона в различных химических типах термальных вод Узона также незначительно отклоняется от нулевого значения в сторону, как облегчения, так и утяжеления $(-3,3; -0,5; +1,3; +3,3; +3,6)$. Сера гипса и выцветов сульфатов, образовавшихся на поверхности термальных площадей, имеет близкий изотопный состав $(+1,1; +1,1; -2,5)$. Такой изотопный состав сульфатной серы определяется окислением сульфидной серы. Окисление сероводорода до сульфатной серы не сопровождается изотопным фракционированием. В перегретой хлоридно-натриевой воде, максимально неизменной в области глубинного разлома Осевой части Центрального термального поля, где сульфат-ион составляет не более 10 мг-экв-% (до 300 мг/л) сера максимально утяжелена, изотопный состав $+22,4$. Примесь сульфата поверхностного происхождения в составе этих вод минимальная. Утяжеленная сера свойственна глубинному сульфату, В. И. Виноградов утяжеленную серу сульфата вулканических гидротерм объясняет участием в составе термальных вод сульфата морского происхождения. Обращает на себя внимание сходство изотопного состава сульфатной серы для большей части месторождений перегретых хлоридно-натриевых вод областей активного вулканизма. В реальных вулканических газах из конкретных лав и продуктах их реакций действующих вулканов (Безымянного, Шевелуча и Ключевского) по данным В. И. Виноградова и др. (1971), наблюдается аналогичное обогащение серы вулканического сернистого газа тяжелым изотопом по отношению к среднему изотопному составу серы Земли. И для реальных вулканических газов утяжеленные серы В. И. Виноградов объясняет вовлечением в вулканический процесс коровой серы. При высоких температурах между различными формами серы устанавливаются изотопное равновесие, при этом двуокись серы обогащается тяжелым изотопом по сравнению с таковой сероводорода и элементарной серы. При взаимодействии высокотемпературных газов с подземными и метеорными водами происходит выборочное поглощение SO_2 с образованием сульфата-иона с утяжеленной серой

Изотопный состав углерода термоаномалии кальдеры Узон, как и серы указывает на глубинное происхождение хлоридно-натриевых вод. Углерод битумов, пропитывающих гравелиты в осевой части Центрального термального поля, через которые осуществляется фильтрация хлоридных натриевых вод на глубине 1 м, имеет изотопный состав $-0,6$, на глубине 4,3 м $-1,6$. Сходны изотопный состав $(-0,7)$ имеет углерод спонтанного углекислового газа (Меняйлов, 1973). Углерод узонской термоаномалии ближе всего к углероду карбонатов $(-0,68)$, алмаза $(-0,53)$, эндогенного графита $(-0,65)$, т. е. изотопный состав серы и углерода Узонских гидротерм в некоторой степени говорит в пользу их эндогенного происхождения.

Можно предполагать, что глубинный водный флюид имел преимущественно хлоридный натриевый состав и был обогащен калием, литием, цезием, рубидием, кремнеземом, бором, серой, углеродом, мышьяком, сурьмой, ртутью, свинцом, цинком, золотом, серебром, германием. Отчетливо выступает прямая корреляция металлов, радона, углеводородов с хлоридно-натриевыми перегретыми водами глубинной зоны разлома и хлор-натриевой компонентой других типов вод.

Повышенная металлоносность Узонских гидротерм обусловлена особенностями разгрузки хлоридно-натриевых. Характер современных гидротермальных процессов в областях активного вулканизма позволяет говорить о том, что основным фактором, определяющим место гидротермальных рудных месторождений в классификационном ряду вулканогенных месторождений является глубина формирования месторождения (Набоко, 1970). Возникает вопрос о трудности выделения в отдельную группу вулканогенных гидротермальных месторождений, противопоставляя их плутоногенным гидротермальным месторождениям. При утверждении представления, что генератором рудообразующего хлоридно-натриевого флюида являются глубинные магматические процессы, стираются грани между плутоногенными и вулканогенными гидротермальными месторождениями. Плутоногенным гидротермальным месторождениям малых глубин свойственны те же условия формирования, что и вулканогенным - резкий спад температуры и давления при стремительном возрастающем кислородном потенциале (Смирнов, 1969).

Отмечая затруднительность проведения границы между плутоногенным и вулканогенными гидротермальными месторождениями, нельзя не признать, что существуют два типа гидротермальных рудных месторождений, которые на наш взгляд, могут быть отнесены к собственно магматическим (связанным с интрузиями) и магматогенным, связанным с восходящим потоком эндогенного флюида-продукта дегазации мантии. Активность последних в метаморфизме пород, минерало- и рудообразовании определяется эндогенными и экзогенными процессами. Гидротермальные растворы кальдеры Узон относятся к магматогенным.

Одновременное возникновение разнообразных химических типов гидротерм в области разгрузки глубинных перегретых хлоридно-натриевых определяет в приповерхностных и поверхностных условиях одновременное возникновение различных по составу рудоносных и безрудных метасоматических фаций, жильных минеральных ассоциаций и хемогенных осадков. В приповерхностных условиях физико-химическим экраном, определяющим их локализацию, служит зеркало грунтовых вод; выше его

формируются фации сернокислотного выщелачивания. Это определяется возникновением выше зеркала термальных вод кислых концентрированных сульфатных поровых растворов за счет конденсации и окисления гидротермального пара, отделившегося из погруженных хлоридно-натриевых вод. Ниже зеркала термальных вод под воздействием перегретых, близких к нейтральным хлоридно-натриевых растворов формируются фации аргиллизированных, цеолитизированных-пропилитизированных пород. Соответственно фации сернокислотного выщелачивания на Узонском месторождении приурочены к возвышенным участкам и крутым склонам там, где уровень термальных вод погружен и проявлена мощная зона аэрации. Они наращивают зону аргиллитизации и цеолитизации. Первичная кислая шляпа на современных гидротермальных месторождениях сходна с вторичной кислой шляпой на древних рудных месторождениях. Мощность первичной кислой шляпы определяется глубиной зеркала термальных вод и расчлененностью рельефа. Фации аргиллитизированных, цеолитизированных-пропилитизированных пород развиваются непосредственно с поверхности, распространяясь на глубину там, где зеркало термальных вод приближено к поверхности.

На уровне зеркала термальных вод непосредственно над глубинной зоной разлома формируется верхний рудный горизонт ртутно-сурьмяно-мышьяковой минерализации. В миниатюре повторяется типичная для гидротермальных ртутно-сурьмяно-мышьяковых месторождений зональность рудоотложения: мышьяковая (скородит аурипигмент реальгар) подстилается сурьмяной (антимонит) и колчеданной, полиметаллической. Летучесть серы, мышьяка, сурьмы, ртути должна определять некоторый отрыв ртутно-сурьмяно-мышьякового концентрирования от полиметаллического на глубине. Современным классическим рудопроявлением со сменой ртутно-сурьмяно-мышьяковой сульфидной минерализации на полиметаллическую на глубине является геотермальное поле Таупо вулканической зоны в Новой Зеландии (Browne, 1971). Там около выходов термальных вод отлагаются ртутно-сурьмяно-мышьяковые сульфиды, а на глубине 120—150 м, где температура воды достигает 120-298°, скважинами вскрыто полиметаллическое оруденение с развитием сфалерита, галенита, калькопирита в ассоциации с калиевым полевым шпатом, альбитом, калиевой слюдой, хлоритом, кальцитом, эпидотом и др. На Узоне наравне с ртутно-сурьмяно-мышьяковыми сульфидами обнаруживаются (кроме пирита) рассеянные сфалерит, галенит, халькопирит, борнит, висмутин, серебро, медь и др. Можно ожидать, что в недрах Узона в области глубинного разлома с восходящим потоком хлоридных натриевых перегретых вод развита более интенсивная полиметаллическая рудная минерализация с максимальным обогащением в зоне глубинного пластового и трещинного вскипания растворов. Глубинное пластовое и трещинное вскипание и дегазация гидротерм контролируют второй геохимический экран рудоотложения, который определяется ощелачиванием растворов за счет потери углекислоты, охлаждением и концентрированием их за счет парообразования.

В результате современного гидротермального процесса в кальдере Узон формируются полезные ископаемые. Они не имеют промышленного значения, но комбинация их интересна, поскольку она дает представление о комплексе полезных ископаемых, приуроченных к определенным геологическим структурам и типу вулканизма.