

УДК 551.234; 553.2

Г.А. Челноков<sup>1</sup>, Н.А. Харитоновна<sup>2</sup>, И.В. Брагин<sup>3</sup>, А.В. Асеева<sup>4</sup>,  
К.Ю. Бушкарева<sup>5</sup>, Л.А. Лямина<sup>6</sup>

## ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ И ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ КАМЧАТКИ

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022, Владивосток, проспект 100-летия, 159

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Far East Geological Institute FEB RAS, prospect 100-letya 159, Vladivostok, 690022

Lomonosov Moscow State University, 119991, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Исследовано распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в поверхностных и подземных водах, водовмещающих породах, а также в минеральных новообразованиях, формируемых термальными водами Паратунской и Вилючинской гидротермальных систем Камчатки. Установлено, что содержание РЗЭ, их распределение и фракционирование отличаются в зависимости от геохимического типа вод, а также pH–Eh условий водоносного горизонта. Для всех вод характерно преобладание растворенной формы водного переноса РЗЭ, которая превышает перенос РЗЭ с коллоидами в тысячи раз. Показано, что в областях разгрузки изученных термальных вод широко распространены новообразования карбонатов, сульфатов и силикатов, в том числе кальцит, гипс, аморфный опал. Интенсивность процесса перераспределения РЗЭ в системе порода–вода–вторичные отложения очень низкая в водах сульфатного типа, где РЗЭ мигрируют преимущественно в виде РЗЭ · [SO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. В то же время осаждение РЗЭ в виде новообразованных минеральных фаз наиболее активно происходит в гидрокарбонатных водах, в которых водная миграция РЗЭ осуществляется в виде РЗЭ · [CO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

*Ключевые слова:* термальные воды, вторичные отложения, травертины, РЗЭ, Камчатка.

A study of the distribution of rare-earth elements in surface and underground waters, water-bearing rocks, as well as secondary mineral formed by the thermal waters of the Paratunka and Viluchinsky hydrothermal systems of Kamchatka was carried out. It was found that the REE content, their distribution and fractionation differ depending on the geochemical type of water, as well as the pH–Eh of the aquifer. All waters are characterized by the predominance of the dissolved form of the REE water transfer, which exceeds the transfer of REE with colloids by a factor of a thousand. It has been shown that in the discharge areas of the studied thermal waters carbonates, sulfates and silicates, including calcite, gypsum, and amorphous opal, are widespread. The intensity of the REE redistribution process in the rock-water-secondary deposits system is very weak in waters where REEs are associated with sulfates. At the same time, REEs bound in water with carbonate complexes most actively accumulate in newly formed mineral phases.

*Key words:* thermal waters, mineral precipitates, travertine, REE, Kamchatka.

**Введение.** В очагах разгрузки современных гидротермальных систем широко распространены новообразования различных сульфидов, карбонатов и силикатов, в том числе железа, мышьяка, сурьмы [Набоко, 1970, 1977; Светова и др., 2012]. Изучение вторичных минералов необходимо для решения широкого круга минералогических и

геохимических проблем, в том числе геохимической характеристики процессов гидротермального рудообразования, типоморфизма и генетической информативности минералов. Особое внимание в этих исследованиях уделяется изучению особенностей распределения и поведения микроэлементов. Анализ содержания и механизмов перераспреде-

<sup>1</sup> Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, руководитель лаборатории, вед. науч. с., Геологический институт РАН, лаборатория тепломассопереноса, вед. науч. с.; *e-mail:* geowater@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, профессор, докт. геол.-минер. н., Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, лаборатория геохимии гипергенных процессов, гл. науч. с.; *e-mail:* tchenat@mail.ru

<sup>3</sup> Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, лаборатория геохимии гипергенных процессов, ст. науч. с.; *e-mail:* braginivan@mail.ru

<sup>4</sup> Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, лаборатория генетической минералогии и петрологии, ст. науч. с.; *e-mail:* barkar\_anna@mail.ru

<sup>5</sup> Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, лаборатория нано- и микроисследований, аспирант; *e-mail:* datace@mail.ru

<sup>6</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, аспирант; *e-mail:* lyamina-96@list.ru

ления рассеянных и редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах и минералах показывает, что их можно использовать в качестве геохимического маркера при реконструкции условий минералообразования в магматических, метаморфических и гидротермальных системах [Набоко, 1974; Новгородова и др., 1984; Светова и др., 2012].

В гидрогеохимии активно стали использовать РЗЭ в последние 20 лет, поскольку они также имеют перспективы в качестве геохимических маркеров различных геохимических процессов (генезис природных вод, источники поступления элементов и т.д.) [Elderfield et al., 1990; Wood, 2003; Shand et al., 2004]. РЗЭ считаются мощными индикаторами антропогенного загрязнения, а также отражают характеристики взаимодействия вода–порода, поскольку их распределение и концентрация в воде определяются не только типом первичных растворимых минералов, но и осаждением вторичных минералов и реакцией комплексообразования. Подвижность РЗЭ в водах в основном зависит от: 1) физико-химического состояния водного раствора, определяющего стабильность растворенных комплексов РЗЭ; 2) растворения горных пород и 3) процессов осаждения/растворения вторичных минералов [Харитоновна и др., 2016; Чудаев и др., 2017; Bragin et al., 2018].

Основной целью нашей работы было изучение содержания и фракционирования РЗЭ в системе вода–порода в пределах гидротермальных систем Камчатки. Приводятся результаты изучения поверхностных и подземных вод Паратунской и Мутновской (Вилючинский блок) гидротермальных систем Камчатки, а также вмещающих пород и вторичных минеральных образований, формирующихся из этих вод.

**Материалы и методы исследования.** Объектами исследования были термальные воды Паратунского месторождения (скважина К-52 на Среднепаратунском участке) и Мутновская гидротермальная система (Нижне-Вилючинские источники) (рис. 1). В пределах участков отобраны водовмещающие породы, а также минеральные новообразованные фазы, сформированные при изливании термальных вод.

Исследование речных вод выполнено с целью получения информации о гидрогеохимическом фоне изучаемых районов (рис. 1). Гидрохимическое опробование проводилось по стандартной методике. Нестабильные параметры вод измеряли на месте отбора, пробы фильтровали через мембранные фильтры 0,45 мкм, подкисляли сверхчистой HNO<sub>3</sub>. Водные пробы проанализированы на макро- и микроэлементы в Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения РАН (Приморский центр локального элементного и изотопного анализа). Основные катионы и анионы определяли методом жидкостной ионной хроматографии («HPLC-10AVp», «SHIMADZU»),

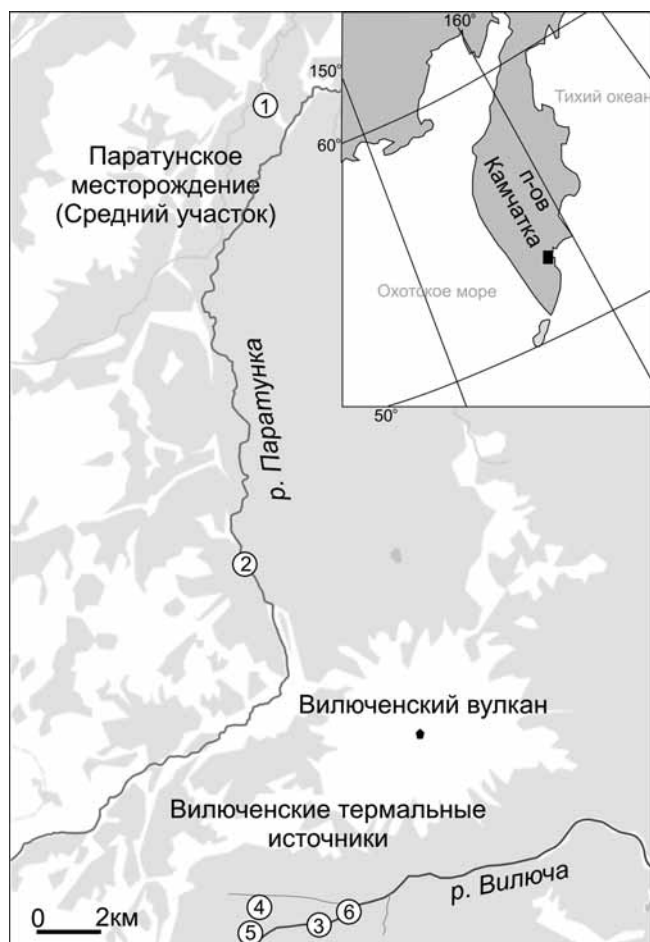


Рис. 1. Обзорная карта района работ и схема опробования. Цифрами обозначены места отбора проб воды и новообразованных фаз: 1 — скважина К-52 на Среднепаратунском участке Паратунского месторождения термальных вод; 2 — р. Паратунка выше Паратунского месторождения; 3 — Нижне-Вилючинские термальные источники; 4 — скважина К-39 Вилючинского термопроявления; 5 — р. Вилюча выше термальных источников; 6 — р. Вилюча ниже термальных источников. Серое — понижения рельефа

микроэлементы определены методом индуктивно связанной плазмы (ICP–MS Agilent 7500 и 7500 с).

Твердые минеральные фазы исследованы там же с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «Agilent 7500» (аналитик Е.В. Еловский). Определение элементного состава взвешенной части вещества природных вод проводили с использованием методов плазменной спектрометрии по аналитической схеме ИСП-МС и ИСП-АЭС количественного определения химических элементов (макро- и микроэлементы) во взвеси природных вод из малого (до 1 л) объема отфильтрованной воды [Блохин, 2015]. Процедура заключается в озолении фильтров и открытом кислотном разложении минерализованного остатка смесью концентрированных кислот HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> («suprapur», Merck) в отношении 0,2:1:0,1 мл, что дает возможность обрабатывать несколько миллиграммов материала. В результате с применением описанной выше процедуры подготовки



Рис. 2. Фотографии новообразованных минеральных фаз: *А* — кристаллы кальцита, образовавшиеся в скважине К-52 Средне-паратунского участка; *Б* — травертиновые купола Вилюченских термальных источников

проб выполнено определение широкого спектра химических элементов во взвеси природных вод.

Хемогенные отложения исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «JEOL JSM-6490LV» с ЭДС «INCA Energy», X-мак и ВДС «INCA Wave». Рентгеновский анализ проводился на дифрактометрах «ДРОН-3М» и дифрактометр (XRD) «MiniFlex II» («Rigaku»).

Чтобы исследовать различия в распределении РЗЭ без эффекта Оддо–Харкинса, в работе использована нормировка к стандарту североамериканского сланца (NASC) [Elderfield, 1990]. Величина аномалии выражена в виде числа, которое рассчитано как нормированное отношение действительного содержания элемента в веществе к его предполагаемой концентрации в случае отсутствия аномалии. Предполагаемая концентрация обычно определяется по соседним нормированным значениям РЗЭ:  $C_e/C_e^* = 2C_{e_n}/(La_n + Pr_n)$ ,  $Eu/Eu^* = 2Eu_n/(Gd_n + Sm_n)$ .

**Геологическая характеристика и гидрогеологические условия объектов исследований.** Паратунский геотермальный район расположен в пределах Южно-Камчатского прогиба складчато-блоковой зоны Восточно-Камчатского вулканического пояса [Чудаев, 2017]. В тектоническом плане он приурочен к северной части Южно-Камчатской грабен-синклинали, трассируемой крупнейшими в регионе отрицательными аномалиями силы тяжести [Боровцов и др., 2002]. Район работ хорошо изучен в геологическом и гидрогеологическом плане. Паратунская гидротермальная система локализована в грабене четвертичного возраста. Для нее характерна мозаично-блоковая геологическая структура (за счет развития контрастных по составу вулканоплутонических комплексов и высокоамплитудных вертикальных тектонических подвижек). В пределах месторождения существует несколько участков термопроявлений

(Верхне-, Средне-Нижнепаратунский, Северный и Карымшинский), причем отмечена гидравлическая связь между ними [Манухин и др, 1976]. Горячие воды с температурой до 100 °С вскрыты скважинами в интервале 600–1500 м. Термальные воды напорные и характеризуются преимущественно трещинно-жильным типом циркуляции. Максимальная водообильность приурочена к зонам контактов эффузивных пород с дайками интрузий среднего и кислого состава, а также к трещиноватым туфам. Термальные воды Паратунского месторождения — хлоридно-сульфатные кальциево-натриевые (Cl-SO<sub>4</sub>-Na-Ca) щелочные воды (рН 8–9), с общей минерализацией 1–3 г/л, характеризующиеся восстановительной средой (Eh = –100 мВ). Данные о содержании δ<sup>18</sup>O и δ<sup>2</sup>H свидетельствуют о том, что основным источником водного питания служат метеорные воды [Чудаев, 2003]. Сведения о макрокомпонентном составе вод и содержании многих микроэлементов в термальных водах Паратунки опубликованы в нескольких работах [Карпов и др, 2013; Чудаев и др., 2000; Чудаев, 2003; Чудаев и др., 2016; Bragin et al., 2018].

**Результаты исследований и их обсуждение.** Опробованная скважина К-52 локализована на среднем участке Паратунского месторождения, имеет глубину 600 м и температуру воды на изливе 64 °С. На месте выхода вод на поверхность, при изливе на трубах формируются кристаллы новообразованных фаз (рис. 2, *а*).

Для получения информации о химическом составе вод области питания была опробована вода, отобранная из верховьев р. Паратунка. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Состав основных ионов и сопутствующих газов свидетельствует о том, что Паратунская гидротермальная система принадлежит к азотным щелочным термальным водам, формирование

Таблица 1

Химический состав исследованных поверхностных и подземных вод

Параметр	Единица измерения	Паратунская система		Вилючинская система				
		скважина К-52	р. Паратунка	источник	скважина К-39	р. Вилюча		
						1	2	
M	г/л	1,6	0,06	1,07	1,11	0,04	0,04	
T	°С	64	7,0	37	67	7,5	7,8	
pH	ед.	8,3	7,7	7,2	6,8	7,3	7,7	
Eh	мВ	-133	+183	+50	-72	+46	+78	
Na	мг/л	263	3,5	162	200	2,6	2,9	
Ca		187	7	98,5	111	3,4	3,7	
Mg		0,1	1	3,3	3,4	0,6	0,5	
K		10,4	0,5	19	22,2	0,5	0,7	
Cl		75	2	238	208	3,8	3,8	
SO <sub>4</sub>		964	9,8	175	182	4,3	4,2	
HCO <sub>3</sub>		18	31	305	259	18	19	
Fe		0,01	0,02	0,05	0,8	0,05	0,02	
Si		30	10	70	81	10,7	10	
F		1,88	0,07	1,10	1,25	0,07	0,06	
La		мкг/л	0,0089	0,0052	0,0135	0,0046	0,0055	0,0073
Ce			0,0281	0,0067	0,0291	0,0064	0,0058	0,0165
Pr			0,0014	0,0017	0,0039	0,0010	0,0016	0,0021
Nd	0,0063		0,0093	0,0224	0,0044	0,0082	0,0110	
Sm	0,0015		0,0025	0,0081	0,0021	0,0023	0,0028	
Eu	0,0029		0,0008	0,0062	0,0052	0,0006	0,0007	
Gd	0,0017		0,0030	0,0142	0,0030	0,0024	0,0031	
Tb	0,0002		0,0004	0,0027	0,0004	0,0004	0,0005	
Dy	0,0010		0,0029	0,0206	0,0030	0,0024	0,0035	
Ho	0,0002		0,0006	0,0052	0,0007	0,0006	0,0007	
Er	0,0004		0,0018	0,0172	0,0020	0,0017	0,0019	
Tm	0,0001		0,0003	0,0023	0,0004	0,0002	0,0003	
Yb	0,0005		0,0018	0,0136	0,0019	0,0017	0,0018	
Lu	0,0001		0,0003	0,0024	0,0004	0,0003	0,0003	
ΣРЗЭ	0,0533		0,0373	0,1614	0,0355	0,0330	0,0525	
Σлегких	0,05		0,03	0,1	0,03	0,03	0,04	
Σтяжелых	0,002		0,008	0,06	0,009	0,007	0,009	

Примечания: M — минерализация; 1 — отбор проб осуществлялся до впадения термальных вод (точка 5 на рис. 1); 2 — отбор проб проведен после впадения термальных вод (точка 6 на рис. 1).

которых происходит в областях молодых тектонических движений [Bragin et al., 2018].

Вилючинские термальные воды приурочены к Мутновскому геотермальному району, расположенному в пределах Восточно-Камчатского вулканического пояса и включающему в себя вулканы Мутновский, Горелый, Вилюча и Жировской. Наиболее изучена в геологическом и гидрогеологическом плане площадь Мутновского вулкана, к периферии которого относятся Вилючинские термоявления. Термальные источники выходят на поверхность у подножия потухшего Вилючинского вулкана, который служит водоразделом рек Вилюча и Паратунка (рис. 1). В геологическом строении территории участвуют полифациальные вулканические, интрузивные, вулканогенно-терригенные образования олигоцен-четвертичного возраста.

Проявления термальных вод представлены природными выходами, а также вскрыты скважиной. Природные выходы Вилючинских термальных источников имеют слабощелочную реакцию, минерализацию 1,07–1,1 г/л и температуру на поверхности 37–60 °С (табл. 1). Среди анионов доминирует хлор-ион, а среди катионов — натрий. Вода сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридная натриевая (SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-Cl-Na), кремнистая. Термальные источники разгружаются в р. Вилюча с небольшим дебитом (~1 л/с). Вода р. Вилюча пресная (M=40 мг/л), гидрокарбонатная натриево-кальциевая. Опробование показало, что речные воды не испытывают существенного влияния разгружающихся термальных вод. Одна из особенностей Вилючинских терм — формирование в их пределах травертиновых куполов (рис. 2, Б).

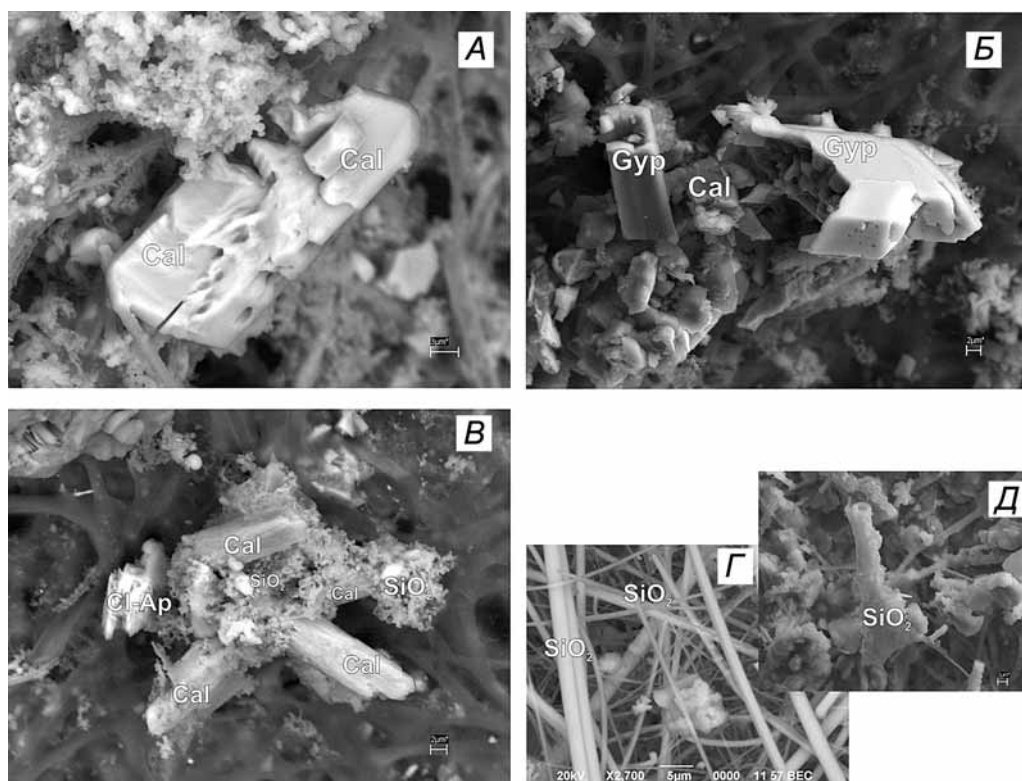


Рис. 3. Фото новообразованных минералов термальных источников: *A* — крупный кристалл кальцита среди нитевидных и сферических образований опала; *B* — идиоморфные кристаллы гипса и кальцита; *В* — агрегат, состоящий из кристаллов кальцита, хлорapatита и сферолитов опала; *Г* — нитевидные обособления кремнезема; *Д* — трубка опала. Cal — кальцит, Cl-Ap — хлорapatит, Gyp — гипс, SiO<sub>2</sub> — разновидности кремнезема (кварц, опал, тридимит, кристобалит). Фотографии получены на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM-6490LV» с ЭДС «INCA Energy», X-max и ВДС «INCA Wave»

Скважина на турбазе «Алней» имеет глубину 170 м и вскрывает сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридную натриевую кремнистую воду, подобную таковой в природных источниках, отличают ее более высокая температура (63 °С), более низкие значения Eh и большее содержание кремния (табл. 1). Изотопные характеристики термальных вод показывают, что они имеют атмосферное происхождение [Чудаев, 2003].

Таким образом, исследованные воды Паратунской и Вилючинской гидротермальных систем принадлежат к двум геохимическим типам. Для Среднепаратунских вод характерно преобладание сульфат-иона, а для Вилючинских — хлорид- и гидрокарбонат-ионов.

**Геохимия и минералогия.** Водовмещающие породы Паратунского и Вилючинского термальных полей представлены туфами андезитов и характеризуются преобладанием кремнезема, алюминия, железа и кальция (табл. 2). Содержание РЗЭ в породах ниже кларковых содержаний в земной коре, за исключением Eu, Dy и Tm в пробах, отобранных в долине р. Паратунка (табл. 2).

Химический состав вторичных минеральных отложений, формируемых водами, показал, что они состоят преимущественно из карбонатов и сульфатов кальция (30–50 масс.%), а также содержат от 2 до 5 масс.% кремния. В результате исследований под электронным микроскопом установлено, что новообразованные вторичные минералы термальных вод Паратунки представлены кальцитом, гипсом и аморфной разновидностью кремнезема, сульфиды отсутствуют. К вторичным минералам Вилючинских термальных источников относятся

кальцит и опал, который чаще всего характеризуется нитевидными, реже трубчатыми формами обособлений или хаотическими скоплениями сферических глобул. Во всех новообразованных фазах в подчиненном количестве содержатся кварц, хлорapatит и некоторые другие минералы (рис. 3). Наиболее низкие величины концентрации РЗЭ наблюдаются в осадках из скважины Паратунской гидротермальной системы (табл. 2). Содержание Eu, Tb, Tm, Yb и Lu во вторичных минеральных фазах оказалось ниже предела обнаружения, в то время как содержание Pr, Sm, Gd, Ho и Er выше, чем в термальных водах скважины в несколько тысяч раз.

**Геохимия редкоземельных элементов.** Химический состав изученных вод и содержание РЗЭ приведены в табл. 1. Характеристика поверхностных водотоков показывает, что концентрация РЗЭ в реках идентична (0,034–0,037 мкг/л). Однако в Паратунской и Вилючинской гидротермальных системах концентрация РЗЭ отличается весьма сильно. Максимальные значения концентрации РЗЭ наблюдаются в природных водах Вилючинского источника ( $\Sigma$ РЗЭ = 0,16 мкг/л), это почти в 3 раза выше, чем в Паратунской скважине ( $\Sigma$ РЗЭ = 0,053 мкг/л), и в 4 раза выше, чем в Вилючинской скважине ( $\Sigma$ РЗЭ = 0,035 мкг/л). Причиной повышенной концентрации РЗЭ в природных термальных источниках может быть смешение глубинных вод с водами приповерхностных горизонтов. Это подтверждается низкой минерализацией вод, температурой, параметрами Eh и pH, схожими с таковыми в поверхностных водах и указывающими на смену восстановительной обстановки на

окислительную, характерную для насыщенных кислородом вод (табл. 2).

NASC-нормализованные тренды распределения РЗЭ в водах рек Паратунка и Вилюча во многом схожи: пологие, с небольшим уклоном в сторону накопления тяжелых РЗЭ и характерной для рек отрицательной аномалией Се. Отрицательная Се-аномалия в реках связана с переходом  $Se^{3+}$  в  $Se^{4+}$  в окислительных условиях и осаждением из раствора. Это подтверждается многочисленными результатами исследований рек юга Дальнего Востока [Чудаев и др, 2017].

Профили распределения РЗЭ в термальных водах различны: в Паратунских водах фракционирование происходит в сторону обогащения легкими РЗЭ ( $PZЭ_{лег} > PZЭ_{тяж}$ ), в то время как в Вилючинских источниках наблюдается обратная картина ( $PZЭ_{лег} < PZЭ_{тяж}$ ) (рис. 4). Воды отличаются и по фракционированию церия. Термальные воды Паратунки характеризуются положительной Се-аномалией ( $Se/Se^* = 1,7$ ), в то время как Вилючинские термы — отрицательной аномалией церия ( $Se/Se^* = 0,6 \div 0,9$ ). Наличие положительной Се-аномалии характерно для восстановительных условий Паратунских вод, имеющих более низкие отрицательные значения Eh. Эти условия позволяют церию накапливаться в растворе. Окислительно-восстановительные условия Вилючинских терм (pH 6,8÷7,2 и Eh=-72...+50) способствуют окислению церия до  $Se^{4+}$  и его осаждению.

Для термальных вод характерна положительная Eu-аномалия ( $Eu/Eu^* = 2,7$ ), которая, вероятно, обусловлена пересыщением вод по отношению к карбонатным фазам либо составом водовмещающих пород (например, интенсивным растворением алюмосиликатов).

Для выявления степени фракционирования РЗЭ между взвешенной и истинно растворенной

Таблица 2

Общий химический состав (масс.%) и концентрация РЗЭ (мкг/л) исследованных водовмещающих пород и вторичных образований

Параметр	Среднепаратунский участок		Вилючинский участок		Кларк в земной коре, по [Taylor, 1964]
	1	2	1	2	
SiO <sub>2</sub>	58	4,9	63	2,4	-
TiO <sub>2</sub>	0,8	<0,1	0,6	<0,1	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	0,04	14	0,13	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4	0,08	2,5	0,7	-
MnO	0,2	0,003	0,1	0,6	-
MgO	2,9	<0,1	1,3	<0,1	-
CaO	6,2	28,1	7,0	52,9	-
Na <sub>2</sub> O	3,6	4,3	3,0	0,13	-
K <sub>2</sub> O	2,1	0,09	2,6	0,02	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	<0,1	0,2	<0,1	-
ппп	1,5	21,8	1,5	42,7	-
Сумма	98,6	59,3	99,5	99,5	-
La	13 860	12,3	12 180	269	30 000
Ce	32 250	43,2	30 420	628	60 000
Pr	4520	2,93	3550	80	8200
Nd	21 560	1,09	14 300	403	28 000
Sm	4546	3,98	3090	139	6000
Eu	1200	<0,00	892	44	1200
Gd	4811	10,21	2800	250	5400
Tb	777	<0,00	443	51	900
Dy	4359	1,10	2510	347	3000
Ho	971	1,10	524	87	1200
Er	2511	8,13	1540	278	2800
Tm	3701	<0,00	215	36	480
Yb	2807	<0,00	1450	197	3000
Lu	404	<0,00	229	27	500

Примечания: 1 — водовмещающие толщи (андезитовые туфы); 2 — вторичные фазы, сформированные на месте излива термальных вод.

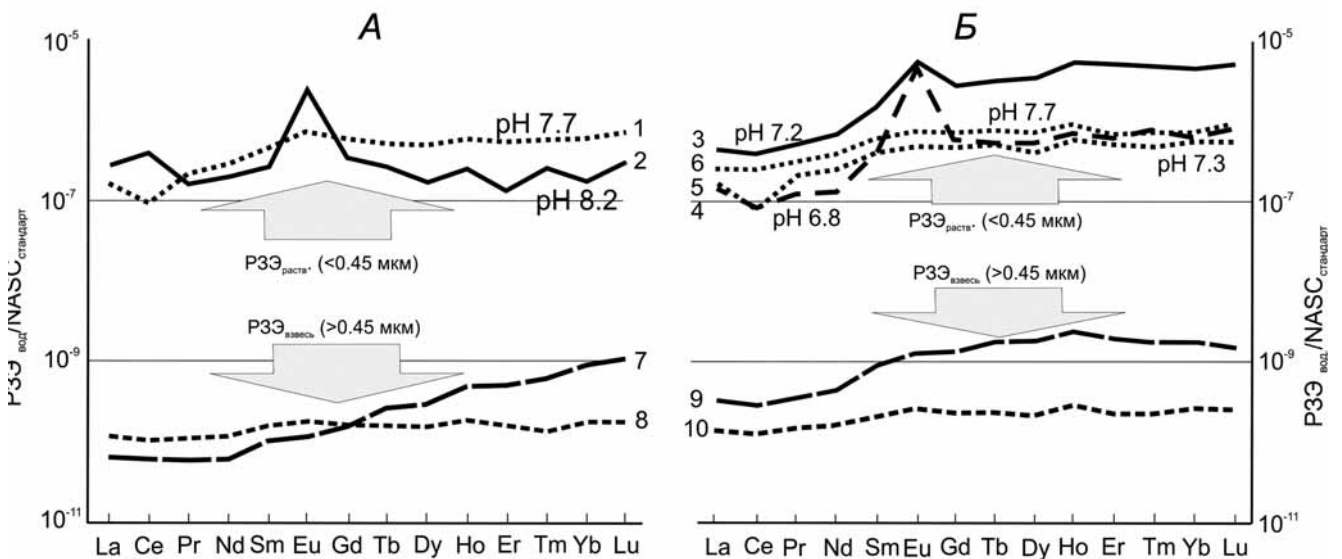


Рис. 4. Нормированные профили распределения редкоземельных элементов в водах Паратунской (А) и Вилючинской (Б) геотермальных систем. Цифры у линий соответствуют точкам отбора проб, приведенных на рис. 1



$Se^*=0,87$ ). Небольшое накопление церия характерно только для минеральных новообразований ( $Se/Se^*=0,93$ ). Аномалия европия ярче всего проявлена в термальных водах ( $Eu/Eu^*=2,7$ ), в то время как в породах она ниже ( $Eu/Eu^*=1,3$ ), а во вторичных отложениях не фиксируется. Таким образом, можно сделать вывод, что не происходит накопление европия ни карбонатом кальция, ни сульфатом кальция.

Если сравнивать содержание РЗЭ во вторичных минеральных фазах, то видно, что интенсивность процесса перераспределения РЗЭ в системе порода–вода–вторичные отложения очень слабая в водах, где РЗЭ связаны с сульфатами. В то же время РЗЭ, связанные в воде с карбонатными комплексами, наиболее активно накапливаются в новообразованных минеральных фазах.

**Заключение.** В областях разгрузки изученных гидротермальных систем Камчатки широко распространены новообразования карбонатов, сульфатов и силикатов, в том числе кальцит, гипс, аморфный опал. Ионы, участвующие в образовании этих минералов, как и редкоземельные элементы, выносятся из глубины термальной водой с температурой 37–64 °С, минерализацией 1,0–1,6 г/л, рН 7,1–8,2. Воды представлены сульфатно-натриевым и сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридным натриево-кальциевым типами.

Концентрация РЗЭ в природных термальных источниках в 3–5 раз выше, чем в термальных водах глубоких горизонтов. Причиной этого могут быть процессы взаимодействия глубинных термальных вод с водами приповерхностных го-

ризонтов при движении к областям естественной разгрузки. Эти процессы подтверждаются разницей в минерализации, температуре, а также рН и Eh характеристиках.

Для всех исследованных термальных вод характерна ярко выраженная положительная Eu-аномалия, которая, вероятно, вызвана интенсивным взаимодействием воды с минералами водовмещающих пород (например, алюмосиликатами).

Поверхностные воды (реки Паратунка и Вилюча), окружающие термальные проявления, а также термальные воды Вилючинских источников характеризуются отрицательной цериевой аномалией, которая обусловлена окислением  $Se^{3+}$  в малоподвижный  $Se^{4+}$ . Наличие положительной Se-аномалии в Паратунских термальных водах указывает на формирование вод в восстановительных условиях.

Процессы перераспределения РЗЭ в системе порода–вода–вторичные минералы протекают намного слабее в сульфатных водах, чем в гидрокарбонатных. В основном соосаждение РЗЭ с карбонатными минералами характерно для углекислых вод, в которых редкоземельные элементы мигрируют преимущественно в виде  $РЗЭ \cdot [CO_3]^+$ .

**Финансирование.** Работа выполнена при содействии гранта Дальневосточного отделения Российской Академии наук (проект № 18-2-003), особенности распределения редкоземельных элементов в водах термальных систем Паратунка и Вилючинский изучены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00245).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Блохин М.Г., Чудаев О.В., Зарубина Н.В.* Определение элементного состава взвешенной части вещества в водах рек Приморья с использованием методов плазменной спектроскопии // Мат-лы Второй Всеросс. конф. с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Владивосток: Дальнаука, 2015. С. 555–558.

*Боровцов А.К., Марковский Б.А.* Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. Серия Южно-Камчатская, лист N-57-XXVI. Объяснит. записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2002. 300 с.

*Карпов Г.А., Николаева А.Г., Алехин Ю.А.* Содержание и источники редкоземельных элементов в современных вулканогенных гидротермальных системах Камчатки // Петрология. 2013. Т. 21, № 2. С. 163–176.

*Манухин Ю.Ф., Ворожейкина Л.А.* Гидрогеология Паратунской гидротермальной системы и условия ее формирования // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976. С. 143–178.

*Набоко С.И.* Две генетические группы вулканических вод и их минерало- и рудообразующее значение // Современные минералообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, 1970. С. 7–8.

*Набоко С.И.* Эволюция гидротермальных систем и их металлоносность // Эволюция вулканизма в истории Земли. М.: Наука, 1974. С. 391–400.

*Набоко С.И., Карпов Г.А., Главатских С.Ф.* Минералого-геохимические особенности Апапельских термальных источников // Бюлл. вулканолог. ст. 1977. № 53. С. 102–110.

*Новгородова М.И., Веретенников В.М., Боярская Р.В., Дрынкин В.И.* Геохимия элементов-примесей в золотоносном кварце // Геохимия. 1984. № 3. С. 370–383.

*Светова Е.Н., Светов С.А., Данилевская Л.А.* Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Тр. КарНЦ РАН. 2012. № 3. С. 137–144.

*Харитонова Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А.* и др. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // Тихоокеан. геология. 2016. Т. 35, № 2. С. 68–82.

*Чудаев О.В.* Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.

*Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В.* и др. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки // Тихоокеан. геология. 2016. Т. 35, № 6. С. 102–119.

*Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А.* и др. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2000. 157 с.

*Чудаев О.В., Харитонова Н.А., Челноков Г.А.* и др. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий. Владивосток: Дальнаука, 2017. 152 с.

*Чудненко К.В.* Селектор — Windows // Программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов. Краткая инструкция. Иркутск, 2003. 90 с.

*Bragin I.V., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A.* et al. REY geochemistry in groundwater from Paratunka geothermal area

(Kamchatka peninsula, Far East of Russia) // Environm. Earth Sci. 2018. Vol.77. P. 376–389. Doi 10.1007/s12665-018-7571-7.

*Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.* The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1990. Vol. 54. P. 971–991. Doi 10.1016/0016-7037(90)90432-K.

*Taylor S.R.* Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28, N 8. P. 1273–1285.

Поступила в редакцию 11.10.2019

Поступила с доработки 00.00.2020

Принята к публикации 00.00.2020