

Кристаллизация солей из вод горячих источников термальных полей Камбального вулканического хребта (Южная Камчатка, Россия)

Назарова М.А., Сергеева А.В., Кравченко О.В., Кузьмина А.А., Карташева Е.В.

Salt crystallization from hot spring waters of the thermal fields of the Kambalny volcanic ridge (South Kamchatka, Russia)

Nazarova M.A., Sergeeva A.V., Kravchenko O.V., Kuzmina A.A., Kartasheva E.V.

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;

e-mail: nazarovamar@mail.ru

Исследован макроэлементный состав растворов грязеводных котлов и источников Южно-Камбального Ближнего и Южно-Камбального Дальнего термальных полей (юг Камчатки), а также кристаллизация солей из них. Среди катионов доминируют аммоний, кальций, натрий, железо и алюминий, среди анионов доминирует сульфат-ион. При испарении растворов кристаллизуются масканьит, коктаит, гипс, бассанит и летовицит.

Введение

Исследованы термальные поля южной группы Камбального хребта, наиболее близкие к постройке Камбального вулкана, который расположен на юге Камчатки. Это обширные термоаномалии, где происходит разгрузка термальных флюидов в форме парогазовых струй, горячих источников, термальных озер, прогретых грунтов. Вследствие контакта вмещающих пород с разгружающимися термальными водами происходит формирование протяженных толщ гидротермальных глин, которые начинают играть самостоятельную роль в минералообразовании. Глинистые плащи сложены монтмориллонитом и каолинитом, причем в нижних горизонтах обычно доминирует монтмориллонит, а верхний горизонт имеет более пестрый минеральный состав, с превалированием каолинит-ярозит-алунитовых минеральных ассоциаций. Толща гидротермальных глин пропитана термальными растворами, на прогретых грунтах кристаллизуются водные сульфаты аммония, алюминия, железа, щелочных и щелочноземельных металлов. Ранее была исследована кристаллизация солей из поровых растворов глин термальных полей Южной Камчатки. Было обнаружено, что солевой состав поровых растворов представлен теми же сульфатами, что кристаллизуются на поверхности [1]. Из поровых растворов кристаллизовались кристаллогидраты сульфатов NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} : буссенготит, коктаит, масканьит, мелантерит, ромбоклаз, метавольтин, феррикопиапит, квасцы, алуноген и др. Поровые растворы характеризуются высокой минерализацией и низким рН, что делает их агрессивными к контактирующим глинистым минералам. В настоящей работе была исследована кристаллизация солей из термальных источников и грязеводных котлов для выяснения взаимосвязи между солевыми составами и потенциальным минеральным разнообразием, а также для сравнения с солевым составом поровых растворов, который тесно связан с составом выцветов.

Инфильтрация сквозь глинистую толщу восходящего потока и его смешение с метеорными водами, несущими кислород, порождает окислительно-восстановительные процессы, которые приводят к понижению рН и агрессивному выщелачиванию элементов вмещающих пород.

Материалы и методы

Образцы вод были получены из грязеводных котлов и фоновых источников, расположенных на окраинах термальных полей Южно-Камбального Дальнего и Южно-Камбального Ближнего, в ходе полевых работ в июле-августе 2022 г. Был исследован макрокомпонентный состав терм, а затем растворы были испарены при температуре около 100 °С, что имитирует условия прогретых грунтов на термоаномалиях. Сухие солевые остатки были исследованы методами инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Инфракрасные спектры были записаны с помощью

инфракрасного спектрофотометра с преобразованием Фурье, IRAffinity-1 (Shimadzu), в диапазоне волновых чисел $400-4000\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , число сканов 100. Образцы для исследования были растерты в агатовой ступке с бромидом калия и спрессованы в таблетки. Дифрактограммы записаны с помощью рентгеновского дифрактометра XRD MAX 7000 (Shimadzu), в диапазоне $6-65\text{ }^{\circ}2\theta$, с шагом $0.1\text{ }^{\circ}2\theta$, скорость сканирования 4 град/мин , при вращении образца.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы солей, которые кристаллизуются из термальных растворов. В большинстве случаев кристаллизуется сульфат аммония – масканьит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, зачастую в ассоциации с коктаитом – двойным сульфатом кальция-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из вод, отобранных на окраинах термальных полей, кристаллизуются гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и бассанит $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, без аммонийных соединений. К масканьит-коктайтовой ассоциации может присоединяться летовицит, сульфат-гидросульфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, что отражает кислый характер приповерхностных термальных источников, но чаще летовицит кристаллизуется вместе с масканьитом. Совместно с гипсом может кристаллизоваться чермигит и масканьит, хотя гипс и масканьит при кристаллизации должны давать коктаит, да и само наличие пары коктаит-масканьит свидетельствует о доминировании аммония над кальцием в термальных водах. Видимо, хорошо растворимый сульфат аммония в толще глин находится в растворенном состоянии, в составе поровых растворов, в то время как сульфат кальция должен откладываться в виде малорастворимого гипса в приповерхностном горизонте глинистых плащей. Поэтому в водах источников исследуемых термоаномалий преобладает масканьит-коктайт-летовицитовая растворимая часть с различным соотношением компонент, а если учесть, что коктаит является двойной солью, то состав можно обозначить как масканьит-гипс-летовицитовый.

В составе сухих солевых остатков в незначительных количествах обнаруживаются пиракмонит, мелантерит, морит, леконтит, леонит и ряд других сульфатов, а также рентгеноаморфные фазы, которые фиксируются на дифрактограммах лишь в виде характерного гало. В виде рентгеноаморфных фаз зачастую представлены водные гидролизованные сульфаты железа-аммония или фазы на основе алуногена. В этой части прослеживается ожидаемое сходство солей термальных растворов грязевых котлов и солей поровых растворов. Если экстраполировать результаты данной работы на минерализацию исследуемых термальных полей, то можно предположить наличие гипс-бассанитовых отложений в толще, а на поверхности глинистых плащей весьма вероятны гипс, коктаит, масканьит, чермигит, сульфаты железа-аммония и алюминия, не исключено, что в виде аморфных фаз.

Солевой состав грязеводных котлов Южно-Камбального Дальнего и Южно-Камбального Ближнего термальных полей обусловлен несколькими факторами: конденсатом парогазовых струй, носящим кислый характер, его смешением с метеорными водами, разгрузкой глубинного флюида, попаданием растворимых солей с прогретых грунтов, смываемых с поверхности термального поля, контактом с толщей глинистых плащей, пропитанных поровыми растворами. В фоновых ручьях доминируют сульфаты натрия и кальция, а обогащение аммонием происходит уже непосредственно на термальных полях (рис. 2).

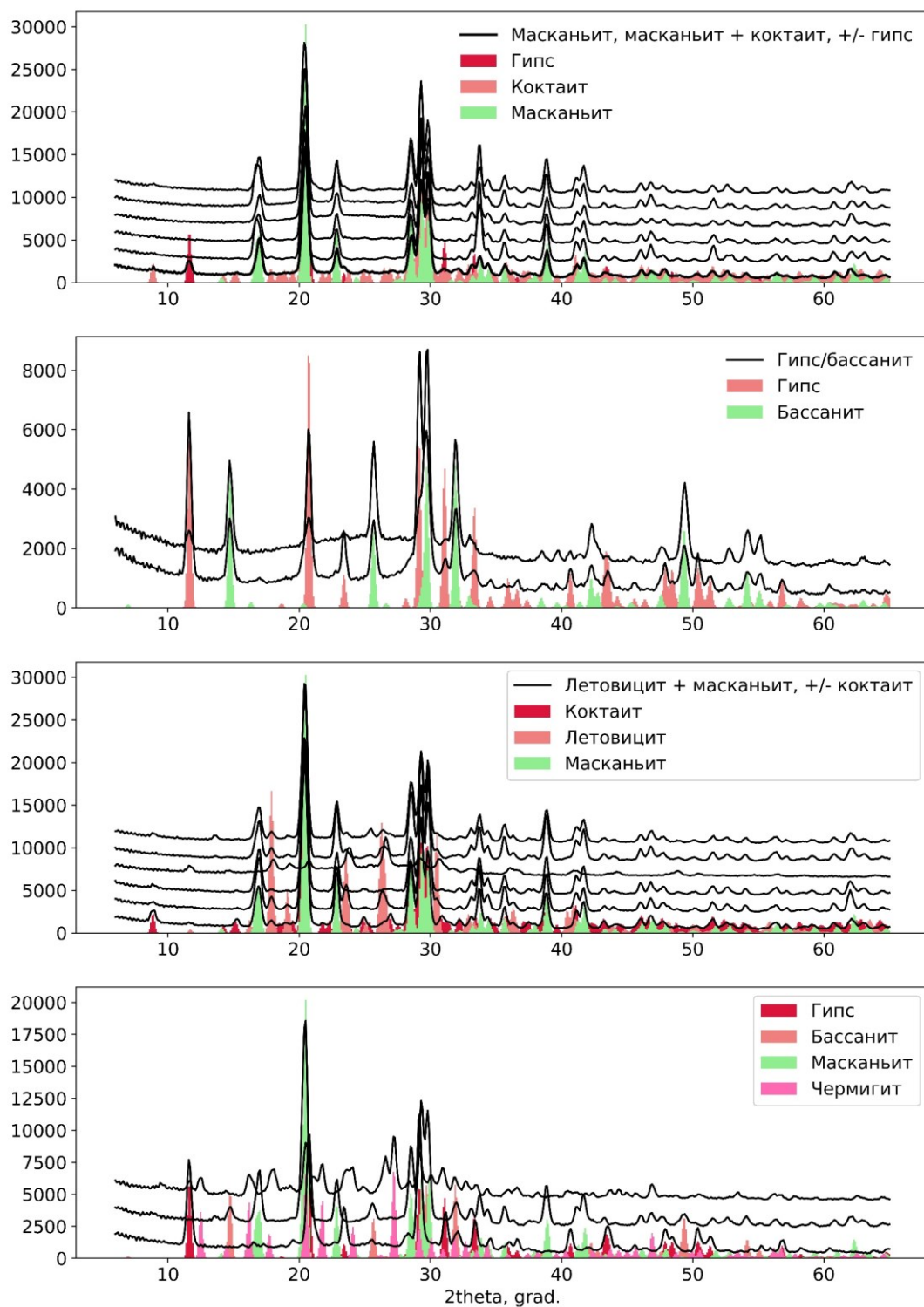


Рис. 1. Фазовый состав сухих солевых остатков из грязеводных котлов и ручьев Южно-Камбального Дальнего и Южно-Камбального Ближнего термальных полей.

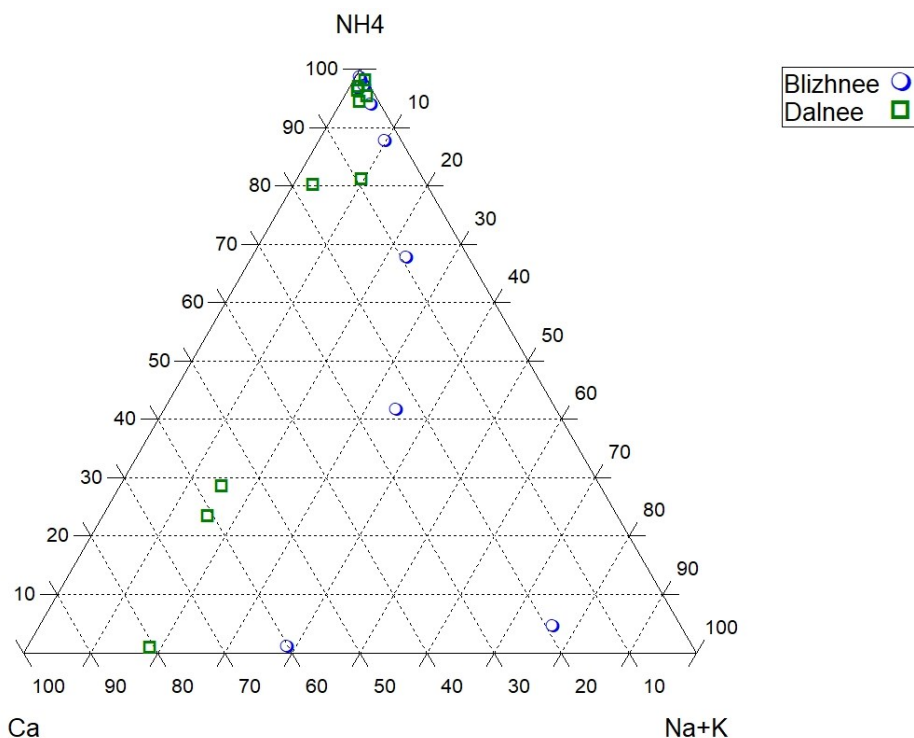


Рис. 2. Катионный состав грязеводных котлов и источников Южно-Камбального Дальнего и Южно-Камбального Ближнего термальных полей.

Заключение

В термальных источниках Южно-Камбального Дальнего и Южно-Камбального Ближнего термальных полей растворены сульфаты кальция, аммония, алюминия, железа, сами растворы преимущественно кислые. При кристаллизации из них формируются масканьит-кокタイト-летовицитовая ассоциация с различным соотношением указанных компонентов. Помимо этих основных фаз могут кристаллизоваться чермигит $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пиракмонит $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и продукты его дегидратации, морит $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, леконтит $(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, леонит $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и подобные ему соединения. Сульфаты железа(III)-аммония и алюминия могут давать рентгеноаморфные фазы. Факторы, обуславливающие солевой состав растворов источников: кислый или слабокислый конденсат парогазовых струй, глубинный флюид, смыв растворенных метеорными водами солевых выцветов в водоток, контакт с толщей глинистых отложений, пропитанных поровыми солевыми растворами. Периферийные ручьи термальных полей содержат меньше аммония, чем воды грязеводных котлов непосредственно на термоаномалиях.

Список литературы

1. *Сергеева А.В., Назарова М.А., Житова Е.С., Нуждаев А.А.* Моделирование процесса минералообразования на термоаномалиях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (pH) // Вулканология и сейсмология. 2022. № 1. С. 39-53.