

Генезис и значение вулканогенной водно-осажденной серы

Малышева Л.К., Малышев А.И.

Genesis and significance of volcanogenic water-deposited sulfur

Malysheva L.K., Malyshev A.I.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург;

e-mail: malysheva@igg.uran.ru

Выполненные полевые, лабораторные и теоретические исследования не подтверждают экзогенное происхождение серы вулканических озер. Сера гидротермальных источников на поверхности и на дне вулканических озер, морей и океанов имеет исключительно эндогенное (конденсатное) происхождение.

Введение

Коллоидная сера занимает центральное место в концепции хемогенно-осадочного генезиса самородной серы в вулканических озерах [3-5, 7, 8]. С.И. Набоко [3, с. 100-103] писала об образовании серы в вулканических озерах кальдеры Головнина: «Сера образуется, вероятно, в результате окисления сероводорода. Также она может возникнуть из сернистой кислоты при реакции ее с сероводородом. Во всех случаях образуется коллоидная сера. В коллоидных растворах вокруг газовых пузырьков и твердых илистых частиц образовывались сферические стяжения, которые частично осаждались на дно с образованием серных илов, а частично выносились газами на поверхность в виде серной пены».

В предыдущих исследованиях мы не обнаружили отложений коллоидной серы в кальдере вулкана Головнина [2, 6] и пришли к выводу, что сера в озерах кальдеры представляет собой преимущественно эндогенный конденсат. Однако исследования водно-осажденной серы остались тогда незавершенными и потребовали дальнейшего развития с целью определить значение водного осаждения серы в общем генезисе ее вулканогенных месторождений. Поскольку С.И. Набоко [3] приводит отложения термальных источников на вулкане Менделеева в качестве примера залежей коллоидной серы, мы расширили географию исследований, включив в нее эти объекты.

Обобщение наблюдений

Полевые наблюдения и микроструктурные исследования, послужившие основой для изучения генезиса водно-осажденной серы, подробно изложены в [1]. В качестве примера отложений водно-осажденной серы можно привести вошедшие в указанную работу СЭМ-изображения водно-осажденной серы на подводных каменных блоках в лагуне Черепашового термального поля в кальдере Головнина (рис. 1) и водно-осажденную серу в «висячих» отложениях северного оврага Северо-Западного термального поля вулкана Менделеева (рис. 2). В последнем случае устойчивость этим отложениям придает биоматериал сине-зеленых водорослей.

Размер частиц водно-осажденной серы во всех рассмотренных случаях находится в диапазоне от 1 до 300 мкм (при участии биоматериала сине-зеленых водорослей от 0.3 мкм). Согласно определению IUPAC, термин «коллоидный» относится к частицам, диспергированным в среде, имеющим по крайней мере в одном направлении размер примерно от 1 нм до 1 мкм. Отсюда следует, что коллоидная сера практически не участвует в формировании осадка водной серы. Осаждение коллоидных частиц серы на 1 см в спокойной воде требует часов, дней или месяцев в зависимости от размера частиц. Поэтому осаждение коллоидной серы практически невозможно в условиях турбулентного течения и конвективного перемешивания воды. Тем не менее очевидно, что молекулярные агрегаты серы коллоидного или меньшего (субколлоидного) размера принимают активное участие как в образовании, так и в разрушении водно-осажденной серы.

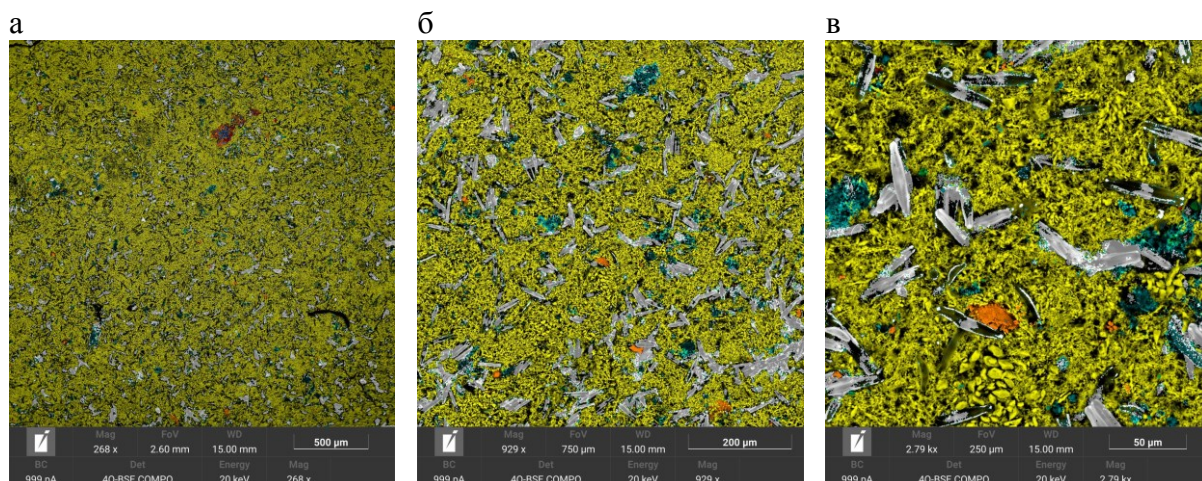


Рис. 1. Осадок водно-осажденной серы с диатомовыми водорослями на подводных каменных блоках в лагуне Черепахового термального поля, кальдера Головнина. а-в – СЭМ-изображения с последовательным увеличением масштаба. Условные цвета спектрального картирования: желтый – самородная сера; оранжевый – сульфид железа; светло-серый – SiO_2 ; голубой – алюмосиликаты; синий – силикаты, содержащие Fe, Mg или Ca; красный – TiO_2 ; зеленый – сульфаты; от темно-серого до черного – спектральные тени.

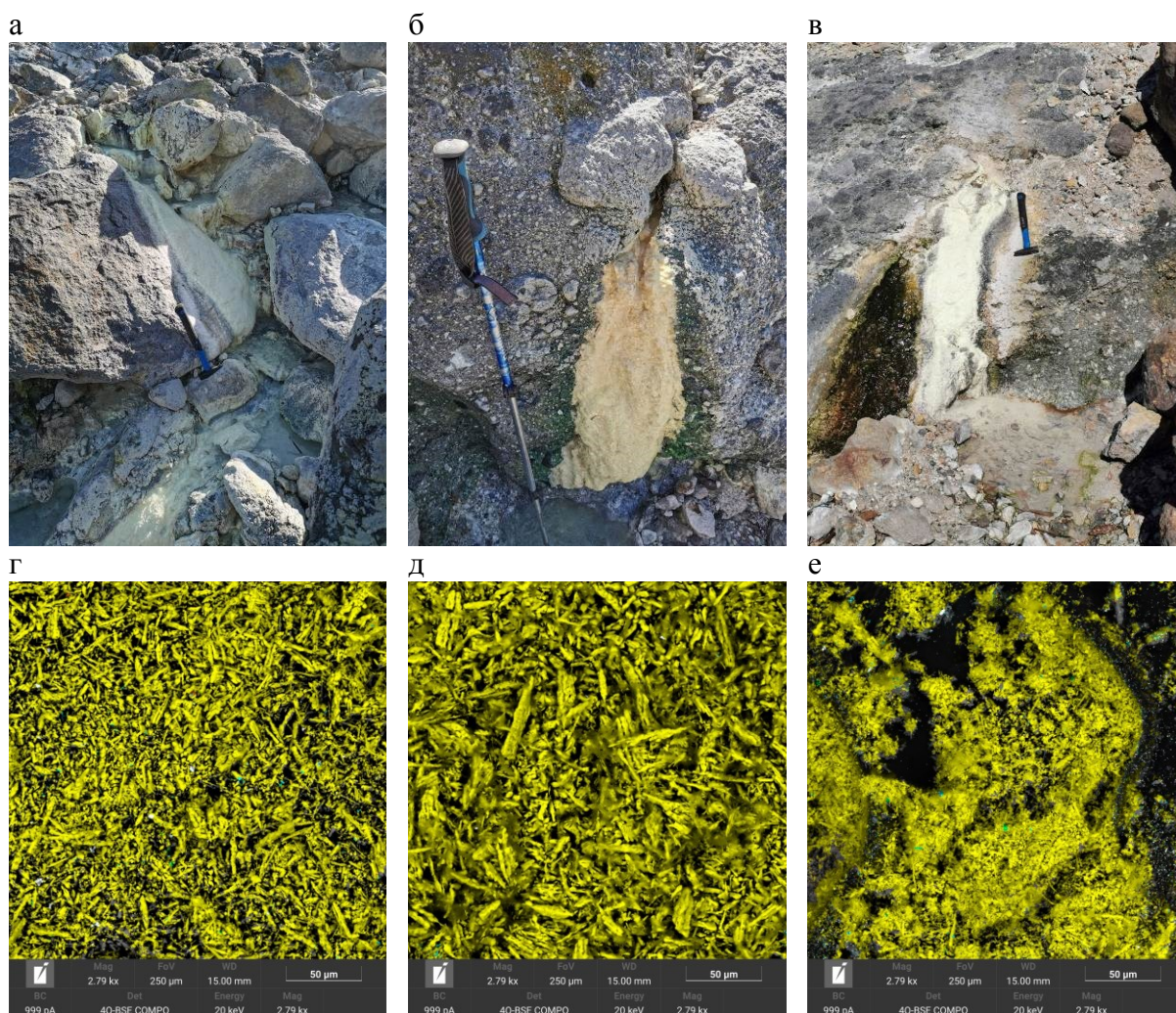
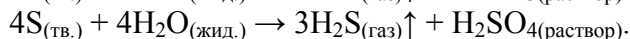
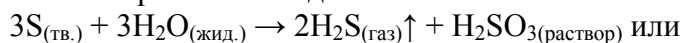


Рис. 2. Водно-осажденная сера в «висячих» отложениях северного оврага Северо-Западного термального поля вулкана Менделеева. а-в – фотографии «висячих» отложений водно-осажденной серы, г-е – СЭМ-изображения их структур (цвета см. рис. 1).

Водно-осажденная сера представлена преимущественно кристаллической ромбической серой. Серные шарики, формировавшиеся из капель расплавленной серы под воздействием поверхностного натяжения, крайне редки. Широкое распространение копьевидных скелетных кристаллов свидетельствует о кристаллизации в условиях больших пресыщений, когда преобладает скорость роста индивидов вдоль оси С. В то же время объем и положение водно-осажденной серы у стабильных термальных источников остаются неизменными в течение всего периода исторических наблюдений. Накопление водно-осажденной серы не наблюдается. Следовательно, одновременно с кристаллизацией серы происходит ее разрушение. Баланс кристаллизации и разрушения определяет стабильность объема и профиля отложений серы.

Механическое разрушение растущих кристаллов серы происходит под воздействием турбулентного потока термальной воды. Химическое разрушение осажденной серы возможно в результате реакции диспропорционирования серы под воздействием термальной воды:



Направленность этих реакций определяется возможностью ухода сероводорода из реакционной зоны.

Сильное турбулентное течение на выходе из наземных термальных источников препятствует отложению серы. Поэтому водно-осажденная сера здесь отсутствует или толщина ее отложений минимальна. Выход потока на открытое пространство и снижение его турбулентности вызывает активную кристаллизацию и осаждение серы. В свою очередь высокая концентрация серы обуславливает ее интенсивное химическое разрушение с выделением сероводорода. Пик концентрации осажденной серы и ее химического разрушения обычно находится в термальных ручьях на расстоянии 3-4 м от истока. Если судить по запаху, то выделение сероводорода здесь максимально. Далее концентрация серы и интенсивность ее разрушения снижаются. Осадок серы полностью исчезает на расстоянии менее 15 м от термального источника. Концентрация коллоидной серы здесь становится недостаточной для кристаллизации. Фоновый сероводородный запах термальной воды далее обеспечивается постепенным диспропорционированием остаточной коллоидной серы в водном потоке.

Возможность образования водно-осажденной серы за счет окисления сероводорода атмосферным кислородом можно исключить. Во-первых, в большинстве рассмотренных случаев какие бы то ни было газовые выходы в термальных источниках и окружающих породах отсутствуют. Во-вторых, источником запаха сероводорода является сама водно-осажденная сера, и этот запах сохраняется длительное время уже после отбора образцов. В-третьих, интенсивное выделение сероводорода в атмосферу осажденной серой создает, казалось бы, идеальные условия для окисления сероводорода и образования воздушно-осажденной серы за пределами термальных водотоков. В реальности это не наблюдается, что свидетельствует о незначительной роли атмосферного окисления сероводорода в образовании серы во всех рассмотренных случаях.

Наблюдения и теоретический анализ [1] показывают, что коллоидная суспензия серы имеет эндогенное (конденсатное) происхождение и не осаждается в турбулентных и конвективных водных потоках, постепенно разрушаясь в реакциях диспропорционирования серы. Водные отложения мелкокристаллической серы возникают в специфических условиях пресыщенной концентрации серной суспензии и являются таким же локальным явлением, как и образование игольчатой кристаллической серы вокруг газовых выходов на наземных термальных полях. Выполненные полевые, лабораторные и теоретические исследования [1, 2, 6] не подтверждают экзогенное происхождение серы вулканических озер в результате

взаимодействия вулканических газов друг с другом и с атмосферным кислородом в водной среде.

Хотя эти результаты получены на основании изучения водно-осажденной серы лишь двух вулканов о. Кунашир, теоретический анализ [1] позволяет распространить их на все вулканические объекты и дополнить следующими выводами: 1) образование мелкокристаллической водно-осажденной серы ограничено мелководными условиями, условия для образования донного серного расплава появляются на глубинах более 5 м; 2) вынос серы в водную среду возрастает с глубиной и достигает максимума на «критической» глубине 2245 м, что обеспечивает феномен «черных и белых курильщиков», а затем снова снижается; 3) в глубоководных условиях сера осаждается в виде капель серного расплава или участвует в образовании сульфидов и сульфатов в «дымах курильщиков».

Заключение

Серя гидротермальных источников на поверхности, на дне вулканических озер, морей и океанов имеет исключительно эндогенное (конденсатное) происхождение.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН № 124020400013-1 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.

Список литературы

1. *Мальшев А.И., Мальшева Л.К.* Водно-осажденная сера вулканов Головнина и Менделеева (остров Кунашир, Южные Курильские острова, Россия) // Геосистемы переходных зон, 2025. Т. 9. № 4. С. 452-477. <https://doi.org/10.30730/grtz.2025.9.4.452-477>
2. *Мальшев А.И., Мальшева Л.К.* Рудная сера вулкана Головнина, о-в Кунашир // Литосфера. 2024. Т. 24. № 5. С. 886-910. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-886-910>
3. *Набоко С.И.* Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. Труды Лаборатории вулканологии АН СССР. Т. 16. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 303 с.
4. *Набоко С.И.* Об образовании озерной серы на вулкане Головнина // Бюллетень вулканологических станций. 1958. № 27. С. 43-50.
5. *Delmelle P., Bernard A.* The remarkable chemistry of sulfur in hyper-acid crater lakes: A scientific tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe. In: Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (eds) Volcanic Lakes. Advances in Volcanology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015. P. 239-259. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_10
6. *Malyshev A., Malysheva L.* Sulfur melt in Golovnin Caldera, Kunashir Island, Russia // Journal of Volcanology and Geothermal Research 2023. V. 443. Art. 107933. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2023.107933>
7. *Mora Amador R.A., Rouwet D., Vargas P., Oppenheimer C.* The extraordinary sulfur volcanism of Poás from 1828 to 2018. / In: Tassi F., Vaselli O., Mora Amador R. (eds.) Poás volcano. Active volcanoes of the World. Cham, Switzerland: Springer, 2019. P. 45-78. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0_3
8. *Varekamp J.C., Ouimet A.P., Kreulen R.* The magmato-hydrothermal system at Copahue volcano, Argentina // Water-Rock Interaction. 2004. V. 11. P. 215-218.