

Соли поровых растворов глин Нижне-Кошелевской термоаномалии как фактор контроля минералообразующих процессов

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

Salts of pore solutions of clays of the Nizhne-Koshelevskaya thermal anomaly as a factor controlling mineral-forming processes

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

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;
e-mail: anastavalers@gmail.com*

В работе рассмотрены соли, растворенные в поровых растворах гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, расположенной на юге Камчатки. Гидролитические процессы определяют pH растворов, формы нахождения элементов, процессы выщелачивания, состав аргиллизитов, состав минеральных ассоциаций при изменении условий термопроявлений.

Введение

На Камчатке, в областях современного вулканизма, расположены мощные геотермальные системы, и в местах разгрузки глубинного флюида образуются термальные поля с развитой толщей гидротермальных глин. Плащи гидротермальных глин имеют зональное строение. Как правило, нижние горизонты углекислотного выщелачивания состоят из монтмориллонита, часто встречается кальцит, в основании толщ развита цеолитовая минерализация [2, 3]. Глубинные флюиды чаще всего имеют щелочную среду, чем и обусловлены характерные минеральные ассоциации. Ближе к поверхности, когда на толщу оказывает воздействие атмосфера, флюид меняет свой состав, среда становится ближе к нейтральной, слабокислой или кислой, формируется зона сернокислотного выщелачивания.

Интересным объектом для исследований являются термальные поля Кошелевского вулканического массива, расположенного в зоне сочленения трех вулканических поясов: Восточно-, Центрально- и Западно-Камчатского. Нижне-Кошелевская термоаномалия расположена в овально-кольцевой отрицательной геоморфологической структуре, вытянутой на 500 м вдоль глубоко врезанного оврага руч. Гремучий (рисунок). Здесь в конце XX века разведано одноименное пародоминирующее геотермальное месторождение и в начале 2000-х годов проведены комплексные геолого-геофизические исследования, в результате которых было установлено влияние глубинного флюида на зону разгрузки парогидротерм в районе Нижне-Кошелевской термоаномалии [1].

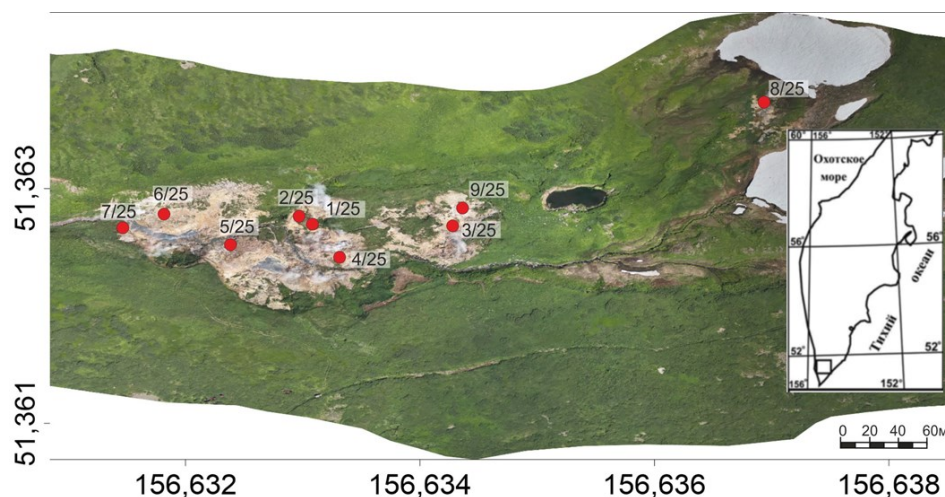


Рисунок. Нижне-Кошелевская термоаномалия, на врезке показано расположение Кошелевского вулканического массива на юге Камчатки. Фото И.А. Нуждаева.

Растворимые соли из поровых растворов, которыми пропитаны глины, при поступлении на дневную поверхность, к испарительному барьеру, концентрируются и кристаллизуются в виде ажурных хрупких солевых выцветов. В основном эти выцветы представляют собой гидратированные сульфаты ряда металлов, выносимых термальным флюидом на поверхность. Соли поровых растворов посредством гидролитических процессов контролируют рН растворов, взаимодействуют с глинистыми минералами аргиллизитов посредством ионного обмена, и таким образом являются значимым элементом сложной минералообразующей системы, которой является толща гидротермальных глин, находящаяся под воздействием восходящих потоков термальных флюидов и под влиянием атмосферных агентов [4]. Влияние на рН отражается на распределении форм элементов, выносимых термальным флюидом, от которых зависит способность к ионному обмену. Также рН определяет комплекс элементов, выщелачивающийся под действием термальных растворов. Поэтому целью настоящей работы является исследование взаимосвязи солей поровых растворов и минералов глинистых толщ.

Материалы и методы

Образцы глин для исследования были отобраны во время полевого сезона 2025 г. на разных участках Нижне-Кошелевский термоаномалии. Из глин были получены водные вытяжки, из которых, в свою очередь, получены сухие солевые остатки. Методами инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии был определен фазовый состав глин и сухих солевых смесей. Оценка содержания ртути была выполнена методом холодного пара, с помощью ртутного анализатора Юлия-5К.

Результаты

Образцы глин в основном сложены минералами группы каолинита, монтмориллонита, алуниита, ярозита, содержат пирит, марказит. На поверхности преобладают минералы группы каолинита, а монтмориллонит содержит гидратированный алюминий в составе поглощенного катионного комплекса.

Основными солями в сухих солевых остатках являются сульфаты алюминия, железа, аммония, калия, натрия, кальция. Однако в некоторых осадках обнаружены повышенные содержания ртути, в этих же осадках фиксируются рефлексы, которые могут быть отнесены к каломели Hg_2Cl_2 . В таблице перечислены соли и названия их минеральных природных аналогов.

Таблица. Соли поровых растворов гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии

Образец	НК-4-25-1	НК-5-25-1	НК-5-25-2	НК-5-25-3	НК-6-25-1	НК-6-25-2	НК-7-25-1	НК-7-25-2	НК-1-25-1	НК-3-25-2
Алуноген		+		+		+				
Гипс, бассанит, ангидрит							+	+	+	
Галотрихит									+	
Каломель			+				+		+	
Карлсонит, метавольтин										+
Квасцы	+	+	+		+	+	+	+	+	+
Кокимбит				+	+	+				
Леонит	+		+							
Летовичит		+								
Пентагидрит							+	+		
Ромбоклаз										+
Сабиит	+		+							

Обсуждение

В поровых растворах находятся соли алюминия и трехвалентного железа, которые в результате гидролитических процессов понижают рН до значений 3–4 или ниже. Встречаются и гидросульфаты, например летовичит $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и ромбоклаз $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, концентрированные растворы которых имеют рН ниже 3. Поскольку поровые растворы и минералы глинистых толщ находятся в динамическом равновесии, состав минеральных ассоциаций определяется составами сосуществующих фаз. Особенно ярко это проявляется на примере поглощенного катионного комплекса монтмориллонита, когда в межслоевом пространстве филлосиликата концентрируются элементы, выносимые термальными флюидами.

Катионы поровых растворов глиен поглощаются монтмориллонитом, участвуя в ионном обмене, и в результате образуется монтмориллонит, обогащенный элементами глубинных термальных флюидов. Монтмориллонит поверхностных горизонтов термальных полей обогащен алюминием, железом, магнием, которые находятся в межслоевом пространстве и сравнительно легко обмениваются на другие катионы, присутствующие в поровых растворах. Однако, вхождение в состав поглощенного катионного комплекса определяется формой нахождения элемента в растворе, а она определяется рН раствора и его анионным составом, который контролируется доминирующими растворенными солями. При этом соотношение катионов в растворе начинает определяться равновесием с монтмориллонитом, а от соотношения катионов зависит кристаллизация той или иной соли на поверхности, в составе ассоциаций солевых выцветов.

При понижении рН также происходит разрушение монтмориллонита и формирование более устойчивого в кислых средах каолинита, либо минералов его группы. Распад монтмориллонита сопряжен как с высвобождением катионов поглощенного катионного комплекса, так и с разрушением октаэдрических сеток, которые являются составными элементами трехэтажных монтмориллонитовых слоев. При этом также происходит поступление в раствор катионов, ранее жестко фиксированных в двумерных слоях. В условиях повышенных температур и влажности, сульфаты железа (III) и алюминия склонны к гидролизу с образованием минералов группы алуниита и ярозита, в ходе процесса выделяется кислота, которая расходуется на взаимодействие с глинистыми минералами, с образованием растворимых сульфатов.

В кислых и слабокислых средах для многих металлов доминируют катионные формы в растворе, поэтому в условиях развития солевых выцветов монтмориллонит обогащается широким спектром элементов, включая рудные. Если же в поровых растворах доминируют карбонат и гидрокарбонаты, и среда щелочная, то, напротив, для большинства элементов в растворе доминируют анионные координационные соединения, за исключением самых активных металлов. В этих условиях монтмориллонитом будут поглощаться наиболее активные металлы, являющиеся плохими комплексообразователями, например, рубидий, цезий, литий, с формированием монтмориллонита, обогащенного редкими щелочными металлами.

Заключение

В составе глинистых толщ термальных полей Камчатки доминируют минералы группы каолинита, монтмориллонита, которые принимают участие в равновесиях и сосуществуют с поровыми растворами. На Нижне-Кошелевском термальном поле в поровых растворах преобладают сульфаты железа, алюминия, аммония, натрия, калия, кальция, магния и др. Соли поровых растворов определяют состав поглощенного катионного комплекса монтмориллонита посредством ионного обмена, также при этом контролируется соотношение катионов в сосуществующих флюидах, и, как следствие, на поверхности кристаллизуются определенные соли.

Форма нахождения элемента в растворе определяется рН и анионным составом, при низких рН большинство элементов находится в катионной форме и принимает участие в катионном обмене, но если рН определяется карбонатами или гидрокарбонатами, то многие элементы находятся в виде анионных или нейтральных комплексов и не поглощаются монтмориллонитом. Поэтому, если в растворе преобладают сульфаты алюминия и железа, то монтмориллонит обогащается широким спектром элементов, включая рудные. Но в случае преобладания карбонатов или гидрокарбонатов, в катионной форме остаются лишь наиболее активные металлы, и монтмориллонит обогащается ими.

Работа выполнена в рамках темы НИР «Исследование структуры и динамики геотермальных систем, выделение источников тепла и металлоносных флюидов, физико-химическое моделирование минералообразования в зонах разгрузки парогидротерм» (FWME-2024-0005), с использованием ресурсов ЦКП ИВиС ДВО РАН «Камчатский центр элементного, минерального, изотопного анализа».

Список литературы

1. *Кравченко О.В., Рычагов С.Н.* Строение и литогенез толщи гидротермальных глин Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Литосфера. 2017. № 2. С. 95-114.
2. *Рычагов С.Н., Сандиминова Е.И., Чернов М.С. и др.* Минералообразование на Восточно-Паужетском термальном поле (Южная Камчатка) как отражение влияния глубинного щелочного флюида и эпитепирмальной рудообразующей системы // Геология и геофизика. 2023. Т. 64. № 2. С. 255-279.
3. *Сандиминова Е.И., Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чубаров В.М.* Цеолитовая минерализация в аргиллизитах Восточно-Паужетского термального поля как индикатор разгрузки щелочного флюида в современной гидротермальной системе (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2022. № 6. С. 42-62.
4. *Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A.* Modeling the process of mineral generation in thermal anomalies with ammonium sulfate thermal waters: the role of pH // Journal of Volcanology and Seismology. 2022. V. 16. Is. 1. P. 35-48. <https://doi.org/10.1134/S0742046321060099>