

С. И. НАБОКО и В. Г. СИЛЬНИЧЕНКО
К ВОПРОСУ О МЕТАМОРФИЗМЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ И ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОРОД ПРИ ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Вопрос о формировании химического состава вод термальных источников в районах активного вулканизма издавна имел большой интерес, особенно в связи с выяснением генезиса гидротермальных месторождений.

Еще с прошлого столетия существуют глубокие разногласия по вопросам происхождения самой воды, растворенных в ней веществ и тепла термальных источников.

На основании изучения термальных источников Камчатки и Курильских островов можно суверенно говорить, что в современных гидротермах содержится только малая часть магматической воды. Более того, наблюдая весьма ограниченный газовый перенос металлов при активном вулканизме, можно думать, что и растворенные в них металлы (петрогенные и рудные) — только частично магматического происхождения. Наоборот, изучая измененные породы в районах термальных источников, мы убедились в прямой связи составов вод и контактирующих с ними пород, причем метаморфизм пород и состав вод стоят в прямой зависимости от рН растворов и от количества растворенных в них кислых газов.

В районах сольфатар с высокой концентрацией сернистых газов и непрерывным образованием весьма кислых (рН иногда даже меньше единицы) растворов вулканогенные породы перерождались в опалолиты, а воды обогащались Al, Fe, Ca, Mg, Na и K. В районах с незначительной концентрацией сернистых газов образовывались менее кислые (рН = 5, рН = 6) воды, которые, перерождая вулканогенные породы в аргиллиты, богатые Al и Fe, сами обогащались Ca, Mg, Na и K.

На некоторых сольфатарах (рН = 3, рН = 4) вулканогенные породы перерождались в алуниды, богатые Al, Na и K, а в водах соответственно концентрировались Ca и Mg. Наравне с петрогенными элементами в воды из вулканогенных пород переходили и микроэлементы, в частности, рудные.

При формировании термальных источников быстро меняются кислотность и состав вод, в связи с взаимодействием вод с породами — также их газовый режим и т. д. Для большего понимания этажности формирования состава минерализованных вод нами было произведено моделирование природных условий сольфатар.

Мы исходили из наблюдений на сольфатарах вулканов Камчатки и Курильских островов, когда вулканические газы, содержащие пары воды, HCl, HF, SO₂, H₂S, CO, CO₂, H₂, CH₄, соединения As, В, NH₃ и др., в местах скопления грунтовых и поверхностных вод, конденсировались и

растворялись в них, давая на первом этапе высоконагретые весьма кислые соляно- и сернокислые воды. В результате взаимодействия кислых вод с горными породами менялся pH растворов и их состав. Соответственно изменялась лава и осадки их растворов.

Поэтому для опыта мы брали сернокислые и солянокислые растворы и размельченные до 0,25 мм образцы современных базальтов, андезитов и дацитов Камчатки и помещали их в поллитровые колбы из стекла пирекс. Колбы закрывались каучуковыми пробками с длинными воздушными

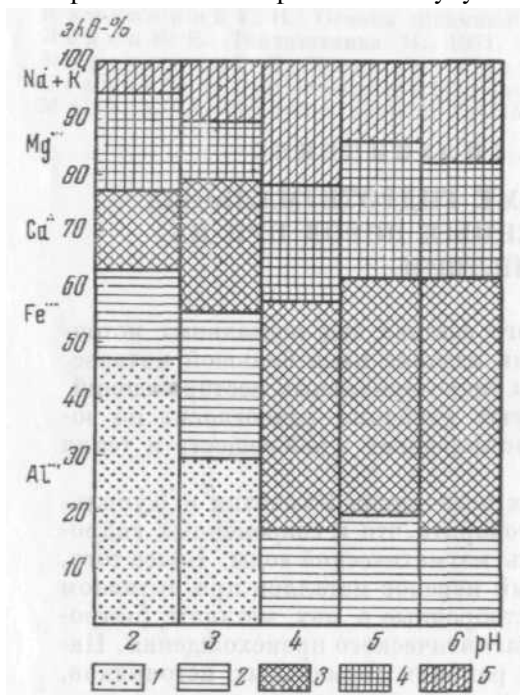


Рис. 1. Составы сернокислых растворов, образующихся при взаимодействии их с базальтами

1 — алюминий; 2 — железо; 3 — кальций; 4 — магний; 5 — натрий + калий

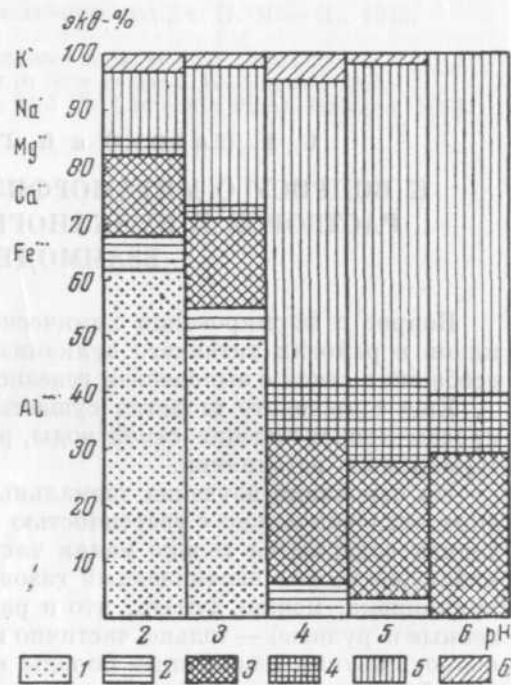


Рис. 2. Составы сернокислых растворов, образующихся при взаимодействии их с дацитом.

1 — алюминий; 2 — железо; 3 — кальций; 4 — магний; 5 — натрий; 6 — калий

холодильниками и устанавливались на водяную баню. Температура растворов поддерживалась около 100°, такой как на сульфатах. Опыт состоял из трех этапов.

I. Осуществлялся контакт с породой сернокислых растворов с постоянным значением pH (pH=2, pH=3, pH=4, pH=5 и pH=6). Для поддержания постоянного значения кислотности на потенциометре ЛП-5 систематически измерялся pH растворов, и добавлением H₂SO₄ устанавливалось постоянное значение его. После месячного воздействия растворов на лаву они анализировались (табл. 1; рис. 1,2).

Судя по анализам, минерализация и состав вод, образующихся в результате взаимодействия сернокислых растворов с лавами, зависят в основном от pH растворов и, в меньшей степени, от состава лав. Наибольшая минерализация появляется при воздействии на лавы кислых растворов (с pH=2), при этом после контакта с базальтом она вдвое большая, чем после контакта с дацитом. Наиболее интенсивно раствор обогащается кремнием, причем максимально при pH=2, вдвое меньше при pH=3, еще меньше и уже почти одинаково при pH=4, pH=5 и pH=6.

Составы сернокислых растворов с различными рН,
после месячного воздействия на базальт

Компо- ненты	г/л					экв.-%				
	рН = 2	рН = 3	рН = 4	рН = 5	рН = 6	рН = 2	рН = 3	рН = 4	рН = 5	рН = 6
Al ³⁺	0,1687	0,0180	Следы	Нет	Нет	48,1	29,1	Нет	Нет	Нет
Fe ³⁺	0,1164	0,0335	0,0042	0,0042	0,0021	15,9	26,1	16,3	19,8	15,5
Ca ²⁺	0,1072	0,0322	0,0114	0,0093	0,0064	13,7	23,3	40,4	40,6	45,0
Mg ²⁺	0,0865	0,0090	0,0036	0,0036	0,0018	18,2	10,8	21,2	25,8	21,2
Na ⁺ + K ⁺	0,0367	0,0170	0,0072	0,0037	0,0030	4,1	10,8	22,1	13,8	18,3
H ₂ SiO ₃	0,5064	0,1962	0,0429	0,0416	0,0325					
Сумма	1,0219	0,3059	0,0693	0,0624	0,0458	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Компо- ненты	г/л					экв.-%				
	рН = 2	рН = 3	рН = 4	рН = 5	рН = 6	рН = 2	рН = 3	рН = 4	рН = 5	рН = 6
Al ³⁺	0,0732	0,0231	Следы	Нет	Нет	61,5	50,3	Нет	Нет	Нет
Fe ³⁺	0,0164	0,0053	0,0017	0,0007	нет	6,6	5,4	6,0	3,8	Нет
Ca ²⁺	0,0395	0,0164	0,0077	0,0052	0,0054	14,9	16,2	25,5	24,4	28,5
Mg ²⁺	0,0035	0,0010	0,0017	0,0018	0,0012	2,2	1,5	9,4	14,1	10,5
Na ⁺	0,0395	0,0289	0,0183	0,0137	0,0134	13,1	24,6	53,8	56,7	61,0
K ⁺	0,0090	0,0042	0,0032	0,0004	Нет	1,7	2,0	5,3	1,0	Нет
H ₂ SiO ₃	0,2952	0,1557	0,0585	0,0502	0,0481					
Сумма	0,4763	0,2346	0,0911	0,0720	0,0681	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Состав свежего дацита: SiO₂ — 68,84; TiO₂ — 0,74; Al₂O₃ — 14,69; Fe₂O₃ — 2,08; FeO — 2,01; MnO — 0,10; CaO — 2,98; MgO — 1,07; Na₂O — 4,42; K₂O — 2,23; P₂O₅ — 0,11; H₂O — 0,45; Σ — 99,85.

Алюминий переходит в раствор только с рН = 2 и рН = 3, при этом по мере изменения кислотности раствора выщелачивание его на базальта уменьшается более резко, чем из дацита. Железо переходит наиболее интенсивно в раствор при рН = 2, в отличие от алюминия продолжает извлекаться из лавы растворами с рН = 4, рН = 5 и рН = 6.

Кальций и магний выщелачиваются из пород во всех случаях; максимальное количество их переходит в раствор с рН = 2, причем в случае базальта пропорция сохраняется, в случае дацита раствор резко обогащается кальцием. По мере увеличения рН раствора выщелачивание кальция и магния непрерывно ослабевает и меняются соотношения их.

Щелочные металлы переходят в раствор при всех значениях рН, причем количество их в растворах по мере увеличении рН уменьшается не так резко, как у других петрогенных элементов.

Таблица 2

Изменение отношения Са : Mg в растворах по мере изменения их рН

	Лавы	Раствор				
		рН = 2	рН = 3	рН = 4	рН = 5	рН = 6
Контакт с базальтом	1,2	1,2	3,6	3,2	2,6	3,6
Контакт с дацитом	3	11	16	4	3	4

Соотношение натрия и калия меняется в сторону увеличения роли натрия.

Таблица 3

Изменение отношения Na : K в растворах по мере изменения их рН

Дацит	Раствор				
	рН = 2	рН = 3	рН = 4	рН = 5	рН = 6
1,9	4,4	6,9	6,0	34	только Na

Таким образом, при контакте кислых растворов (с рН = 2 и рН = 3) слабой, независимо от ее состава, образовывались алюможелезистые сульфатные воды. Под воздействием менее кислых растворов с рН = 4, рН = 5 и рН = 6 составы их в некоторой степени обуславливались составом лав; в случае контакта с базальтом они обогащались кальцием и магнием с увеличением роли кальция по мере увеличения рН, в случае контакта с дацитом — щелочными металлами с непрерывным увеличением роли натрия.

II. На втором этапе осуществлялся контакт сернокислых, солянокислых и смешанных растворов с андезитом при непрерывно меняющейся в результате взаимодействия растворов с породами кислотности растворов. По мере изменения рН раствора, отбирались пробы его для анализа (табл. 4; рис. 3).

Опыт начинался с растворами, имеющими рН = 2. Периодически в колбу подбавлялась раздробленная лава.

По мере воздействия сернокислого, солянокислого и смешанного растворов на андезит одновременно с изменением кислотности растворов происходил метаморфизм их, характер которого частично обуславливался составом растворов.

Поведение алюминия, железа и щелочных металлов от состава раствора не зависело; во всех случаях при изменении рН от 2 до 4 алюминий переходил в раствор, после рН = 4 весь осаждался. В случае солянокислого раствора он дольше задерживался в растворе. Железо переходило в раствор при рН от 2 до 4 (при рН около 4 его максимальное количество), при дальнейшем увеличении рН происходило осаждение его. Концентрация щелочных металлов увеличивалась в растворах непрерывно.

Поведение кальция и магния частично обуславливалось составом растворов. В случае сернокислых растворов при изменении рН от 2 до 3 шло интенсивное выщелачивание кальция, от 3 до 4 — частичное осаждение, а от 4 до 6 — снова выщелачивание. Под воздействием солянокислых растворов кальций и магний непрерывно переходили в раствор по мере увеличения рН. Кремний при сернокислотном воздействии переходил в

раствор с рН от 2 до 4, при дальнейшем уменьшении кислотности шел в осадок; при солянокислотном воздействии он начал осаждаться из раствора при меньшем значении рН. В характере выщелачивания смешанными растворами больше проявлялась солянокислотная тенденция.

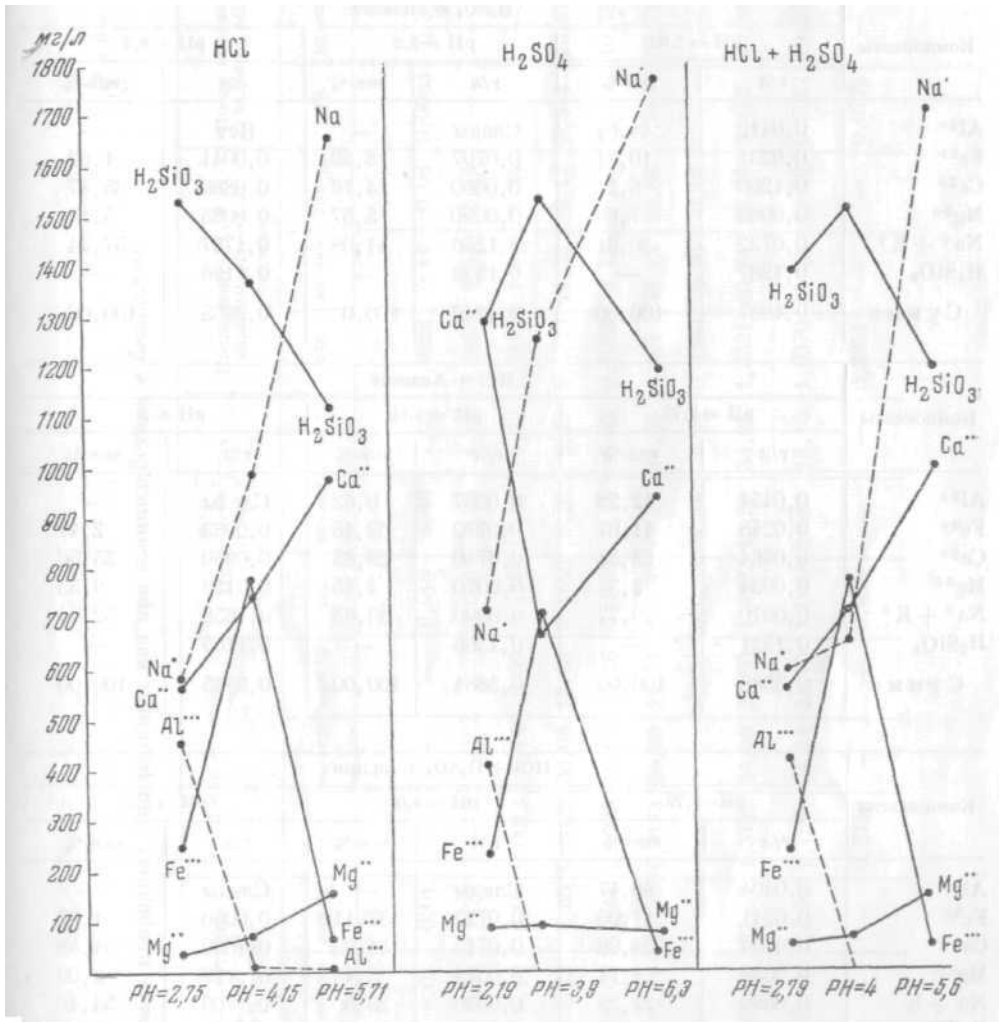


Рис. 3. Метаморфизм вод различных составов при взаимодействии их с вулканогенными породами

III. На третьем этапе осуществлялся контакт природных кислых термальных вод с базальтом и по мере изменения рН природных вод пробы растворов анализировались (табл. 5) (рис. 4).

Состав базальта: SiO_2 — 51,60; TiO_2 — 0,82; Al_2O_3 — 14,23; Fe_2O_3 — 4,20; FeO — 5,71; $\text{Fe}_{\text{мет}}$ — 0,16; MnO — 0,17; MgO — 9,38; CaO — 9,63; Na_2O — 2,71; K_2O — 0,94; H_2O — 0,03; H_2O^+ — 0,06; P_2O_5 — 0,13; S — 0,02. $\Sigma = 99,79$.

В результате контакта с базальтом природной кислой воды сложного состава (сульфатно-хлоридной с Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na и K), происходил сильный метаморфизм воды. Кремний, интенсивно переходивший в раствор на кислой стадии метаморфизма, начинал осаждаться из раствора когда значение рН его достигало четырех.

**Метаморфизм растворов различного состава
при взаимодействии их с андезитом**

Компоненты	H ₂ SO ₄ + Андезит					
	pH = 2,89		pH = 3,9		pH = 6,3	
	г/л	экв-%	г/л	экв-%	г/л	экв-%
Al ³⁺	0,0412	44,64	Следы	—	Нет	—
Fe ³⁺	0,0231	10,91	0,0707	28,59	0,0041	1,62
Ca ²⁺	0,1290	6,24	0,0660	24,76	0,0886	35,87
Mg ²⁺	0,0095	7,60	0,0090	5,57	0,0085	5,17
Na ⁺ + K ⁺	0,0722	30,61	0,1256	41,08	0,1787	57,34
H ₂ SiO ₃	0,1287	—	0,1536	—	0,1196	—
Сумма	0,4037	100,00	0,4249	100,0	0,3995	100,00

Компоненты	HCl + Андезит					
	pH = 2,75		pH = 4,14		pH = 5,71	
	г/л	экв-%	г/л	экв-%	г/л	экв-%
Al ³⁺	0,0454	42,29	0,0007	0,62	Следы	—
Fe ³⁺	0,0245	11,07	0,0772	32,45	0,0063	2,47
Ca ²⁺	0,0564	23,53	0,0740	28,85	0,0980	35,56
Mg ²⁺	0,0034	2,34	0,0070	4,45	0,0159	9,53
Na ⁺ + K ⁺	0,0570	20,77	0,0990	33,63	0,1658	52,44
H ₂ SiO ₃	0,1521	—	0,1365	—	0,1105	—
Сумма	0,3388	100,00	0,3884	100,00	0,3965	100,00

Компоненты	HCl + H ₂ SO ₄ + Андезит					
	pH = 2,79		pH = 4,0		pH = 5,6	
	г/л	экв-%	г/л	экв-%	г/л	экв-%
Al ³⁺	0,0404	38,47	Следы	—	Следы	—
Fe ³⁺	0,0241	11,06	0,0772	37,11	0,0050	1,87
Ca ²⁺	0,0564	24,08	0,0715	31,93	0,1000	34,58
Mg ²⁺	0,0059	4,11	0,0074	5,46	0,0159	9,09
Na + K	0,0599	22,28	0,0656	25,50	0,1809	54,46
H ₂ SiO ₃	0,1391	—	0,1521	—	0,1196	—
Сумма	0,3258	100,00	0,3738	100,00	0,4214	100,00

Алюминий и железо по мере изменения pH непрерывно осаждались, при этом железо в сравнении с алюминием задерживалось в растворе и определялось еще при pH = 6,55. Наоборот, кальций и магний продолжали непрерывно переходить в раствор, но отношение их все время менялось в сторону увеличения роли кальция. Вода непрерывно обогащалась натрием и обеднялась калием; частично терялся сульфат.

Таким образом, метаморфизм воды выражался в потере полностью алюминия, железа и калия, частично кремния и сульфата и обогащении кальцием, магнием и особенно натрием.

Моделирование химического состава кислых термальных вод дает нам возможность в некоторой степени разобраться в сложном составе природных кислых источников районов активного вулканизма и метаморфизме

Метаморфизм природных минеральных вод при взаимодействии с базальтом

Компоненты	Природная вода рН = 2,20			После контакта с базальтом рН = 2,86			После контакта с базальтом рН = 3,99			Природная вода рН = 2,37			После контакта с ба- зальтом рН = 4,25			После контакта с ба- зальтом рН = 6,55		
	г/л	мг-экв	экв.%	г/л	мг-экв	экв.%	г/л	мг-экв	экв.%	г/л	мг-экв	экв.%	г/л	мг-экв	экв.%	г/л	мг-экв	экв.%
Fe ³⁺	0,1000	5,37	3,53	0,0020	0,01	0,01	—	—	—	0,010	8,40	7,03	0,0022	0,12	0,08	0,0063	0,39	0,31
Fe ²⁺	0,0600	2,14	1,41	0,0800	2,86	1,78	—	—	—	0,056	2,00	1,67	0,268	9,59	6,75	—	—	—
Al ³⁺	0,0980	10,90	7,16	0,0728	8,10	5,04	0,0013	0,14	0,09	0,1369	17,11	14,32	0,0172	1,91	1,34	—	—	—
Ca ²⁺	0,0608	3,03	1,99	0,1547	7,72	4,80	0,6028	30,08	18,68	0,1640	8,20	6,87	0,2315	11,55	8,12	0,344	16,67	13,32
Mg ²⁺	0,0803	6,60	4,34	0,2434	20,01	12,44	0,1228	10,09	6,26	0,0788	6,48	5,43	0,1062	8,73	6,14	0,1305	10,73	8,58
Na ⁺	0,7915	34,42	22,62	0,7984	34,71	21,57	0,9173	39,88	24,77	0,3172	13,79	11,55	1,107	48,13	33,86	0,8674	37,71	30,14
K ⁺	0,0670	1,71	1,12	Следы	—	—	—	—	—	0,0463	1,18	0,99	0,0080	0,20	0,14	—	—	—
Cl ⁻	1,5724	44,34	29,14	1,5724	44,34	27,57	1,5720	44,28	27,50	1,4392	40,58	33,98	1,4321	40,34	28,38	1,432	40,34	32,24
SO ₄ ²⁻	2,0972	43,66	28,69	2,0701	43,10	26,79	1,7539	36,54	22,70	1,0418	21,69	18,16	1,0370	21,59	15,19	0,9267	19,29	15,41
H ₂ SiO ₃	0,3813	—	—	0,5421	—	—	0,3756	—	—	0,426	—	—	0,2651	—	—	0,0779	—	—

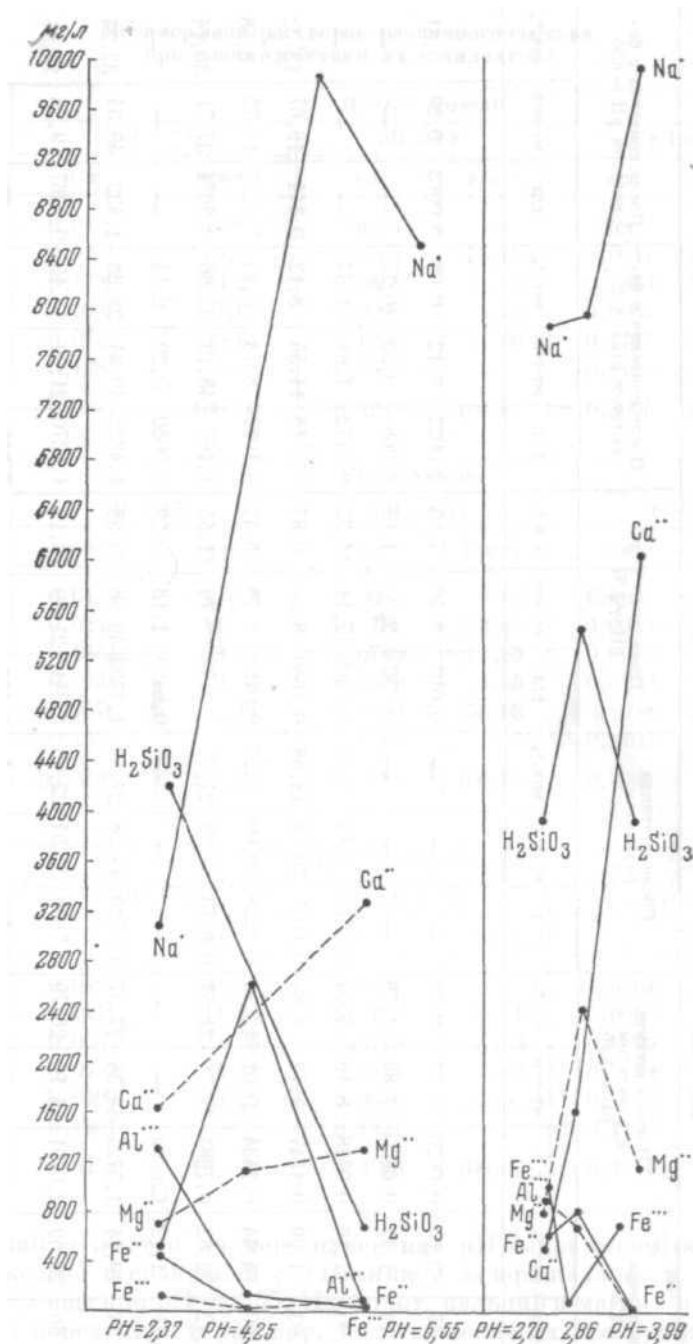


Рис. 4. Метаморфизм природных минеральных вод при взаимодействии их с вулканогенными породами

их в процессе взаимодействия с вулканогенными породами. Данными эксперимента объясняется обогащение природных вод в процессе метаморфизма натрием, а контактируемых пород калием. Четко вырисовывается поведение петрогенных элементов и границ их растворимости и осаднения (табл. 7). Эти данные имеют определенное значение для объяснения генезиса жильных минеральных отложений и метаморфизма пород.

Таблица 6

**Изменение соотношений основных компонентов
в природной воде при ее метаморфизме**

Соотношение компонентов	Базальт	Природная вода	Метаморфизованная вода		Природная вода	Метаморфизованная вода	
		pH = 2,20	pH = 2,86	pH = 3,99	pH = 2,37	pH = 4,25	pH = 6,55
Fe : Al	0,7	0,7	0,4	одно Fe	0,6	5	одно Fe
Ca : Mg	1	0,5	0,4	3	1,3	1,3	1,6
Na : K	3	20	один Na	один Na	11	48	один Na
Cl : SO ₄		1	1	1,2	1,9	1,8	2,1

Таблица 7

Стадии выщелачивания и осаждения

Стадия	pH	H ₂ SO ₄		HCl	
		выщелачивание	осаждение	выщелачивание	осаждение
Кислотного выщелачивания . .	1 до 3	Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K	Нет	Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K	Нет
Осаждения с выщелачиванием	3 » 4	Si, Fe, Na	Al, Ca, K	Fe, Ca, Mg, Na	Si, Al, K
То же	4 » 6	Si, Ca, Na	Fe, K	Ca, Mg, Na	Si, Fe

Для представления о поведении микроэлементов, и в частности рудных, при кислотном выщелачивании был произведен полуколичественный спектральный анализ сухого остатка растворов после взаимодействия их с базальтом и андезитом (табл. 8).

Таблица 8

**Результаты спектральных определений лавы и сернокислотных вытяжек из нее
(аналитик Ф. П. Сумина)**

Компоненты	Андезит	Сухой остаток из раствора от воздействия H ₂ SO ₄ на андезит			Базальты	Сухой остаток из раствора от воздействия H ₂ SO ₄ на базальт		
		pH = 3,15	pH = 4,30	pH = 5,30		pH = 3,30	pH = 4,30	pH = 5,30
Mn	0,01	0,0 n	0,1	0, n	0,0 n	0, n	0,1	0, n
Ga	0,00 n	—	—	—	0,00 n	—	—	—
Mo	—	0,00 n	—	—	—	—	—	0,00 n
V	0,01	0,000 n	—	—	0,0 n	—	—	—
Cu	0,000 n	0,00 n ⁺	0,00 n ⁺	0,00 n	0,00 n	0,00 n	0,01	0,00 n ⁺
Ti	0, n	0,00 n	0, n	0,01	0, n	0,00 n	0,00 n	0,00 n
Zn	—	—	—	—	—	0,0 n	0,0 n	0,0 n
Co	—	—	0,00 n	0,00 n	0,00 n	0,00 n	0,00 n	0,00 n
Ni	—	—	0,00 n	0,00 n	0,01	0,0 n	0,0 n	0,0 n
Zr	0,01	—	—	—	0,00 n ⁺	—	—	—
Cr	0,001	—	—	—	0,0 n	0,00 n	—	—
Sr	0,0 n	0,0 n	0,0 n	0,0 n	0,0 n	0,0 n	0,0 n	0,0 n
Ba	0,0 n	0,00 n	0,00 n	0,00 n	0,00 n ⁺	0,00 n	0,00 n	0,0 n
	—	—	—	—	—	0,0 n	0,0 n	—

Из приведенных данных мы видим, что галлий и цирконий совсем не переходили в раствор, очень слабо растворялись ванадий, хром и титан; переходили в раствор, не приводя к концентрации, барий и стронций. Процесс серноокислотного выщелачивания приводил к явной концентрации молибдена, цинка, меди, кобальта и никеля. Между прочим последние являются характерными для вод камчатских термальных источников. Для эффузивных пород легкое выщелачивание рудных элементов должно иметь особое значение, поскольку они в основном концентрируются в вулканическом стекле, которое вообще легче поддается выщелачиванию, чем минералы.

В коллоидных осадках из вод, в случае образования гидратов алюминия и гидратов железа, концентрировались марганец, ванадий, медь, хром, титан, барий и стронций.

Обычно геологи для объяснения генезиса рудных месторождений привлекали современный вулканизм только в той части, которая касалась наблюдений по выносу металлов из магмы. Не отрицая значения магматических эманаций в выносе из магмы металлов, мы не можем пройти мимо роли активного вулканизма в вовлечении внешней среды — горных пород, насыщенных водами (в нашем случае вулканогенных пород) — в геохимический процесс, в появлении высоко нагретых минерализованных растворов. В глубинных условиях в ареалах остывающих магматических масс эти процессы могут протекать еще в больших масштабах, чем мы наблюдаем на поверхности. В тех условиях возникают высокотермальные серноокислые и углекислые растворы с сероводородным ионом (сульфатные воды характерны, вероятно, для поверхностной зоны окисления), которые взаимодействуют с породами и, избирательно в зависимости от состава породы, аниона и рН раствора, переводят в раствор петрогенные и рудные компоненты пород. По мере продвижения растворов и продолжающегося взаимодействия с породами изменяется рН растворов, происходит метаморфизм вод и пород, сопровождающийся осаждением некоторых минеральных компонентов. Наличие сероводородного иона, столь характерного для вулканических эксгаляций, обуславливает осаждение из слабоконцентрированных растворов в районах современных сольфатар сульфидов железа и других рудных элементов. Таким образом, признавая за вулканическими эксгаляциями в формировании термальных источников роль носителя тепла, источника анионной и газовой части растворов и в какой-то степени петрогенных и рудных элементов (особенно ртути, сурьмы), мы данные опыта привлекаем к доказательству влияния на этот процесс окружающих горных пород, насыщенных вадозными водами.