

С. И. НАБОКО и В. Г. СИЛЬНИЧЕНКО

**К ВОПРОСУ О РОЛИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
В ПОСТВУЛКАНИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ**

Как показали наши наблюдения на активных вулканах, газы группы углерода в вулканических эксгаляциях после паров воды по содержанию стоят на первом месте. В высокотемпературных фумаролах обычно преобладает окись углерода, в низкотемпературных — углекислый газ.

Углекислый газ в условиях высокотемпературных фумарол в отличие от галоидных и сернистых газов почти не участвует в химических реакциях с металлами. Около выходов высокотемпературных газов мы, как правило, не обнаруживаем карбонатов.

В кислых хлоридных и сульфатных термальных водах, образующихся на поверхности земли на месте выхода фумарольных газов, в которых углекислый газ является преобладающим, гидрокарбонатный ион не определяется. Угольная кислота вытесняется более сильными кислотами, такими, как соляная и серная. Углекислый газ в этих условиях составляет основную часть газов термальных источников.

На некоторой глубине, включая приповерхностную зону, роль углекислоты в поствулканическом процессе сильно возрастает.

Об этом мы можем судить по составу термальных источников, вытекающих из глубины в районах действующих вулканов. На выходе таких источников происходит обильное образование травертинов, состоящих из кальцита, арагонита с примесью магнезита, окислов железа и опала.

В травертинах наблюдаются повышенные концентрации мышьяка, сурьмы и некоторых металлов — в частности, свинца, цинка, молибдена и других.

С увеличением давления растворимость углекислого газа увеличивается и соответственно должна возрасти концентрация ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} , как продуктов электролитической диссоциации H_2CO_3 . Как показал Д. С. Коржинский (1953), содержание и парциальное давление CO_2 в постмагматических растворах возрастает прямо пропорционально глубине и, что для нас очень важно, сравнительно мало зависит от температурного режима.

Под действием образовавшихся на глубине углекислых растворов горные породы становятся неустойчивыми и разрушаются. Как справедливо отметил А. Г. Бетехтин (1953), $(\text{CO}_3)^{2-}$ оказывается более сильным, чем анион $(\text{SiO}_4)^{2-}$, который вытесняется из силикатов. Кальций, магний, железо в форме бикарбонатов обогащают раствор. При продвижении растворов к поверхности в зоны меньшего внешнего давления углекислота улетучивается из растворов что влечет за собой разложение бикарбонатов и осаждение карбонатов кальция, магния и гидратов железа. Этими реакциями и обусловлено образование травертинов на месте выхода на поверхность углекислых термальных вод (Набоко, 1959). Этими же процессами, вероятно, объясняется образование на некоторой

глубине от поверхности зон, обогащенных карбонатами и окислами железа, обнаруживаемых при бурении в районах термальных источников в Новой Зеландии и в Йеллоустонском парке в Северной Америке.

В углекислых термальных водах наравне с двухвалентными металлами всегда присутствуют щелочные металлы и кремний. Некоторая часть их попала в термальные воды на первой кислотной стадии их разложения (Набоко, 1959). Возможно, что в растворе мы имели Na_2SiO_3 . При действии CO_2 это соединение разлагается с осаждением SiO_2 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Этой реакцией может быть обусловлено образование в травертинах совместно с карбонатами—опала. Наравне с этим, как будет видно из данных нашего эксперимента, щелочные металлы и кремний переходят в раствор непосредственно при действии углекислого газа в водной среде на породу. Нами был проведен опыт с целью определения роли углекислоты в разложении пород, минералообразовании и в формировании минерального состава вод термальных источников районов активного вулканизма. Поскольку углекислый газ, как правило, присутствует совместно с галоидными и сернистыми газами, особенно с сероводородом, роль его в поствулканическом процессе определяется не всегда однозначно. Мы, по возможности, пытались воспроизвести условия проявления сольфатар и гидросольфатар и поверхностных условиях ($T =$ около 100° , p —атмосферное) и в глубинных условиях ($T = 220^\circ$, $p=22-23$ атм), что соответствует, судя по параметрам, полученным при бурении, примерно глубине 200 м.

Опыт состоял из нескольких частей.

I. Взаимодействие: а) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ базальт; $T =$ около 100° ; $p = 1$ атм (поверхностные фумарольные условия); б) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} +$ базальт при тех же условиях; в) $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ базальт при тех же условиях.

В колбы объемом 1 л, закрытые пробками с обратным холодильником, помещался тонкораздробленный свежий андезит, заливалась дистиллированная вода, и через специальную трубку из аппарата Киппа подводился газ (H_2S , $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$, CO_2). Колба помещалась на водяную баню, температура раствора поддерживалась около 100° . Опыт продолжался десять дней. После окончания опыта растворы анализировались (табл.1).

Таблица 1

Состав растворов после пропускания H_2S и CO_2 через воду + базальт

Компоненты	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} +$ базальт ($T = 100^\circ$, $p=1$ атм)				$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} +$ базальт	
	г/л	мг-экв	г/л	мг-экв	г/л	мг-экв
Al^{3+}	Нет		Нет	1,113	Нет	
Fe^{3+}	»		0,0021	0,11	»	
Ca^{2+}	0,0200	0,998	0,0070	0,349	0,0260	1,290
Mg^{2+}	0,0220	1,808	0,0020	0,164	0,0160	2,140
Na^+	0,0320	1,391	0,0140	0,609	0,0250	1,087
K^+	Нет		Нет		Нет	
H_2S	1,0810		—		0,0560	
HCO_3^-	Нет		0,0878	1,439	0,0090	0,147
H_2SiO_3	0,0377		0,0270		0,0650	
pH	5,93		5,15		5,50	

Состав базальта: SiO_2 —51,60; TiO_2 —0,82; Al_2O_3 —14,23; Fe_2O_3 —4,20; FeO —5,71; MnO —0,16; $\text{Fe}_{\text{мет}}$ —0,17; MgO —9,38; CaO —9,63; Na_2O —2,71; K_2O —0,94; H_2O_+ —0,06; H_2O_- —0,03; P_2O_5 —0,13; S—0,02.

В случае пропускания через смесь вода + базальт сероводорода происходило обильное образование тонкодисперсного черного дисульфида железа, который оседал на дно колбы. Железо, идущее на образование сульфида, переходило в раствор из базальта. Раствор обогащался кальцием, магнием, натрием и кремнием.

В случае пропускания через смесь вода + базальт углекислого газа, выщелачивание происходило менее интенсивно, чем в случае пропускания сероводорода.

В случае совместного нахождения сероводорода и углекислого газа влияниЕ первого сказывалось на обильном образовании дисульфида железа, который шел в осадок и соответственно в растворе железо отсутствовало. При совместном присутствии H_2S и CO_2 наблюдалось обогащение раствора кремнием.

II. Для получения представления о метаморфизме растворов под действием углекислого газа в поверхностных условиях нами было осуществлено:

Взаимодействие CO_2 , солянокислого раствора сложного состава и базальта (T — около 100° , p — около 1 атм).

В колбе, помещенной на водяную баню, осуществлялся контакт солянокислого раствора (с $pH = 3$) с базальтом. При $pH = 4,99$ часть раствора была отобрана и проанализирована (табл. 2, анализ 1). Через оставшийся раствор на водяной бане пропускался углекислый газ в течение 10 дней. Часть раствора была снова отобрана и проанализирована (анализ 2). Оставшийся раствор при отключении CO_2 некоторое время выдерживался на бане и затем анализировался (табл. 2, анализ 3).

Таблица 2

Метаморфизм солянокислых растворов под воздействием CO_2
($T = 100^\circ$, $p = 1$ атм)

№ анализа	1		2		3	
	HCl + H ₂ O + базальт pH = 3		HCl + H ₂ O + базальт + +CO ₂		После выдерживания на бане без CO ₂	
	г/л	мг/эquiv	г/л	мг/эquiv	г/л	мг-эquiv
Al ³⁺	Нет		Нет		Нет	
Fe	0,0040	0,210	0,0100	0,530	0,0090	0,270
Ca ²⁺	0,0090	0,449	0,0180	0,898	0,0170	0,848
Mg ²⁺	0,0100	0,822	0,0040	0,329	0,0040	0,329
Na ⁺	0,0100	0,430	0,0080	0,350	0,0210	0,910
K ⁺						
HCO ₃ ⁻	Нет		0,0360	0,590	0,0070	0,115
Cl ⁻	0,0354	1,062	0,0354	1,062	0,0354	1,062
H ₂ SiO ₃ . . .	0,0320		0,0580		0,0650	
pH	4,99		4,65		6,0	

В солянокислом растворе с pH около 5 после пропускания через него углекислого газа образовалось очень незначительное количество гидрокарбонатного иона; кислотность раствора при этом несколько повысилась. При кипячении и удалении углекислого газа и разложении H_2CO_3 раствор стал менее кислым, при этом натрий и кремний продолжали переходить в раствор.

III. Для выяснения роли углекислоты при более высоких температурах и давлении опыт проводился в специальной стальной бомбе, имеющей

рабочий объем 500 см³. Внутри бомбы вставлялась пробирка емкостью в 300 мл из тугоплавкого стекла. В последнюю насыпалась измельченная до 0,25 мм порода (андезит) в количестве 30—40 г и добавлялась дистиллированная вода. Колба наполнялась углекислотой из баллона при атмосферном давлении. Бомба герметически закрывалась крышкой с винтами и нагревалась электрической спиралью. При повышении температуры соответственно повышалось и давление. Температура измерялась термомпарой и, благодаря реле, поддерживалась в течение 10 часов около 210—220°, соответственно давление держалось около 23—25 атм. Давление измерялось мембранным барометром.

После указанного срока выключалось нагревание, и бомба постепенно в течение 12—14 часов охлаждалась. При достижении комнатной температуры краны отвинчивались. При вскрытии бомбы оказалось, что в пробирке сохранилась только часть раствора. Другая же его часть оказалась на дне бомбы в результате конденсации пара. Оба раствора анализировались отдельно. Осадок в пробирке просматривался под микроскопом.

Для сравнения в таблице дополнительно приведен анализ раствора, образовавшегося при пропускании CO₂, вода + андезит при нормальном атмосферном давлении и температуре около 100° (табл. 3).

Таблица 3

Воздействие CO₂ + вода на андезит при $T = 100^\circ$, $p = 1$ атм и при $T = 210-220^\circ$, $p = 23-25$ атм

Компоненты	$T = 100^\circ$; $p = 1$ атм; 10 дн.		$T = 210-220^\circ$; $p = 23-25$ атм; 10 часов			
	Раствор		Раствор		Конденсат	
	г/л	мг-экв	г/л	мг-экв	г/л	мг-экв
Al . . .	Нет		0,0530	5,894	Нет	
Fe . . .	0,0030	0,161	0,0130	0,687	0,0199	1,068
Ca . . .	0,0060	0,299	0,0020	0,099	0,0590	2,944
Mg . . .	0,0050	0,411	0,0060	0,493	0,0140	1,150
Na . . .	0,0090	0,391	0,0970	4,220	0,8600	3,739
K . . .	Следы		Следы		Следы	
HCO ₃	0,0380	0,623	0,2230	3,655	0,3120	5,114
H ₂ SiO ₃	0,0170	—	0,9660	—	0,3210	—
pH	4,78		5,51		6,57	

Состав андезита: SiO₂—59,71; TiO₂—0,76; Al₂O₃—17,58; Fe₂O₃—3,64; FeO—3,07; MnO—0,14; MgO—2,70; CaO—6,90; Na₂O—3,75; K₂O—1,31; H₂O—0,60.

Обращает на себя внимание, что раствор, образовавшийся при воздействии углекислого газа на воду + андезит при $p = 23-25$ атм и $T = 210-220^\circ$ кислый и имеет значительную минерализацию. В нем мы видим особенно повышенные концентрации алюминия, натрия и кремния и несколько большие концентрации магния и железа в сравнении с раствором, образовавшимся при $T = 100^\circ$ и $p = 1$ атм.

В бомбе находились в равновесии жидкая фаза и фаза пара различных составов. Судя по анализу конденсата, в парообразной фазе были железо, кальций, магний, натрий и кремний. В каких соединениях они находились, мы затрудняемся сказать. Фаза пара по сравнению с раствором была значительно обогащена натрием и кальцием и обеднена алюминием (совсем не определен) и кремнием.

IV. Для определения направления метаморфизма солянокислых растворов сложного состава на глубине под воздействием СОг в бомбу вместо воды помещался раствор, образовавшийся в результате 15-дневного взаимодействия солянокислого раствора с андезитом (рН = 2). Состав образовавшегося раствора с рН = 2,95 приведен в табл. 4, анализ 1.

После проведения опыта воздействия СОг на раствор при $T=210-220^\circ$ $p = 23-25$ атм получен раствор, состав которого приведен в табл. 4, анализ 2.

Таблица 4
Метаморфизм солянокислого раствора под воздействием CO_2
при $T = 210-220^\circ$ и $p = 23-25$ атм

Компо- ненты	HCl + вода + андезит; $T = 100^\circ$; $p = 1$ атм		Раствор + андезит + CO_2 ; $T = 210-220^\circ$; $p = 23-25$ атм	
	г/л	мг/млн	г/л	мг-млн
Al ³⁺	0,0576	6,405	0,0060	0,667
Fe ³⁺	0,0310	1,665	0,0199	0,069
Ca ²⁺	0,0476	2,375	0,0490	2,445
Mg ²⁺	0,0030	0,247	0,0090	0,740
Na ⁺			0,2390	10,390
K ⁺	0,0393	1,709	0,0830	2,121
H ₂ SiO ₃	0,1299		0,8460	
HCO ₃ ⁻	Нет		0,0490	0,803
Cl ⁻	0,3540	10,012	0,3540	10,062
рН	2,95		6,30	

Как мы видим, хлоридный раствор сложного состава с Al, Fe, Ca, Mg, a, K, с рН около 3, аналогичный кислым фумарольным гидротермам, при пропускании через него углекислого газа при $T = 210-220^\circ$ и $p = 23-25$ атм сильно изменился до слабо кислого с преобладанием в нем щелочных металлов (особенно натрия) и кремния. Алюминий и частично железо потерялись из раствора. Кальций и магний, обильно переходящие в углекислый раствор при $T = 220^\circ$ и $p = 23-25$ атмосфер, при охлаждении его пошли в нерастворимый продукт реакции, который мы и определили в осадке в виде карбонатов.

Полученный нами раствор по составу сходен с натровохлоридными гидротермами, вытекающими из глубины у подножия вулканов (Паужетские, Долины гейзеров на Камчатке, Горячего пляжа на о-ве Кунашир). Данные опыта подтверждают наше предположение, что упомянутые натрово-хлоридные гидротермы, богатые кремнекислотой с газами CO_2 и H_2S , представляют собой продукт метаморфизма кислых фумарольных гидротерм сложного состава.

ЛИТЕРАТУРА

- Б е т е х т и н А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., Изд-во АН СССР, 1953.
- К о р ж и н с к и й Д. С. Очерк метасоматических процессов. В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Набоко С. П. Вулканические эксгальции и продукты их реакций. Труды Лаборатории вулканологии АН СССР., вып. 16, 1959.