

В. Г. СИЛЬНИЧЕНКО

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЛАВАМИ**

Вопросы формирования термальных вод районов активного вулканизма достаточно подробно описаны многими исследователями (Вернадский, 1936; Бетехтин, 1954; Пийп, 1937; Иванов, 1955; Набоко, 1959).

Это очень сложные, динамичные процессы, представляющие собой результат нескольких одновременно действующих закономерностей, различных по своему существу, усложняющихся наложением более поздних процессов на более ранние.

Для того, чтобы разобраться в сложном составе кислых термальных вод, выявить закономерности их изменения, уловить поведение главных элементов минеральной воды, была поставлена задача моделирования отдельных этапов комплексного процесса формирования термальных вод в условиях, наиболее близких к природным. Для моделирования метаморфизма вод при их взаимодействии с лавами были созданы условия эксперимента, близкие к условиям земной поверхности. Нами исследовались только пороодообразующие элементы.

Эксперименты, воспроизводящие условия дневной поверхности, подробно описаны С. И. Набоко и В. Г. Сильниченко (1960). Были произведены две серии опытов.

В первой серии изучалось взаимодействие водных растворов серной кислоты с постоянным, в каждом отдельном случае, значением $pH = 2; 3; 4; 5$ и 6 , с дацитом и базальтом, при $t=100^{\circ}C$ и $p=1$ атм. Постоянство pH поддерживалось в течение месяца систематическим контролем кислотности раствора; по мере надобности, чтобы восстановить необходимое значение pH , добавлялось то количество серной кислоты, которое расходовалось при взаимодействии с породой. В результате было получено и проанализировано пять образцов растворов для дацита и 5 образцов для базальта с соответствующими значениями $pH = 2; 3; 4; 5$ и 6 .

На рис. 1 представлен сводный график для пяти образцов растворов, контактировавших с дацитом.

Для контактов водных растворов серной кислоты (с $pH = 2-6$) с базальтом мы получаем те же графические выражения, что и для дацита, варьируют только концентрации отдельных элементов.

Во второй серии опытов изучался метаморфизм кислой воды в контакте с базальтом, дацитом и андезитом при $t=100^{\circ}C$ и $p=1$ атм.

Измельченная порода засыпалась в серную или соляную кислоты, или в их смесь при $pH = 2$; по мере изменения pH пробы растворов отбирались и анализировались. Один из таких опытов был проделан с природной

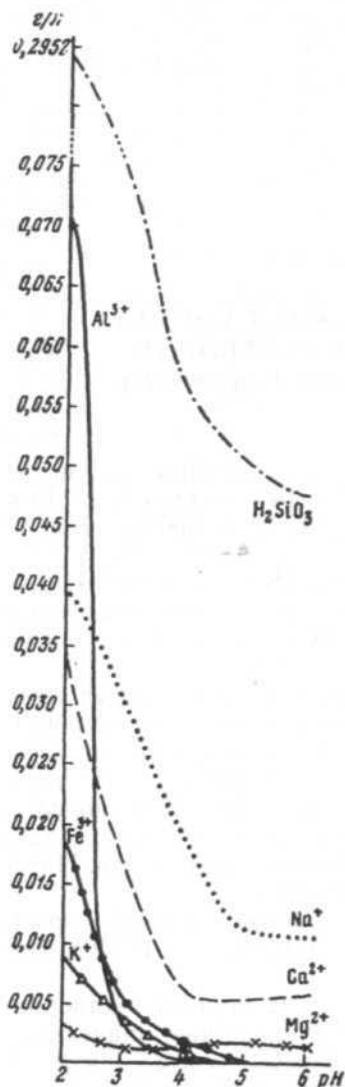


Рис. 1. Состав сернокислых растворов с различными значениями после воздействия на дацит.

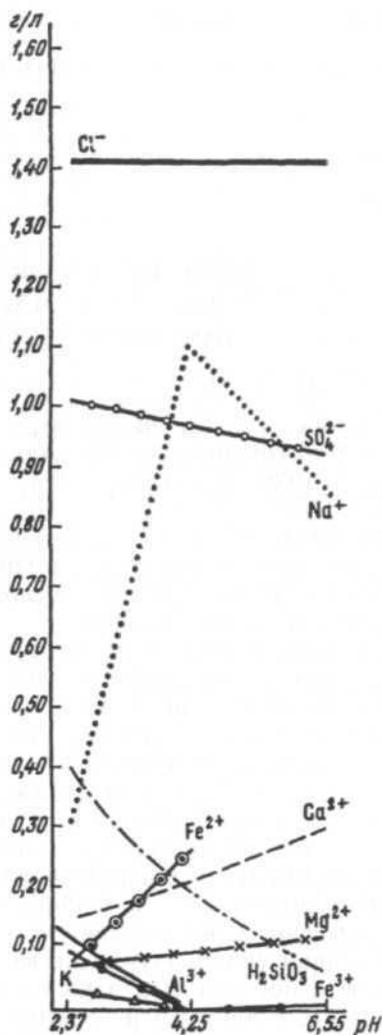


Рис. 2. Метаморфизм природной воды в результате взаимодействия ее с базальтом

водой (рис. 2). В воду из источника Кислый Ключ о-ва Кунашир с $pH = 2,37$ был насыпан измельченный базальт. В результате взаимодействия воды с базальтом pH раствора увеличился, и мы отобрали две пробы измененной воды при $pH = 4,25$ и $6,55$. Сводный график химического состава трех вод (природной и двух измененных) представлен на рис. 2.

В результате этих опытов мы пришли к выводу, что минерализация и состав вод, образующихся в результате взаимодействия сернокислых и солянокислых растворов со свежими лавами, зависит от pH растворов

и состава лавы. Например, минерализация воды, находящейся в контакте с базальтом, вдвое больше, чем с дацитом.

Однако характер кривых состава вод, полученных в результате контакта с различными породами, совершенно идентичен. Наибольшая минерализация, как и следовало ожидать, во всех случаях появляется при воздействии на лавы самых кислых растворов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕДЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Кремний

Наиболее интенсивно раствор обогащается кремнекислотой. Хотя ее содержание в изверженных породах доминирует над всеми элементами, но вместе с тем известно, что кремневая кислота в воде практически не растворима и как слабая имеет низкую степень диссоциации. Несмотря на это, в природных минерализованных водах вулканического происхождения содержание кремнекислоты достигает значительных количеств. Например, в сульфатно-хлоридной воде, взятой В. В. Ивановым (1957) из источника Белый Ключ на вулкане Эбеко, при рН меньше 1 содержание кремнекислоты составляет 0,64 г/л. Как в искусственно полученных, так и в природных водах ее содержание зависит от рН воды; например образец воды, взятой в Железистом источнике вулкана Эбеко с рН = 2,9, содержит кремнекислоты 0,51 г/л, а в нижнем течении этого же источника при рН = 3,25 ее содержание падает до 0,34 г/л.

Если кремневая кислота плохо растворима в воде, то в каком виде она удерживается в минеральных водах: в виде коллоида или в виде молекулярного соединения?

Для того, чтобы разрешить этот вопрос, размер частиц кремневой кислоты был определен фильтрацией через коллодиевый фильтр. Фильтрации подвергалась природная вода из источника Кислый Ключ с рН = 2,9, содержащая 0,33 г/л кремнекислоты. Кремневая кислота полностью прошла через коллодиевый фильтр, с размером пор не более 10^{-7} см, а это указывает на то, что она находится в воде в форме молекулярного соединения. Надо полагать, что при разрушении горных пород кислой водой, кремневая кислота легче переходит в раствор в момент ее выделения. В лаборатории имеются образцы кислой воды, которые сохраняются много лет, при этом кремневая кислота находится в растворе без изменения.

Алюминий

В наиболее кислых растворах алюминий занимает второе место по обогащению этих растворов.

Количество алюминия почти вдвое больше, чем окисного железа, несмотря на их химическое сродство. Это объясняется большим содержанием в лавах Камчатки алюминия, чем железа: лавы основного, среднего и кислого составов содержат алюминия от 14 до 20%, а окисного железа от 1,5 до 5%.

На рис. 1 и 2 видно, как количество алюминия в растворах очень резко падает с увеличением рН; в растворах, близких к нейтральным, он совершенно отсутствует.

В природе также Al^{3+} встречается только в кислых водах, наибольшее его количество найдено в вышеуказанной воде из источника Белый Ключ вулкана Эбеко, а именно—1,78 г/л.

Трехвалентное железо

Окисное железо сохраняется в растворах минеральных вод при более высоких значениях рН, чем те, которые принято считать границей выпадения его гидрата окиси (рН = 2,3). В небольших количествах оно лучше сохраняется в хлоридных растворах, чем в сульфатных. Трехвалентное железо в сульфатных и хлоридных растворах при рН больше 3 находится не в виде коллоида, а в виде комплексного соединения. Это подтверждается тем, что оно полностью проходит через коллоидный фильтр и, следовательно, имеет размер частиц меньше 10^{-7} см, а также тем, что ион Fe^{3+} роданидом в этих растворах не обнаруживается. Реакция с роданидом удается только после разрушения железного комплекса соляной кислотой.

Состав такого комплексного соединения железа с сульфатом и хлоридом нами специально не изучался, однако, на основании литературных данных, можно допустить существование анионов $[(\text{Fe}(\text{SO}_4)_3)_3]^{3-}$ и $[\text{FeCl}_6]^{3-}$; вполне возможно, что какую-то часть SO_4^{2-} и Cl^- может заменить ион OH^- и даже вода, давая анион $[\text{FeCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^n$ или $[\text{FeCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^n$, где $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Двухвалентное железо

Закисное железо исчезает из раствора ввиду того, что оно окисляется в трехвалентное, поэтому его кривая резко обрывается.

В природных кислых водах глубинного происхождения закисное железо содержится в значительных количествах. Например, в хлоридно-сульфатной воде Верхне-Юрьевского источника вулкана Эбеко (Иванов, 1957) при рН меньше единицы $\text{Fe}^{2+} = 0,77$ г/л. Но, когда вода попадает на поверхность земли, закисное железо постепенно окисляется до трехвалентного. Это явление очень хорошо прослежено К. К. Зеленовым (1958) на р. Юрьевой от ее истока до устья.

Интересно отметить, что при растворении в воде химически чистой соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ очень быстро появляется золотисто-желтый осадок в виде мелкого порошка, плохо растворимого в воде, но хорошо растворимого в кислотах. Под слоем раствора сульфата закисного железа этот осадок сохраняется в течение нескольких суток без изменения. Однако из-за того, что при сушке он очень быстро бурет, точный химический анализ его произвести не удалось. Можно было определить лишь отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$, беря мокрый, хорошо отмытый водой осадок.

Химический анализ показал, что $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 2$. Двухвалентное железо в этом осадке отсутствует. Вероятнее всего, этот осадок является основным сульфатом окисного железа, а именно FeOHSO_4 типа фиброферрита $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?).

Растворенный в воде природный мелантерит, имеющий незначительный избыток серной кислоты (при содержании в растворе Fe^{2+} около 5 г/л, характеризуется рН = 2Д, а для химически чистого препарата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при той же концентрации Fe^{2+} и рН = 3,55) получаем аналогичную картину. Через несколько часов в этом растворе появляется точно такой же желтый осадок, который сохраняется под раствором несколько суток без изменения; двухвалентное железо этот осадок не содержит и выпадает только в отсутствие щелочных металлов.

Вполне возможно, что, если бы этот раствор содержал щелочные металлы, мог бы образоваться ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, как это исследовано Н. И. Хитаровым и Е. П. Муликовской (1940) в лабораторных условиях и С. И. Набоко (1956) в природных.

На фиг. 2 и 4 видно, как кривая двухвалентного железа резко обрывается и количество Na^+ также несколько падает. Можно сделать вывод, что здесь по мере окисления железа происходит процесс образования ярозита.

Калий и натрий

Кривые содержания калия и натрия в зависимости от рН воды, изображенные на рис. 1, мало отличаются от кривых других компонентов, входящих в состав воды. На рис. 2 видно непрерывное интенсивное обогащение воды натрием по мере возрастания рН; при дальнейшем увеличении рН, когда его значение превышает 4, происходит некоторое снижение кривой, вероятно, как было уже сказано, за счет образования ярозита из двухвалентного железа после его окисления.

Но, если концентрации ионов, которые на рис. 1 и 2 выражены в г/л, пересчитать на экв. %, то для калия и натрия получатся иные кривые, изображенные на рис. 3 и 4.

На этих рисунках видно, что в слабокислой среде натрий доминирует над всеми другими элементами, в том числе и над калием.

Многие исследователи изучали поведение натрия и калия в различных геологических образованиях.

К. К. Гедройц (1932) проводил специальные опыты по ионообменной и поглотительной способности почвой калия и пришел к выводу, что ионы калия поглощаются почвой, а ионы натрия стремятся перейти в раствор.

После работ К. К. Гедройца, которые стали классическими, много исследователей занималось изучением миграции щелочных элементов в почве и в различных минералах. Орвил изучил ионообменную реакцию между синтетическими калиевыми и натриевым полевыми шпатами и растворами хлоридов щелочей при высоких температурах (300—600° С) нашел, что отношение Na/K увеличивается при понижении температуры (Orvill, 1959).

Грим (1956) приводит в пример образование гидрослюд в качестве возникновения новой фазы в почвах, десятками лет удобрявшихся калийными солями. В природе легко можно проследить на примерах различных геологических образований тенденцию к накоплению калия в осадочных породах и способность натрия удерживаться в растворах (табл. 1).

Таблица 1

Атомное отношение Na/K в различных геологических образованиях

Магматические породы (средне-го состава)	1,85
Реки и озера	4,16
Морская вода	50

В табл. 1 виден постепенный рост отношения Na/K от магматических пород до морской воды. Точно так же в районе активного вулканизма в длительном гидротермальном процессе калий теряется из раствора. Феннер (1934) показал, что в Верхне-Гейзерном бассейне Йеллоустонского парка, судя по составу вод и измененных горных пород, происходит не избирательное выщелачивание натрия из пород углекислыми водами, а замещение его калием. С. И. Набоко (1959) в своей монографии также пишет о том, что калий уходит из вод на минералообразование, поэтому воды им обедняются, а натрием, наоборот, обогащаются.

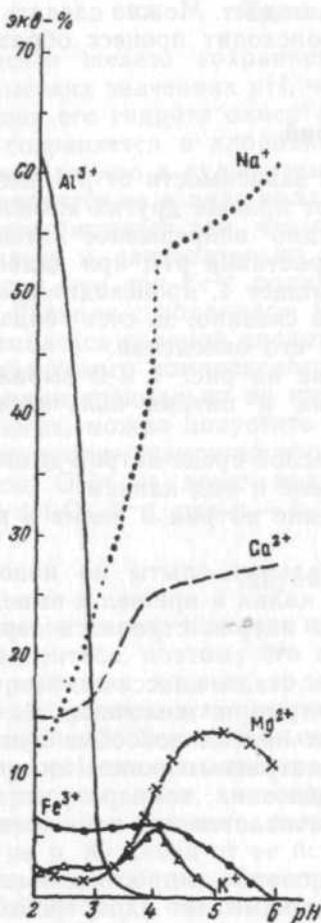


Рис. 3. Состав сернокислых растворов с различными рН после воздействия растворов на дацит в течение месяца

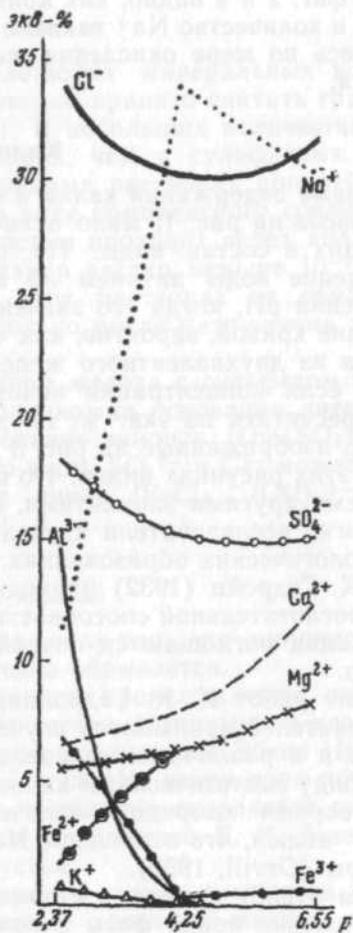


Рис. 4. Метаморфизм природной воды в результате взаимодействия ее с базальтом

В наших опытах отношение Na/K по мере метаморфизма воды непрерывно менялось в сторону увеличения в воде натрия. Однако почти во всех растворах после взаимодействия их с лавами щелочных металлов было недостаточно для того, чтобы точно изучить отношение Na/K ; поэтому для выяснения поведения щелочей в водах в контакте их с лавами на щелочную породу (уртит) действовали разбавленной соляной кислотой с $pH=3$, после десятидневного нагревания на паровой бане раствор над породой приобрел $pH=7,98$; этот раствор был проанализирован (табл. 2).

Отношение Na/K в растворе равно 16, а в породе — 3.

Таким образом, после взаимодействия кислого раствора со щелочной породой образовался щелочной раствор с иным отношением натрия и калия, чем в контактируемой породе. Но на основании этого опыта еще нельзя решить: было ли это избирательное выщелачивание натрия или же оба щелочных металла — и калий, и натрий — в начальной стадии перешли в раствор, а в дальнейшем, в силу каких-то

причин, одновременно с изменением кислотности калий был захвачен контактируемой породой.

Для выяснения этого вопроса был поставлен следующий специальный опыт. Осуществлялся контакт солянокислого раствора, имеющего $pH = 3$, с базальтом, причем предварительно в раствор на один литр добавлялись два грамма хлористого натрия и один грамм хлористого калия. Точно так же осуществлялся контакт сернокислого раствора, имеющего $pH = 3$, с базальтом при предварительном добавлении на один литр раствора двух граммов сернокислого натрия и одного грамма сернокислого калия, т. е. отношение Na/K было взято такое же, как и в базальтах.

После десятидневного нагревания при $100^\circ C$ и атмосферном давлении растворы были отобраны и проанализированы. Результаты опыта представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, при непрерывном выщелачивании натрия из породы и обогащении им раствора происходит потеря калия из раствора и, соответственно, обогащение породы калием. Очевидно, в этих условиях минералообразования у калия большая активность, чем у натрия.

Таблица 2

Состав солянокислого раствора после десятидневного воздействия на уртит

Компоненты	г/л	Компоненты	г/л
Al^{3+}	Нет	Na	0,067
Fe^{3+}	0,018	K	0,004
Mg^{2+}	0,004	H_2SiO_3	Следы
Ca^{2+}	0,018	pH	7,98

Таблица 3

Состав соляно- и сернокислого раствора после контакта с базальтом, г/л

Компоненты	Солянокислый раствор		Сернокислый раствор	
	определено	было предварительно добавлено	определено	было предварительно добавлено
Al^{3+}	—	—	—	—
Fe^{3+}	0,0003	—	0,0006	—
Ca^{2+}	0,045	—	0,047	—
Mg^{2+}	0,019	—	0,020	—
Na^+	0,857	0,787 в виде NaCl	0,744	0,648 в виде Na_2SO_4
K^+	0,407	0,524 в виде KCl	0,344	0,449 в виде K_2SO_4
H_2SiO_3	0,073	—	0,093	—
pH	6,2	—	6,45	—

Для выяснения минералообразования необходимо проделать дополнительные опыты, изучив минералогический состав осадков в наших опытах после длительного воздействия на породу ионов калия.

Кальций и магний

Значительно труднее уловить отношение Ca/Mg в сернокислой среде. Различными исследователями проделано много работ, посвященных растворимости гипса в зависимости от фона, т. е. различных солей, кислот и оснований, находящихся в растворе.

Почти во всех случаях при небольших концентрациях иона сульфата растворимость гипса резко падает, а затем плавно возрастает, достигая максимальной точки, после которой при увеличении в растворе посторонних ионов растворимость гипса падает до нуля. Присутствие серной кислоты резко, без минимальной точки, увеличивает растворимость гипса и других сульфатов породообразующих элементов; растворимость достигает максимальной точки при содержании H_2SO_4 около 100 г/л. При повышении температуры максимальная точка резко сдвигается в сторону больших концентраций серной кислоты.

Насыщенный раствор гипса при 100° С содержит 1,7 г/л, и кислотность его близка к единице.

Таким образом, растворы гипса с серной кислотой обязательно будут иметь еще более низкий рН, а растворы с меньшей кислотностью можно получить только сильным разбавлением их или в присутствии щелочных металлов.

В наших опытах содержание кальция и магния прямо пропорционально кислотности раствора. Причем магния всегда меньше, чем кальция, хотя растворимость сульфата магния в десятки раз больше, чем сульфата кальция.

На рис. 3 и 4 видно, как кривые кальция и магния поднимаются вверх с уменьшением кислотности. Но кривая магния с увеличением рН отстает от кривой кальция. Наибольшее отношение Ca/Mg в сернокислых растворах образуется при рН = 3, особенно в случае контакта вод с дацитом.

Таблица 4

Отношение Ca/Mg в лаве и в сернокислом растворе, контактирующем с лавой при различном рН

Лавы, контактирующая с раствором	рН					Лавы
	2	3	4	5	6	
Базальт	1,2	3,6	3,2	3,0	3,6	1,2
Дацит	11,0	16,0	4,0	3,0	4,0	3,0

Как видно из табл. 4, отношение Ca/Mg в растворе, находящемся в контакте с базальтом, меняется незначительно и колеблется около 3, в растворе, контактирующем с дацитом, резкий скачок максимальной точки находится при рН = 3.

В природных условиях в большинстве случаев воды обогащаются кальцием в несколько раз больше, чем магнием, а в итоге — в морской воде кальций почти выбывает из раствора.

Рассматривать поведение отдельных элементов в растворе — довольно сложная задача, но эксперименты моделирования формирования химического состава кислых термальных вод дают нам возможность сделать некоторые эмпирические выводы.

Рис. 3 и 4 наглядно показывают, как меняется состав воды в зависимости от изменения рН в контакте с лавами. Интересно отметить, что совершенно не важен способ образования воды с данными рН; метаморфизировалась ли она из более кислой воды или образовалась при действии раствора с постоянным рН; состав ее строго зависит от кислотности, при одинаковых рН получаются однотипные воды, варьирует только степень минерализации. При большой кислотности как искусственно полученная, так и природная воды

имеют всегда сложный состав, обусловленный присутствием железа, алюминия, кальция, магния, хлорида и сульфата. В условиях, близких к нейтральным, эта вода превращается в натровокальциевую хлоридную воду. Железо, алюминий и калий почти совсем уходят из нейтральных растворов. Общая минерализация резко уменьшается. Абсолютное количество хлора в растворе остается прежним, а сульфата — снижается.

На рис. 3 и 4 видно, как кривая натрия резко поднимается вверх. Кривые кальция и магния более пологи, и, как уже было указано, кривая магния несколько отстает от кривой кальция.

Характер кривых железа, алюминия и калия остается таким же, как и на рис. 1 и 2.

ВЫВОДЫ

1. Минерализация и химический состав вод, образующихся в результате взаимодействия сернокислых и солянокислых растворов с лавами, зависит от рН растворов, а также от состава лав. Наибольшая общая минерализация получается при действии на лавы самых кислых растворов.

2. При одинаковых рН получаются однотипные воды, независимо от лавы и от предшествующей или начальной кислотности; варьирует только степень общей минерализации.

3. Поведение главных элементов минеральной воды на основании моделирования генезиса термальных вод представляется следующим образом.

Кремний, по-видимому, переходит в раствор в форме молекулярного соединения; именно этим объясняется его высокое содержание в минерализованных водах и устойчивость такого вида растворов. Количество алюминия с увеличением рН резко падает, вследствие гидролиза, и в растворах, близких к нейтральным, практически отсутствует.

Наблюдающееся содержание окисного железа в сульфатных и хлоридных растворах с рН больше 3 можно объяснить возможностью его существования в виде комплексных форм.

Существенно различается поведение Na и K в процессе кислотного выщелачивания. Калий постепенно выбывает из термальных вод, что, весьма вероятно, связано с его большей активностью в минералообразовании (тип гидрослюд). Натрий, наоборот, на всем пути формирования воды выщелачивается из пород.

Эмпирические данные явно фиксируют в растворах сдвиг в сторону увеличения отношения кальция к магнию.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтина А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Вернадский В. И. История природных вод, ч. I, вып. 3. Л., Химтеоретиздат, 1936.
- Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. М., Сельхозгиз, 1932.
- Грим Р. Е. Минералогия глин. М., ИЛ, 1956.
- Зеленое К. К. О выносе растворенного железа в Охотское море гидротермами вулкана Эбеко (о-в Парамушир). Докл. АН СССР, 1958, т. 120, № 5.
- Иванов В. В. О происхождении Камчатских термальных вод. Вопросы изучения курортных ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955.
- Иванов В. В. Современная гидротермальная деятельность вулкана Эбеко на острове Кунашир. Геохимия, № 1, 1957.

- Набоко С. И. Осаждение ярозита из кислой сульфатной воды Нижне-Менделеевского термального источника. Труды Минерал. музея, вып. 10, 1956.
- Набоко С.И., Сильниченко В. Г. Труды Лаб. вулканол., вып. 18, 1960.
- Пийп Б.И. Термальные ключи Камчатки. М., Изд-во АН СССР, 1937.
- Хитаров Н. И. и Муликовская Е. П. Некоторые данные о генезисе ярозитов. Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 10, № 2, 1940.
- Fenner С.М. Hydrothermal metamorphism on geyser basins of Yellowstone National Park as shown by drilling. Trans. Am. Geophys. Union, 15, 1934.
- Orvill. Ion-exchange reaction between synthetic alkali feldspars and alkali chloride solutions. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 70, N 12, 1959.