

АДСОРБЦИЯ И СООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ГЕЙЗЕРИТАХ**Карпов Г.А. (ИВиС РАН), Лабутова Е.А., Лапицкий С.А., Алехин Ю.В. (геол. ф-т МГУ)***alekhin@geol.msu.ru*; факс: (495) 939-48-08, тел: (495) 939-49-43

Каковы бы ни были источники тепла и природа высокоэнтальпийной газо-водяной смеси, гейзериты обычно отлагаются уже из перегретых хлоридно-натриевых щелочных терм - наиболее высокотемпературных кипящих источников с очень высоким содержанием кремнекислоты, часто пересыщенных ею еще до разгрузки. Генетически воды гейзеритов Камчатки, - полигенны: отчасти они метеорные, а газо-водяная фаза может быть связана не только с вулканогенным комплексом вмещающих пород и глубинным источником, но и с морскими, по-видимому, третичными отложениями. Эта специфическая порода образуется вокруг воронки гейзеров при весьма быстром охлаждении из источников, температура воды которых достигает кипения. Для гидротермальных растворов подобных систем, периодически накапливающих свой энтальпийный запас в камерах горячих источников, не характерны высокие минерализации из-за смешения газо-паровой фазы с пресными метеорными водами, и они фактически являются растворами, часто коллоидными, насыщенными при остывании обычно только по SiO_2 .

Мицеллы кремнезема заряжены отрицательно в большинстве природных обстановок, в которых они образуются, в том числе и в термальных водах. Подобно тому, как это происходит в континентальных водах, из-за того, что мицеллы SiO_2 заряжены отрицательно в щелочных условиях и вплоть до $\text{pH}=2-2.5$, а поверхности (гидр)оксидов Fe и Al положительно, возможна самокоагуляция этих соединений на коллоидных частицах кремнезема и в гидротермальных растворах. Только малая часть их, вероятно, сразу выпадает в осадок, другая часть остается в растворе, имея размер, не превышающий максимально возможный для устойчивых коллоидных частиц, и достаточно долго может не коагулировать, проявляя важное свойство гидротермальных растворов SiO_2 – способность к закалке.

Существует несколько известных версий и альтернативные механизмы гейзерной деятельности при изменении балансов поступления тепла и массы. Нам они интересны именно с позиции источников формирования состава. Так, газ, поступающий вместе с высокоэнтальпийным водяным паром в камеру, растворяется в жидкости ее заполняющей, перманентно в период между извержениями и поэтому является важным фактором формирования состава этих термальных вод в отношении легко летучих компонентов и комплексов, переносимых в газо-паровой фазе. Параллельно с нагревом паром, например, целиком вадозных вод, быстро достигается насыщенность раствора газами до такого состояния, при котором они уже не могут быть растворены целиком, без изменения состава, и газовые пузыри, на фоне продолжения подъема температуры, возвратно экстрагируют часть ранее растворенных газов и газов вадозных вод, коалесцируют и расширяются при всплывании, становясь довольно крупными при подъеме наверх. В тот момент, когда размер пузыря превосходит диаметр канала камеры, он создает газовый поршень, который и выталкивает воду из камеры, что провоцирует первый момент механической неустойчивости системы, когда менее плотная фаза внизу теряет возможность свободно барботироваться. Газ, приближаясь к поверхности, не только расширяется, создавая своего рода снарядный режим (газлифт), но и быстро сепарирует от водной фазы, при выбросе водно-газовой смеси, когда вся камера опустошается. Цикл повторяется снова. В этом сценарии событий самый интересный вопрос - велика ли доля плотной фазы глубинной термальной воды, поднятой на поверхность вместе с газопаровой фазой, или химизм и состав микрокомпонентов определяется доминирующей долей метеорных поверхностных вод с непродолжительными и затрудненными процессами растворения стенок камеры при ее заполнении и разогреве? И возможно ли прояснить этот вопрос, сравнивая составы гейзеритов и вод их образующих, в частности, по микроэлементам?

Очевидно, что при быстром излиянии раствора на поверхность, из-за резкого падения температуры, лишь часть коллоидных частиц раствора остается взвешенными, другая быстро осаждается, в результате чего и происходит спонтанное отложение именно гейзеритов, а не туфов.

Если выпадение (и нарастание) этой части осадка происходит быстро, то состав гейзерита существенно опаловый, (доля халцедона в кремнеземе невелика) с химическими примесями, адсорбционно захваченными коллоидными частицами, и механическими примесями, захваченными пересыщенным гель-кремнеземом на этапе его старения после выхода на поверхность.

Специфика образования гейзеритов при процессах быстрого охлаждения термальных вод сопровождается захватом в матрицу опалов всего комплекса растворенных компонентов и попутно образующихся при закалке коллоидов (гидр)оксидов макроэлементов - гидролизатов. Если допустить, что опал гейзеритов являются типичной депонирующей средой для термальной воды и консервирует ее состав, то при его образовании роль специфической хемосорбции и адсорбционного разделения компонентов в системе раствор – газо-паровая фаза – опаловидный кремнезем должна быть проявлена в минимальной степени. В этой версии различные по свойствам элементы практически не успевают перераспределиться между водой термальных источников и опалов, что открывает простой путь для палеореконокструкций.

Известно, что низкая величина рН ТНЗ для SiO_2 (2.2-2.5 при 20-100°C) не только определяет катионообменные свойства поверхности, но в кислых растворах, до значений рН 4-4.5 и даже выше, адсорбция протонов препятствует хемосорбции других катионных форм. При обычных для вод гейзеритов рН = 7.5-9 дифференциация микроэлементов при адсорбции и соосаждении с кремнеземом представлялась нам процессом также маловероятным, но, безусловно, требующим изучения. Эта версия могла быть подтверждена лишь близкими к 1 коэффициентами распределения (K_d) для различных элементов, контрастных по химическим свойствам, распространенности и главным ионным формам.

Для подтверждения выдвинутой нами версии методом РФА-СИ в 40 пробах гейзеритов были определены содержания 20 микроэлементов и получены K_d при нормировке состава на количество воды в этом опаловидном кремнеземе. Принципиальная важность такой процедуры очевидна, т.к. для разных образцов в момент их образования удельная поверхность, доступная для адсорбции могла быть разной. Как известно, вода в структурах водонасыщенного кремнезема (в том числе вода опалов) первоначально является в основном гидроксильной водой силанольных и протонированных силанольных групп, так что ее содержание должно коррелировать с доступной для адсорбции поверхностью. Содержание микроэлементов в породе было нормировано на количество этой воды, поскольку именно ее наличие определяет доступное для адсорбции микроэлементов количество центров, то есть удельную поверхность образца гейзерита на момент образования опала.

Проведенные вычисления не подтвердили версию прямого наследования состава термальных вод. Величины K_d как отношения (m_{Me} в воде опалов) / (m_{Me} в термальных водах) имеют обычные для адсорбционных рядов величины, закономерно увеличиваясь от $n \cdot 10^1$ для некоторых однозарядных и щелочных и $n \cdot 10^4$ для многих щелочноземельных элементов, через $n \cdot 10^5$ для большинства d-металлов до $n \cdot 10^6$ - $n \cdot 10^7$ для многих микроэлементов - гидролизатов. Таким образом, предположение о том, что гейзериты являются простой депонирующей средой, наследуют состав термальных вод, было опровергнуто проведенным исследованием.

Получен следующий ряд коэффициентов распределения микроэлементов:

Элемент	Ag	<	Cd	<	Mn	<	Mo	<	Sr	<	Ni	<	Cu	<	Zn	<	Rb	=	Y	<
K_d	$1,15 \cdot 10^1$		$3,9 \cdot 10^3$		$1,1 \cdot 10^4$		$1,2 \cdot 10^4$		$2,1 \cdot 10^4$		$2,8 \cdot 10^4$		$4,3 \cdot 10^4$		$7,0 \cdot 10^4$		$0,85 \cdot 10^5$		$0,85 \cdot 10^5$	
Элемент	<	Sn	<	Nb	<	Pb	<	Ge	<	Cr	<	V	<	Ti	<	Fe	<	Zr	<	Ga
K_d		$0,9 \cdot 10^5$		$4,6 \cdot 10^5$		$5,6 \cdot 10^5$		$0,8 \cdot 10^6$		$0,98 \cdot 10^6$		$1,1 \cdot 10^6$		$1,3 \cdot 10^6$		$3,1 \cdot 10^6$		$1,1 \cdot 10^7$		$5,0 \cdot 10^7$

Селективная хемосорбция и соосаждение являются главными причинами отличий микроэлементного состава гейзеритов от состава термальных вод. Определенную роль в концентрировании ряда компонентов, в том числе соосаждающихся гидролитически, механически и с участием термофильных водорослей, могут иметь особенности динамики разгрузки и накопления, отражающиеся в морфологии: быстрое охлаждение при испарении, стекание вод с гейзеритовой постройки, медленное образование из гелей в понижениях рельефа с контаминацией глинистым и пепловым материалом. Отличия микроэлементного состава гейзеритов и палеогейзеритов отдельных районов Камчатки (Паужетская и Узон-Гейзерная гидротермальные системы, источники Академии Наук, Карымшинские и Дачные ист.) от состава термальных вод подтверждают специфику образования данных пород в отношении источника, среды транспорта и процессов изменения вмещающих пород. Полученные результаты дают нам возможность говорить о малой пригодности гейзеритов для палеореконокструкции состава термальных вод и

об обязательности учета коэффициентов распределения между водой гейзеритов и водой термальных источников. Это затрудняет палеорекострукции состава гидротермальных систем, но большие коэффициенты накопления позволяет контрастно выявить различия в составе и генезисе термальных вод.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №05-05-64792, 05-05-64789 и 05-05-64791)

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-19.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,

ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна