



УДК 546.185:549.755.244

А. В. Сергеева¹, С. Н. Рычагов¹, М. С. Чернов²

¹ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
г. Петропавловск-Камчатский
e-mail: valraf2009@yandex.ru*

² *Геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва*

Фосфаты гидротермальных глин Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка): характеристика и путь образования

На определенном горизонте разреза толщи гидротермальных глин Восточно-Паужетского термального поля (Паужетская гидротермальная система, Южная Камчатка) образованы светлые серо-зелёные сферические частицы и их агрегаты размером от десятков микрон до 5–7 мм. Методами рентгеновской дифрактометрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии и растровой электронной микроскопии изучен химический и фазовый составы сферических частиц, получены данные об их микроструктуре. Показано, что в составе материала преобладают Al, Si, P; содержатся Mg, Fe, S, Ca, Sc, Ti, Cu, другие элементы. Определены фосфаты алюминия и алюминия-железа, каолинит; присутствуют пирит и минералы кремнезёма. Полученные данные свидетельствуют об относительно высокой концентрации фосфат-ионов во время формирования сферических частиц.

Введение

Авторский коллектив продолжает детальное исследование толщи гидротермальных глин, образующихся в зоне разгрузки парогидротерм на геотермальных полях и обладающих свойствами геохимического барьера многих металлов, а также других химических элементов и их соединений [5, 6]. Изучение разреза гидротермальных глин Восточно-Паужетского термального поля с помощью проходки шурфа и послонного опробования до глубины 2,6 м показало наличие в нижнем слое глин большого количества светлых серо-зелёных округлых сферических частиц (глобул). В связи с этим целью работы было изучение элементного и фазового составов, микроструктуры глобул, для дальнейших выводов об условиях их образования.

Общая характеристика Восточно-Паужетского термального поля, гидротермальных глин и глобул

Термальное поле расположено на склоне Камбального вулканического хребта и относится к восточному флангу Паужетского геотермального месторождения. Поле локализовано на площади примерно 300 × 500 м в среднем течении рч. Лучший. Центральный участок размером 100 × 150 м выделяется наличием паро-газовых струй, водных и грязе-водных котлов, температуры грунтов достигают 105 °С. Поле отличается от других термальных полей Паужетского месторождения отсутствием рядом расположенных эксплуатационных скважин и имеет естественный температурный и геохимический режимы. Это обстоятельство привлекает

повышенное внимание к изучению на данном поле условий формирования гидротермальных глин. Ранее глины исследовались нами с помощью проходки шурфов на наиболее активных высокотемпературных участках. Но в 2013 г. был пройден шурф глубиной 2,6 м, вскрывший относительно «спокойный» блок в западной части поля: температура грунтов постепенно возрастала от 21 °С в верхнем слое до 77 °С на забое, на данном участке отсутствуют разгрузки термальных вод и паро-газовой смеси. В разрезе глин выделяются следующие ярко выраженные горизонты: 0–50 см — рыже-бардовые глины зоны сернокислотного выщелачивания, 50–70 см — черно-красные гематитизированные глины с псевдоморфной обломочной текстурой, 70–90 см — сине-серые пиритизированные глины с фрагментами псевдоморфной обломочной текстуры (переходный слой), 90–260 см — визуально относительно однородная толща синевато-серых глин зоны углекислотного выщелачивания. Границы между горизонтами чёткие, резкие. Последняя толща выделяется наличием большого количества кремнезёма (корочек, гнезд, прожилков опала, халцедона и кварца) и пирита, как рассеянного в основной массе, так и образующего жеоды и прожилки. Нижний слой глин (240–260 см) визуально отличается цветом, глины менее пластичные, тяжелая фракция отмывается значительно быстрее, и др. — всё в свидетельствует о существенном изменении состава и физических свойств глин в подошве разреза. По данным динамического зондирования (М. С. Чернов) ниже этого слоя на глубине 290–300 см начинается резкий переход к жестким скальным грунтам. Именно

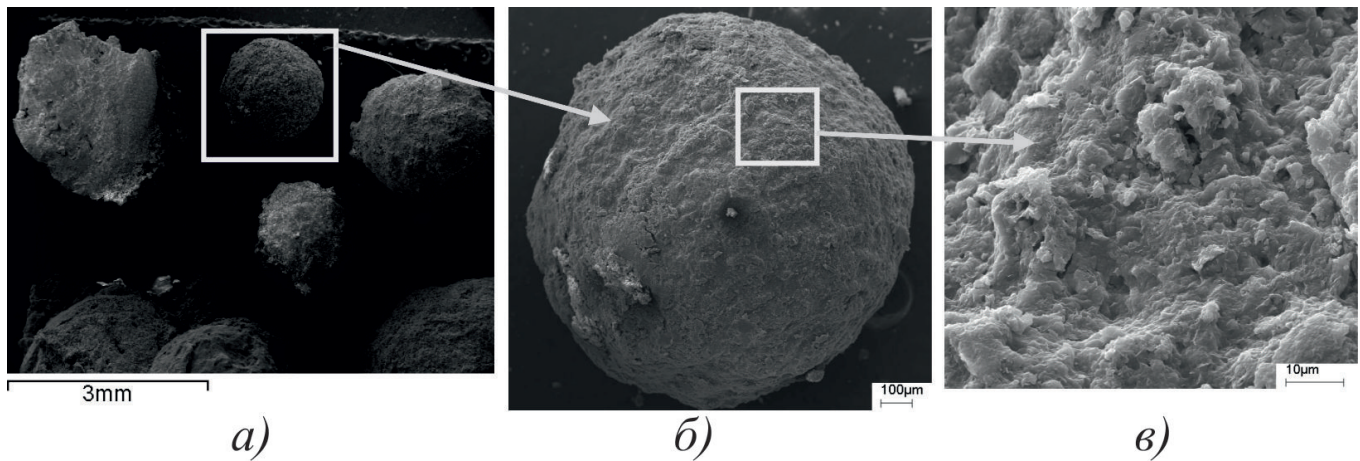


Рис. 1. РЭМ-изображения сферических частиц из гидротермальных глин: а) — общий вид, б) — сферическая частица фосфатного состава, в) — увеличенный фрагмент участка поверхности, увеличение 3000 раз.

из данного слоя было выделено большое количество глобул и их агрегатов (многие сотни штук в расчёте на объём 10 см³), окрашенных в серо-зелёный цвет. Глобулы образуют близкие к идеальным правильные шарообразные формы или округлые почковидные агрегаты, имеют относительно ровную поверхность (визуально), но при большом увеличении видна неоднородная, шероховатая и бугристая структура поверхности (рис. 1). Размеры агрегатов достигают 5–7 мм, преобладают индивидуализированные глобулы диаметром до 1,0–1,5 мм. Глобулы находятся как в основной массе глин, так и внутри прожилков, сложенных опалом.

Методика исследований

Серый шлик, полученный непосредственно во время полевых работ, дополнительно разделяли в бромформе ($\rho = 2,9 \text{ г/см}^3$). Легкая фракция шлика, помимо глобул, содержала, в основном, кварц, полевые шпаты, аморфный гидратированный диоксид кремния, в тяжёлой фракции находился пирит.

Состав глобул изучен методами инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии («S4 Pioneer») — все в ИВиС ДВО РАН, и с помощью растровой электронной микроскопии на приборе LEO 1450VP, оснащённом энерго-дисперсионным спектрометром INCA 300 (МГУ). Для анализов отобраны частицы диаметром до 1,0–1,5 мм, имеющие относительно ровную и визуально однородную поверхность. Инфракрасные спектры поглощения записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре IR Affinity. Диапазон волновых чисел 400–4000 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, число сканов 60–80. Частицы измельчали и прессовали в таблетки с бромидом калия, для каждой частицы спектр записывали отдельно. Дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре XRD 7000, диапазон углов 6–40 °2θ, шаг 0,05 °2θ, экспозиция в точке 6 с, вращение образца.

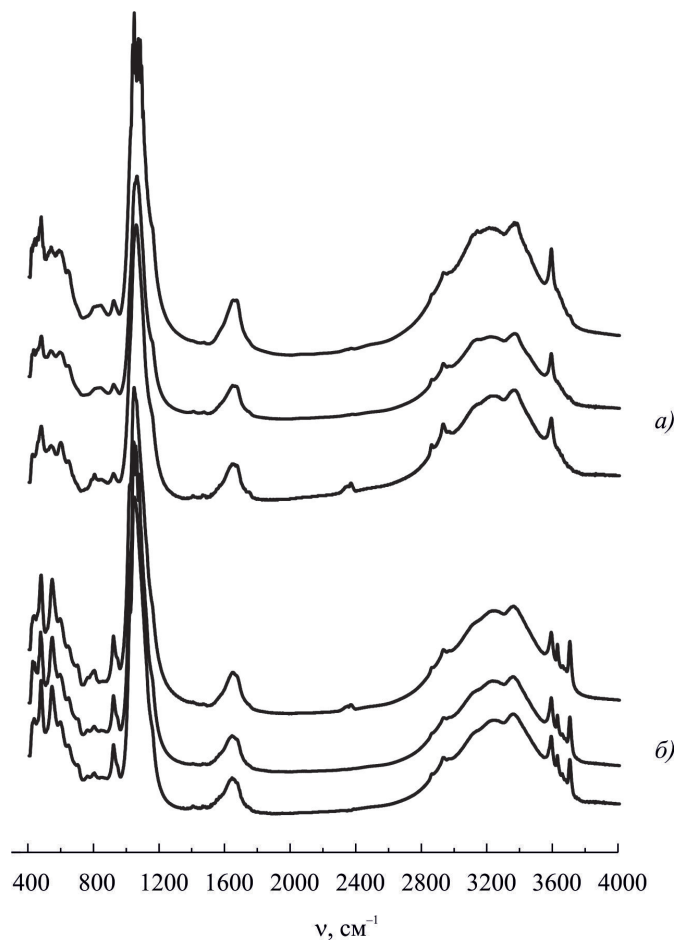


Рис. 2. Инфракрасные спектры материала, составляющего сферические частицы

Результаты исследований и обсуждение

На рис. 2 представлены ИК спектры материала нескольких глобул. По спектрам глобулы делятся на две группы: группа а) не содержит каолиновых примесей и содержит только фосфаты, группа б) содержит, помимо фосфатов, каолинит.

На спектрах присутствуют несколько полос поглощения: в высокочастотной ($2800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), среднечастотной (около 1000 см^{-1}), низкочастотной (ниже 600 см^{-1}) областях. Сложная полоса поглощения в высокочастотной области (область поглощения молекул воды и ОН-групп) состоит из нескольких полос с центрами около 3130 , 3230 , 3360 , 3585 см^{-1} . Эти частоты, в частности, характерны для фосфатов. Сходную структуру высокочастотной полосы поглощения имеет, например, паравоксит $\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [8]. Узкий пик с максимумом 3585 см^{-1} по виду напоминает пики валентных колебаний гидроксила Э–О–Н. Возможно, его наличие свидетельствует о присутствии таких гидроксидов в структуре обнаруженных фосфатов.

Полосы с максимумами около 2855 , 2925 и 2960 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей С–Н и свидетельствуют о присутствии в образце органического вещества, но в природных образцах глин и глинистых минералов такие примеси распространены и обычны. На спектрах группы б) присутствуют узкие полосы с максимумами около 3700 и 3630 см^{-1} . Эти полосы характерны для валентных колебаний ОН-групп минералов группы каолинита. О присутствии каолинита в некоторых глобулах свидетельствует также вид спектра в средне- и низкочастотной областях. Это яркая полоса с максимумом около 914 и плечом около 940 см^{-1} , чёткие полосы с максимумами 470 и 535 см^{-1} .

В среднечастотной области наблюдается полоса с максимумом около 1056 см^{-1} , отвечающая валентным антисимметричным колебаниям фосфатных тетраэдров $\nu_3[\text{PO}_4]$, это же значение характерно для варисцита. Плечо около 1150 см^{-1} , по-видимому, так же соответствует колебаниям $\nu_3[\text{PO}_4]$, но может происходить и от колебаний $\nu_3[\text{SiO}_4]$, поскольку сферические частицы содержат примеси кварца и аморфного гидратированного диоксида кремния. Сложно вынести однозначное суждение о природе этого плеча, поскольку тетраэдрические группировки $[\text{XO}_4]$ с X–S, P, Si имеют сходные виды спектров и близко расположенные частоты колебаний.

Полоса около 914 см^{-1} , скорее всего, связана с полностью симметричным колебанием $\nu_1[\text{PO}_4]$ [2, 4]. В этой же области расположена резонансная частота деформационного колебания водородосвязанного гидроксила (фрагмент $\text{Al}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Al}$) у минералов группы каолинита. На некоторых спектрах эта полоса имеет плечо около 940 см^{-1} , как у каолинита. Видимо на спектрах образцов, содержащих каолинит, полосы $\nu_1[\text{PO}_4]$ и $\delta(\text{Al}(\text{OH})\text{OAl})$ накладываются друг на друга.

Полосы 420 , 473 , 534 , 586 , 640 , 825 см^{-1} , скорее всего, связаны с деформационными колебаниями δ_d группировок $[\text{OPO}]$, $[\text{OSiO}]$, $[\text{OAlO}]$. Положение и вид полос поглощения при колебании тетраэдрических группировок вида $[\text{XO}_4]$ будут схожи для близких элементов X: S, P, Si, Al. Поэтому однозначное от-

несение полос поглощения сделать сложно. Тем не менее, инфракрасные спектры свидетельствуют о наличии в исследуемых минералах фосфатной группировки $[\text{PO}_4]$.

Дифрактограмма образцов представлена на рис. 3. Фиксируются рефлексы от паравоксита ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), варисцита ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), пирита и каолинита. Наиболее вероятное отнесение рефлексов приведено в табл. 1. Ввиду высокой дисперсности образца рефлексы уширены, многие накладываются друг на друга и сливаются, поэтому один и тот же рефлекс может быть отнесен разным фазам.

Присутствие паравоксита, варисцита, каолинита устанавливается с достаточной определенностью. Вызывает сомнение наличие пирита и кварца (перекрывание рефлексов первых трёх фаз), но их присутствие подтверждается другими методами исследований (рис. 4).

Элементный состав частиц, полученный методами рентгеновской флуориметрии и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА), представлен в табл. 2. В этой таблице данные пересчитаны на преобладающие элементы и состав отвечает фосфатным минералам. Высокое содержание скандия, меди, магния может быть связано как с образованием твёрдых растворов (например, $(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др.), так и с выделением самостоятельных фаз (например, твёрдые растворы на основе псевдомалахита, кольбекита). Титан, кальций, кремний, скорее всего, входят в состав алюмосиликатов. Сера, по-видимому, входит в состав пирита. Внутреннее строение сферических частиц неоднородно: выделяются участки с листовато-чешуйчатой структурой (сложенные, в основном, алюмосиликатами) и участки

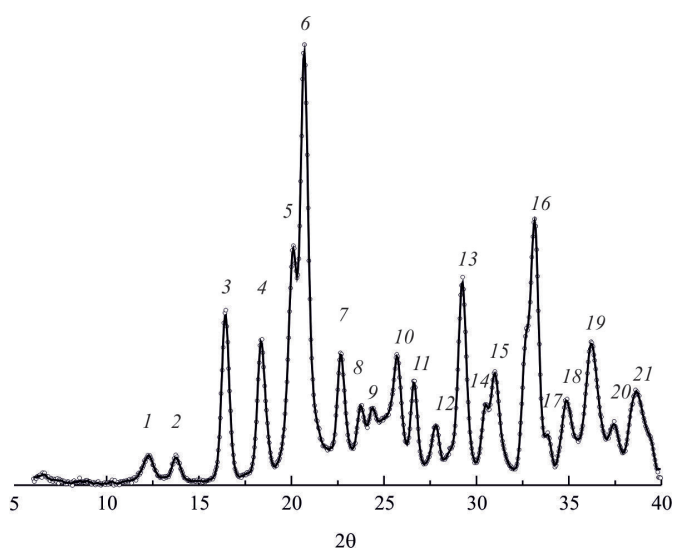


Рис. 3. Порошкограмма материала сферических частиц (соответствие номеров рефлексов и фаз см. табл. 1)

Таблица 1. Фазы, рефлексы которых зафиксированы на дифрактограмме.

Фаза	Номер рефлекса (индекс рефлекса)
Варисцит ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $Pbca$ [5]	3 (111), 4 (200, 020), 6 (210), 7 (021, 211), 9 (121), 13 (122), 15 (113), 17 (131)
Паравоксит ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), $P\bar{1}$	2 (001), 4 (020, $\bar{1}\bar{1}1$, 100, 110), 7 ($\bar{1}\bar{1}0$, 120), 9 ($\bar{1}\bar{1}1$), 12 (002), 18 ($\bar{1}\bar{4}1$)
Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $P1$ или Cc	1 (001), 6 ($\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}11$), 8 (021), 11 (111)
Пирит FeS_2 , $Pa\bar{3}$	16 (200), 20 (210)
α -кварц, SiO_2 , $P3_121$	9 (110), 15 ($\bar{1}01$)

Таблица 2. Относительный элементный состав материала частиц, пересчитанный в представленном элементном базисе (только доминирующие элементы, за вычетом кислорода)

Элемент	Al	P	Si	S	Sc	Данные флуориметрии
мол. %	46,0	30,1	18,7	1,4	1,2	
Элемент	Fe	Mg	Cu	Ti	V	Данные ЛРСМА
мол. %	1,0	0,5	0,5	0,4	0,2	
Элемент	Si	Al	P	Sc	Fe	Данные ЛРСМА
мол. %	49,8	32,4	8,7	7,3	1,8	

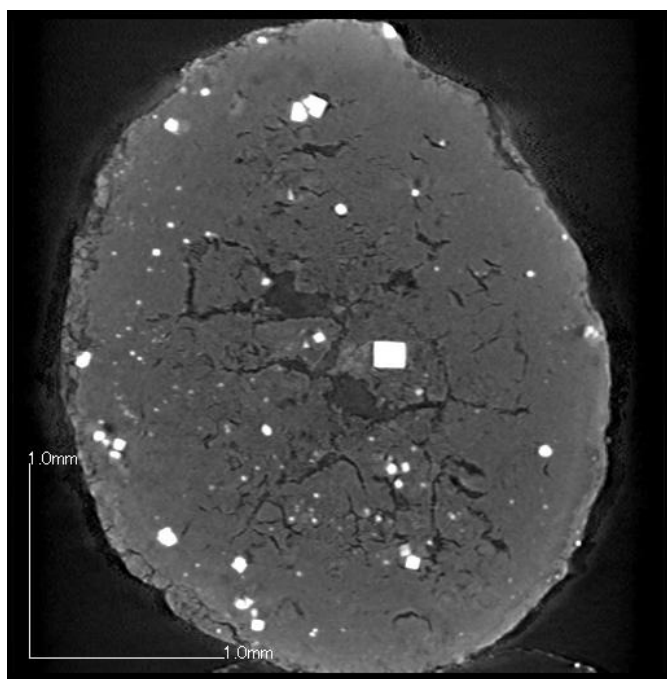


Рис. 4. Полутоновое изображение микротомографического сечения сферической частицы

с массивной структурой, состав которых отвечает фосфатам и, вероятно, минералам кремнезёма (опал, халцедон, кварц).

Возможный путь формирования фосфатов

Фосфаты ряда металлов относятся к малорастворимым соединениям. Например, произведения растворимости AlPO_4 и $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по данным [1, 3] составляют $10^{-18,24}$ и 10^{-29} , соответственно. Фосфат-ион является хорошим комплексообразователем для ряда металлов (в т.ч. для Al, лантаноидов,

Cu, Sc, Fe). Поэтому логично ожидать, что в составе исходного раствора, из которого сформировались глобулы, присутствовали фосфатные координационные соединения ряда металлов.

Изменения условий нахождения маточного раствора, сопровождающиеся пересыщением относительно некоторых фаз, будут приводить к выделению осадков. К таким изменениям можно отнести испарение раствора, изменение температуры и др. Видимо, наиболее быстро в маточном растворе была достигнута пороговая концентрация относительно варисцита и паравоксита. Наряду с выделением варисцита и паравоксита следует ожидать соосаждения других металлов, скорее всего в виде твёрдых растворов на основе доминирующих фосфатов. Непосредственными предшественниками фосфатных фаз следует считать фосфатные координационные соединения. Условия, приводящие к формированию глобул, требуют дальнейшего исследования.

Заключение

Установлено, что в основании разреза толщи гидротермальных глин Восточно-Паужетского термального поля сформировались глобулы серо-зелёного цвета размером от десятков микрон до 5–7 мм. Частицы содержат каолинит (возможно и др. алюмосиликаты), минералы кремнезёма (прежде всего, опал) и фосфаты (определяются ромбический варисцит, триклинный паравоксит). Глобулы также включают кристаллы пирита. Химический состав частиц разнообразен: Al, Si, P, Mg, Fe, Ti, Sc, Ca, S, др. элементы. По-видимому, фосфаты сформировались при пересыщении гидротермального раствора относительно твёрдых фаз. Непосредственными предшественниками фосфатов следует считать фосфатные комплексы металлов. Поэтому совместно

с фосфатами алюминия следует ожидать выделения металлов, которые образуют прочные фосфатные комплексы и малорастворимые фосфаты.

Авторы глубоко признательны своим коллегам по экспедиции за помощь в полевых работах и сотрудникам АЦ ИВиС ДВО РАН за предоставление условий для лабораторных исследований и определение химического состава материала. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-05-31263мол_а).

Список литературы

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
2. Накамото К. ИК спектры и спектры КР координационных и неорганических соединений. М.: Мир. 1991. 537 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Под ред. Симановой С. А. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. 998 с.
4. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ. 1977. 191 с.
5. Рычагов С. Н., Соколов В. Н., Чернов М. С. Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований // Геохимия. 2012. № 4. С. 378–392.
6. Рычагов С. Н., Соколов В. Н., Чернов М. С. Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // ДАН. 2010. Том. 435. С. 806–809
7. Kniep R., Mootz D., Vegas A. Variscite // Acta Crystallographica. 1982. Vol. 38. P. 263 – 265.
8. Ray L. Frost, Ricardo Scholz, Andres Lopes, Yunfei Xi, Zeljka Zigovecki Gobac, Laura Frota Campos Horta. Raman and infrared spectroscopic characterization of the phosphate mineral paravauxite $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. // Ray L. Frost, Ricardo Scholz, Andres Lopes at all. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 116 (2013) 491–496.