

УДК 549.623.9

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ГРЯЗЕВЫХ КОТЛОВ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ЮЖНОЙ КАМЧАТКИ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Сергеева А.В., Назарова М.А.

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

Научный руководитель д.г.-м.н. С.Н. Рычагов

В работе приводятся результаты инструментального изучения минерального состава глин, образующихся в грязевых (грязе-водных) котлах термальных полей Паужетской и Нижне-Кошелевской гидротермальных систем (Южная Камчатка). Образцы исследуются методами инфракрасной спектроскопии (ИК) и рентгеновской дифрактометрии. Целью идентификационных исследований является, в конечном итоге, определение устойчивых минеральных ассоциаций, формирующихся в условиях, благоприятных для твердофазных трансформаций. Обнаружено, что на термальных полях образуются преимущественно иллит и политипы каолинита (диккит и каолинит). Получена дополнительная информация об условиях транспорта катионов ряда металлов в высокодинамичной системе, характерной для современных термальных полей: «донный осадок – гидротермальные глины»

Ключевые слова: иллит, смектиты, каолинит, донный осадок, гидротермальные глины

ВВЕДЕНИЕ

Гидротермальные глины активно образуются в областях современного вулканизма при взаимодействии вулканогенных пород с термальными водами, они играют большую роль в эволюции гидротермальной системы [1]. Конечным результатом такого взаимодействия часто являются слоистые силикаты различных групп: каолинита, монтмориллонита и др. Все они обладают сходными структурными мотивами, а именно: сочлененные сетки из тетраэдров $[TO_4]$, где T – Si, Al, иногда Fe и т.д., и сетки из октаэдров $[ЭO_6]$, где Э – Al, Mg, Fe и т.д. Сетки соединены в соотношении 1:1 (группы каолинита, серпентина) или 2:1 (слюды, смектиты). Формирование минералов тех или иных классов определяется, в значительной степени, составом гидротермальных растворов, температурой и давлением, при которой происходит трансформация, а так же фазовым составом исходного субстрата – вулканогенных пород.

Сходство структурных мотивов слоистых силикатов различных классов приводит к сходству их физических свойств, поэтому часто диагностика таких минералов традиционными методами затруднена. Наиболее точными методами, позволяющими установить не только минеральную принадлежность, но и детали структуры исследуемых минералов, являются инфракрасная спектроскопия и рентгеновская дифрактометрия, применяемые совместно.

В слоистых силикатах широко развито образование твердых растворов (изоморфизм), причем состав твердого раствора напрямую зависит от состава жидкой фазы. Но, как правило, твердофазные превращения протекают медленно, с кинетикой, часто контролируемой диффузией, ввиду чего степень превращения стремится к 100 % лишь асимптотически. Поэтому объектами данной работы были выбраны минеральные ассоциации, сформированные в грязевых котлах. Грязевые и грязе-водные котлы обладают преимуществами по сравнению с теми системами, в которых механическая подвижность частиц ограничена. Во-первых, в грязе-водных котлах реализуется благоприятный гидродинамический режим, обеспечивающий максимальное снятие диффузионного барьера при твердофазных трансформациях силикатов и прочих фаз. Поэтому слоистые силикаты, обнаруженные в грязевых и грязе-водных котлах, можно считать наиболее устойчивыми для данных условий. Во-вторых, котлы имеют выход на дневную поверхность, поэтому можно считать, что реагирующая смесь находится в баростате (атмосфера), что уменьшает число неконтролируемых факторов (давление). В связи с этим можно полагать, что в грязевых котлах наиболее быстро формируются стабильные минеральные ассоциации, и изучение фазового состава таких ассоциаций может ответить на некоторые вопросы, например, об эволюции гидротермальной системы, о стабильности фазовых равновесий с участием слоистых силикатов в водно-солевой среде. Вопросы стабильности слоистых силикатов и трансформаций их в другие фазы привлекают внимание ученых [2, 6, 8,7,5], поскольку эти процессы являются определяющими при функционировании гидротермальных систем.

Поэтому целью настоящей работы является определение фазового состава глинистых минералов, сформированных в грязевых и грязе-водных котлах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы были отобраны на Нижне-Кошелевском термальном поле Кошелевского вулканического массива (образцы НК– $n/13$) и термальных полях Паужетского геотермального месторождения (Восточно-Паужетское и Верхне-Паужетское), расположенные на Южной Камчатке, в полевой сезон 2013 года. Образцы, взятые на Восточно-Паужетском поле, имеют формат названия ВПП– $n/13$, а образцы, отобранные на Верхне-Паужетском термальном поле называются ВхПП– $n/13$. Здесь n – номер точки. Из каждой точки отбирали пробы донного осадка и глины, формирующей борта котла, при этом к названию точки добавляется u или z , соответственно. При отборе проб измеряли рН, редокс-потенциал (E_h) среды, температуру.

Глинистую часть отмучивали для отделения фракции мельче 2 мкм, центрифугировали, высушивали.

Инфракрасные спектры поглощения записывались с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра IR Affinity в интервале волновых чисел 400 – 4000 см^{-1} , с разрешением 2 см^{-1} , число сканов 60 – 120. Образцы для спектрофотометрирования готовили путем растирания глинистого препарата с бромидом калия и прессованием в таблетки.

Дифрактограммы получены на дифрактометре XRD-7000 в интервале углов 2Θ 6 – 40°. Шаг составлял 0,05° 2Θ , экспозиция в точке 2,4 – 6 секунд. Глинистые препараты помещали в кювету и проводили съемку, как в воздушно-сухом, так и в насыщенном глицерином состояниях. Последнее было необходимо для определения наличия раздвижных слоев, характерных для смектитов. Идентификация фазового состава по дифрактограммам осуществлялась путем сравнения экспериментально полученных дифрактограмм с теоретическими, построенным по литературным данным в программе PowderCell 2.3. Использовалось оборудование Аналитического Центра ИВиС ДВО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам полевых измерений температуры, рН, редокс-потенциала можно отметить, что температура в точках отбора лежит в пределах 80 – 112 °С, рН от 3,5 до 5,5, редокс-потенциал в пределах –33 – 358 мВ, но большинство точек характеризовалось небольшим положительный потенциалом 100 – 200 мВ, вероятно, вследствие растворения кислого рода атмосферы.

Исследование инфракрасных спектров поглощения глинистых образцов позволяет сделать предварительные выводы о локальных структурных особенностях минералов, их слагающих. На всех спектрах присутствуют сильные полосы поглощения в областях 3000 – 3700, 900 – 1200, 400 – 600 см⁻¹. Самая высокочастотная область отвечает валентным колебаниям ОН– групп молекул воды и гидроксидов. Средняя область отвечает валентным колебаниям Si–O, низкочастотная область определяется деформационными колебаниями Э–O, где Э – Si, Al, Mg, Fe и др.

У каолинита в высокочастотной области наблюдаются два интенсивных узких пика с частотами около 3700 и 3620 см⁻¹. Пик с частотой 3700 см⁻¹ отвечает валентному колебанию ОН-группы, расположенной почти перпендикулярно слою и практически не вовлеченному в систему водородных связей. Второй пик отвечает ОН-группе, расположенной почти в плоскости слоя и участвующей в системе водородных связей. У иллитов и смектитов вид спектра в этой области более вариабелен, чем у каолинитовых минералов, но, как правило, присутствует широкая полоса с центром около 3630 см⁻¹. У всех исследованных образцов есть широкая полоса поглощения с максимумом около 3430 см⁻¹, она отвечает валентным колебаниям молекул воды (адсорбированная на поверхности частиц, координированная в межслоевом пространстве и др.). Интенсивная полоса поглощения адсорбированной воды свидетельствует о высокой активности воды в исследованных системах.

Полоса валентных колебаний тетраэдров [SiO₄] у каолинитовых минералов имеет сложное строение с явно выраженными «плечами» около 1010, 1040, 1100 см⁻¹. У смектитов эта полоса более размыта, отдельные «плечи» практически не заметны. Особого упоминания заслуживает полоса поглощения около 915 см⁻¹, отвечающая деформационным колебаниям

водородносвязанного фрагмента $[\text{Me}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Me}]$. По строению этой полосы можно судить о замещениях в октаэдрическом слое.

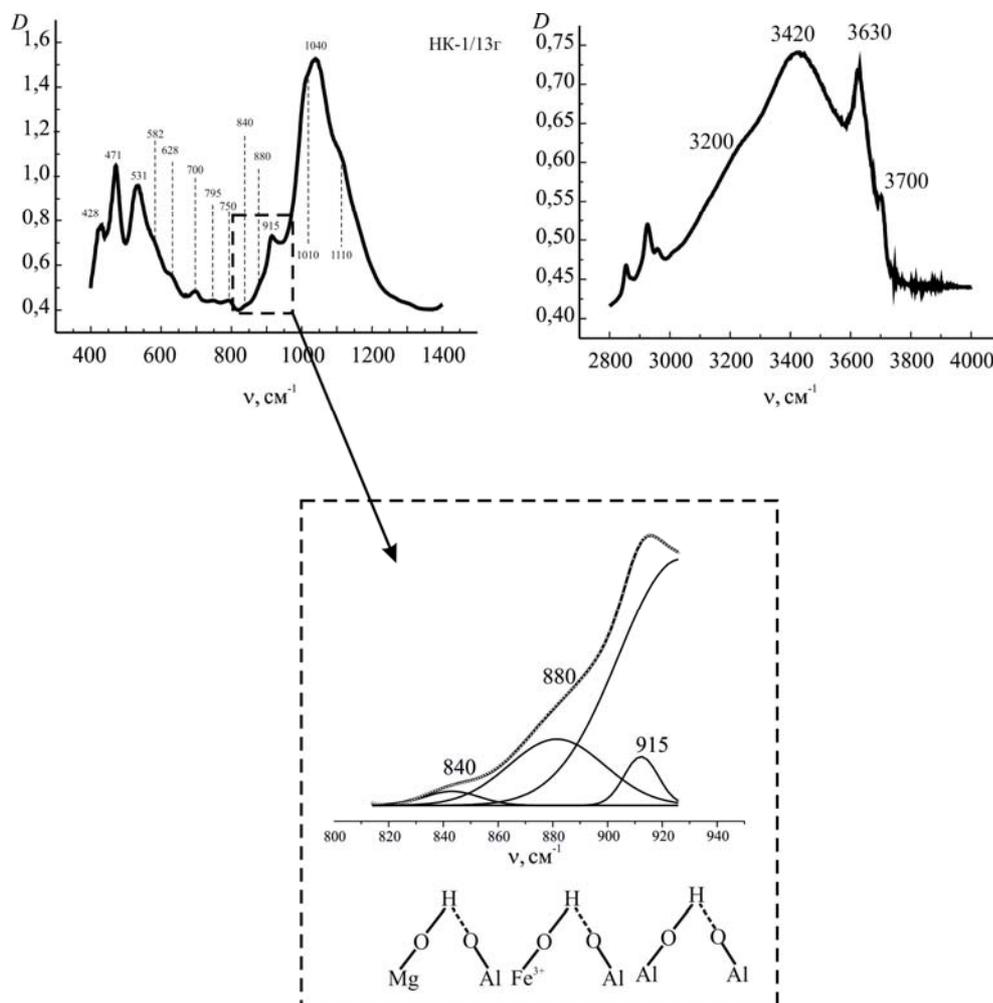


Рис. 1. Спектр поглощения глинистой фракции образца НК–1/13г. На вставке часть спектра в области деформационных колебаний водородносвязанной ОН-группы

На рис. 1. показан для примера спектр поглощения образца НК–1/13г, отобранного из борта грязевого котла. На вставке показано разложение полосы поглощения в области $800 - 915 \text{ см}^{-1}$, которая имеет сложное строение и состоит из трех полос, имеющих гауссову форму, с модами около 840 , 880 и 915 см^{-1} . По сведениям из литературы [4], эти моды определяются наличием магния (840 см^{-1}), железа (III) (880 см^{-1}) и алюминия (915 см^{-1}) в октаэдрическом слое слоистого силиката. На спектрах ряда образцов эта полоса имеет такое же строение, что позволяет отнести образцы к иллит-сметитовому ряду, поскольку растворимость магния и железа в каолините весьма незначительна. Область деформационных колебаний,

самая низкочастотная на спектрах, имеет два максимума с модами около 470 (фрагменты Si–O) и 540 (фрагменты Al–O) см^{-1} . У каолинитовых минералов интенсивности этих полос сравнимы, а у иллитов и смектитов интенсивность полосы 470 см^{-1} выше, чем полосы 540 см^{-1} , поскольку часть алюминия замещена на другие металлы.

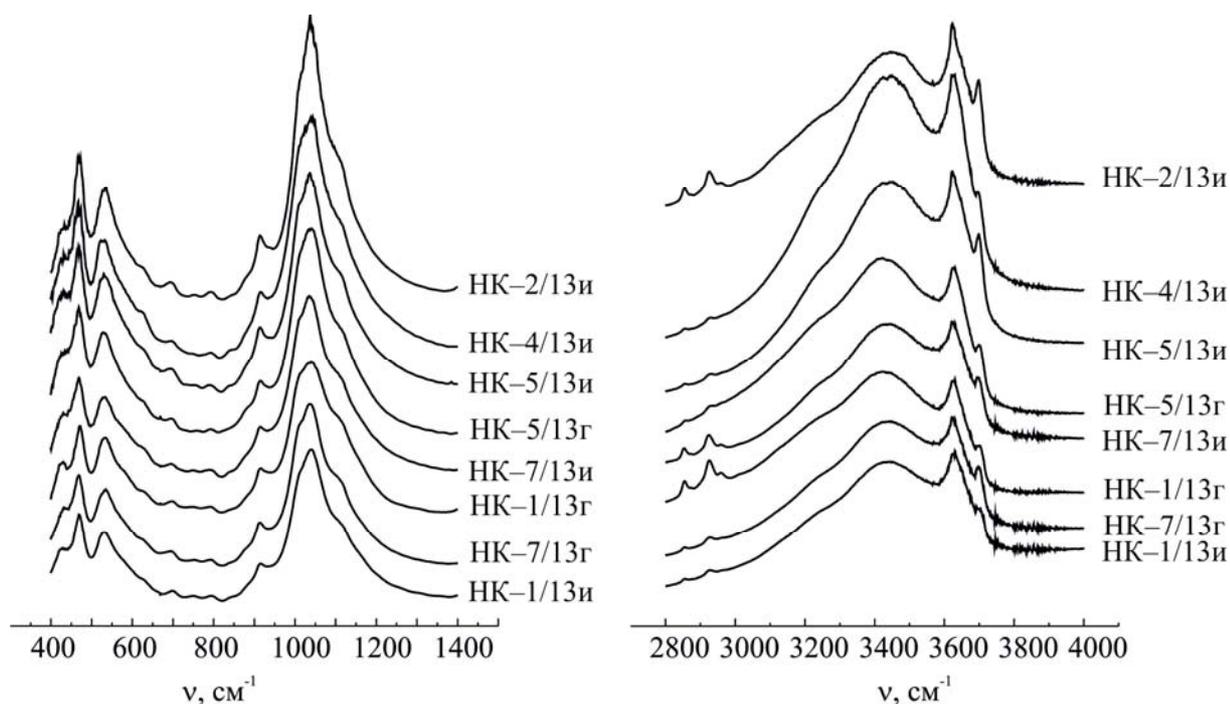


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения образцов, отобранных на Нижне-Кошелевском термальном поле, в составе которых преобладает иллит

На рис. 2 представлена выборка спектров образцов, в которых преобладает иллит. Спектры схожи как общим строением, то есть положением наиболее интенсивных полос, так и детальным, то есть положением малоинтенсивных максимумов поглощения и «плечей» у сложных полос. Это говорит о том, что в разных котлах формируется один слоистый силикат семейства 2:1, возможно, с некоторыми количественными вариациями состава. Вероятно, это иллит с заметной степенью замещения в октаэдрическом слое. О том, что это именно иллит, а не монтмориллонит, свидетельствуют данные по дифрактометрии. На рис. 2 так же можно отметить присутствие каолинитовых минералов по наличию узкой полосы около 3700 см^{-1} , но остальные черты каолинитовых минералов маскируются спектра-

ми иллита. В основном каолинит преобладает в субстратах, слагающих борта котлов.

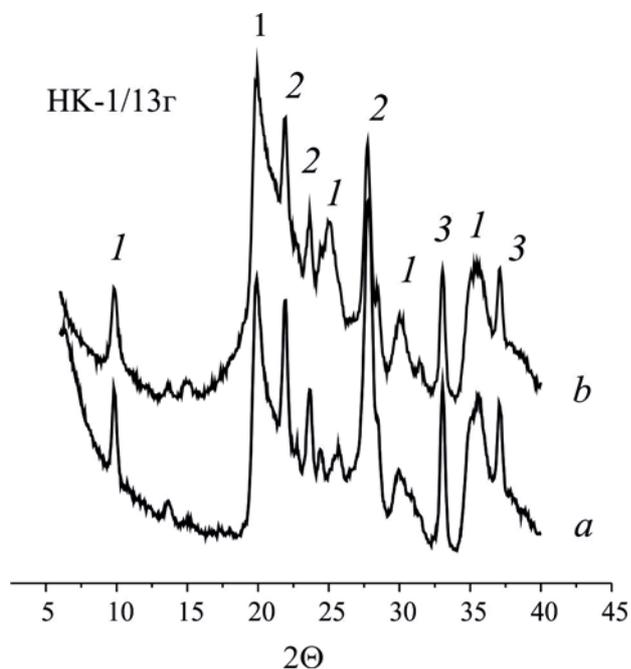


Рис. 3. Дифрактограмма образца НК-1/13г, полученная в воздушно-сухом (а) и насыщенном глицеринном (б) состояниях; 1 – иллит, 2 – высокотемпературная модификация альбита, 3 – пирит

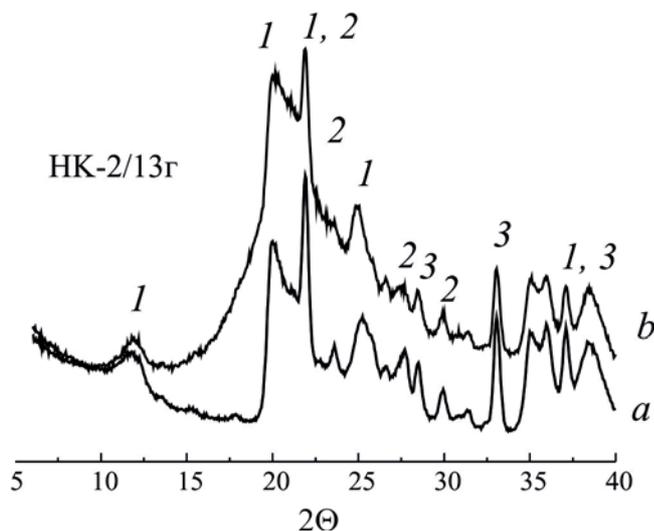


Рис. 4. Дифрактограмма образца НК-2/13г, полученная в воздушно-сухом (а) и насыщенном глицеринном (б) состояниях; 1 – каолинит, 2 – высокотемпературная модификация альбита, 3 – пирит

На рис. 3, 4 показаны дифрактограммы характеристических (т. е. с резко отличающимися спектрами) образцов. Спектры этих образцов представлены на рис. 2 (НК-1/13г) и рис. 5 (НК-2/13г). По спектрам, образец

НК–1/13г (рис. 3), представляет собой иллит, а образец НК–2/13г (рис. 4) сложен преимущественно каолинитом.

На дифрактограммах видно, что в присутствии глицерина малоугловые рефлексы ($00l$) не сдвигаются в сторону меньших углов, что характерно для иллитов и минералов группы каолинита. Иллиты идентифицируются по положению первого рефлекса в районе $8 - 10^\circ 2\Theta$ (образец НК–1/13г), а у каолининовых минералов первый рефлекс расположен около $12^\circ 2\Theta$ (образец НК–2/13г). Кроме слоистых силикатов, в образцах присутствуют примеси высокотемпературной модификации альбита, α -кварца (пространственная группа $P3_121$) и пирита.

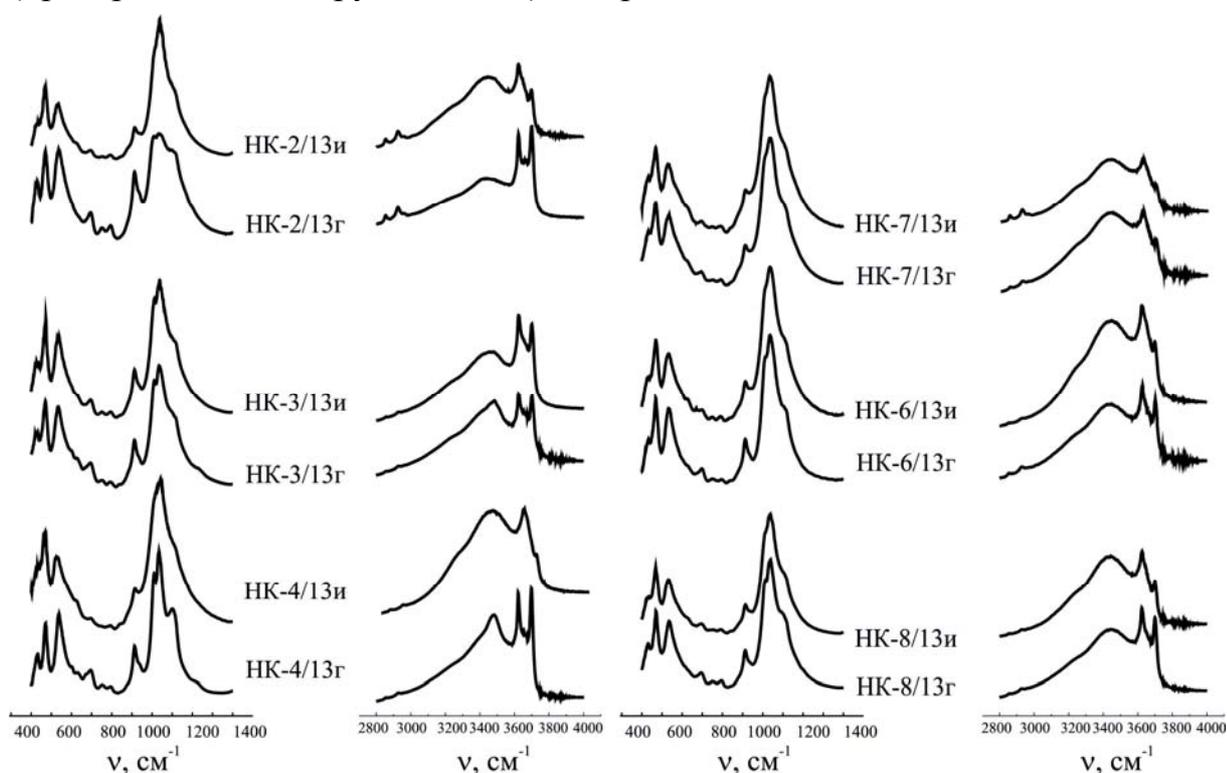


Рис. 5. Инфракрасные спектры глинистых образцов, отобранных из водно-глинистой взвеси и около борта котлов Нижне-Кошелевской термоаномалии

Иллит отличается от смектита более высокой степенью гетероэвалентного замещения октаэдрического слоя (дефекты замещения, например Fe_{Al} , Mg_{Al}). В результате возрастает заряд трехслойного пакета, и для компенсации в межслоевое пространство встраиваются противоионы, как правило, катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому интеркаляция многих молекул, в частности, глицерина, в межслоевое пространство иллита затруднена. У монтмориллонита наоборот, пакеты легко раз-

двигаются, поскольку заряд пакетов небольшой, поэтому интеркаляция проходит легко.

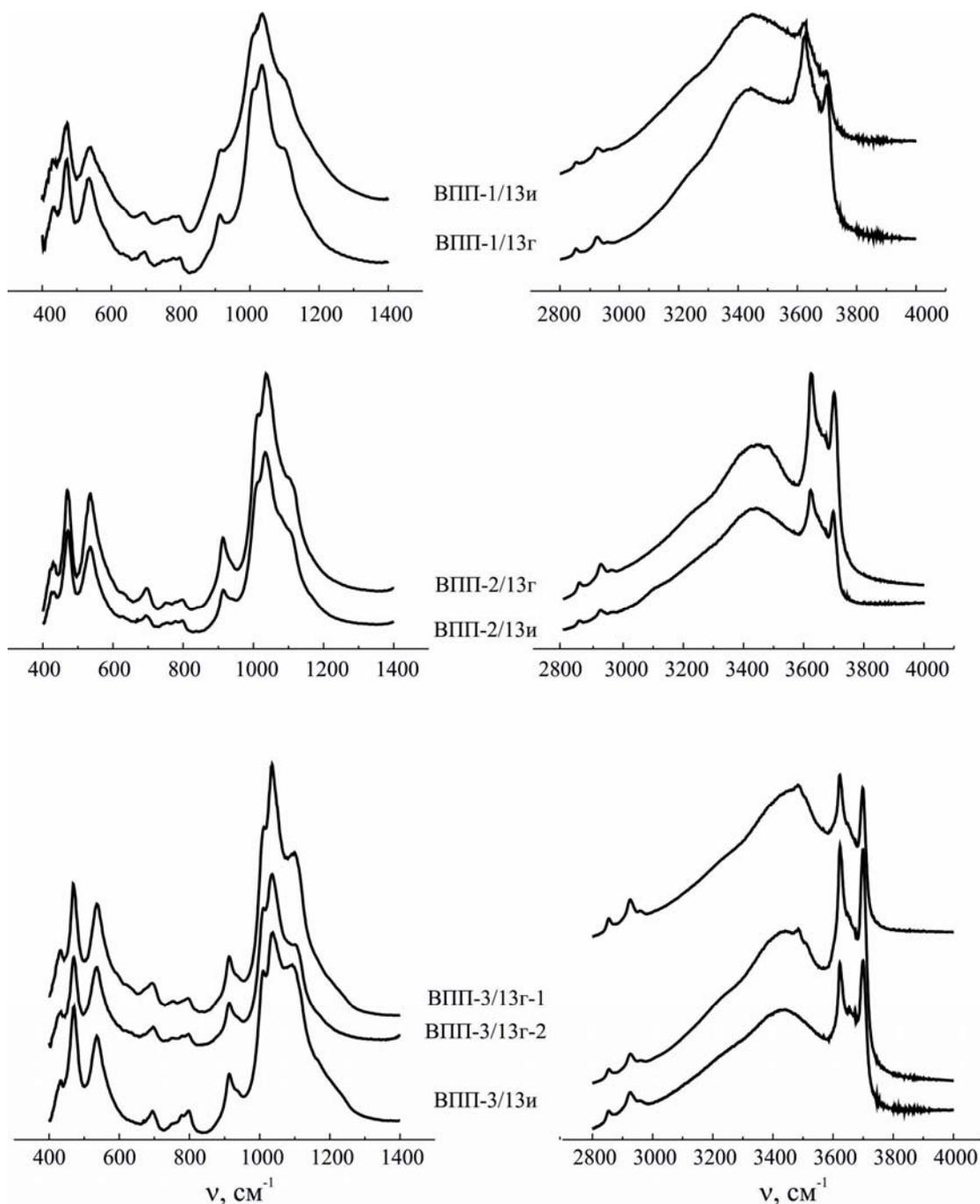


Рис. 6. Инфракрасные спектры глинистых образцов, отобранных из водно-глинистой взвеси и около борта котлов Восточно-Паужетского термального поля.

На рис. 5 попарно сравниваются спектры образцов, взятых с борта котла и из донного осадка нижнекошелевских грязевых котлов. Видно, что

в некоторых случаях борт котла и донный осадок сложены иллитом (НК–7/13), а в некоторых случаях борт котла сложен каолинитовыми минералами, а в донном осадке преобладает иллит. Например, в точке НК–2/13 котел обрамлен каолинитом (НК–2/13г), но в донном осадке преобладает иллит (НК–2/13и). Такая же картина наблюдается в точках НК–4/13, НК–6/13, отчасти НК–8/13. В точке НК–3/13 преобладают каолинитовые минералы как в образцах из борта котла, так и из донного осадка. Таким образом, на Нижне-Кошелевской термоаномалии реализуются варианты: каолинитовый борт – иллитовый осадок, каолинитовый борт – каолинитовый осадок, иллитовый борт – иллитовый осадок, но вариант иллитовый борт – каолинитовый осадок не встречен.

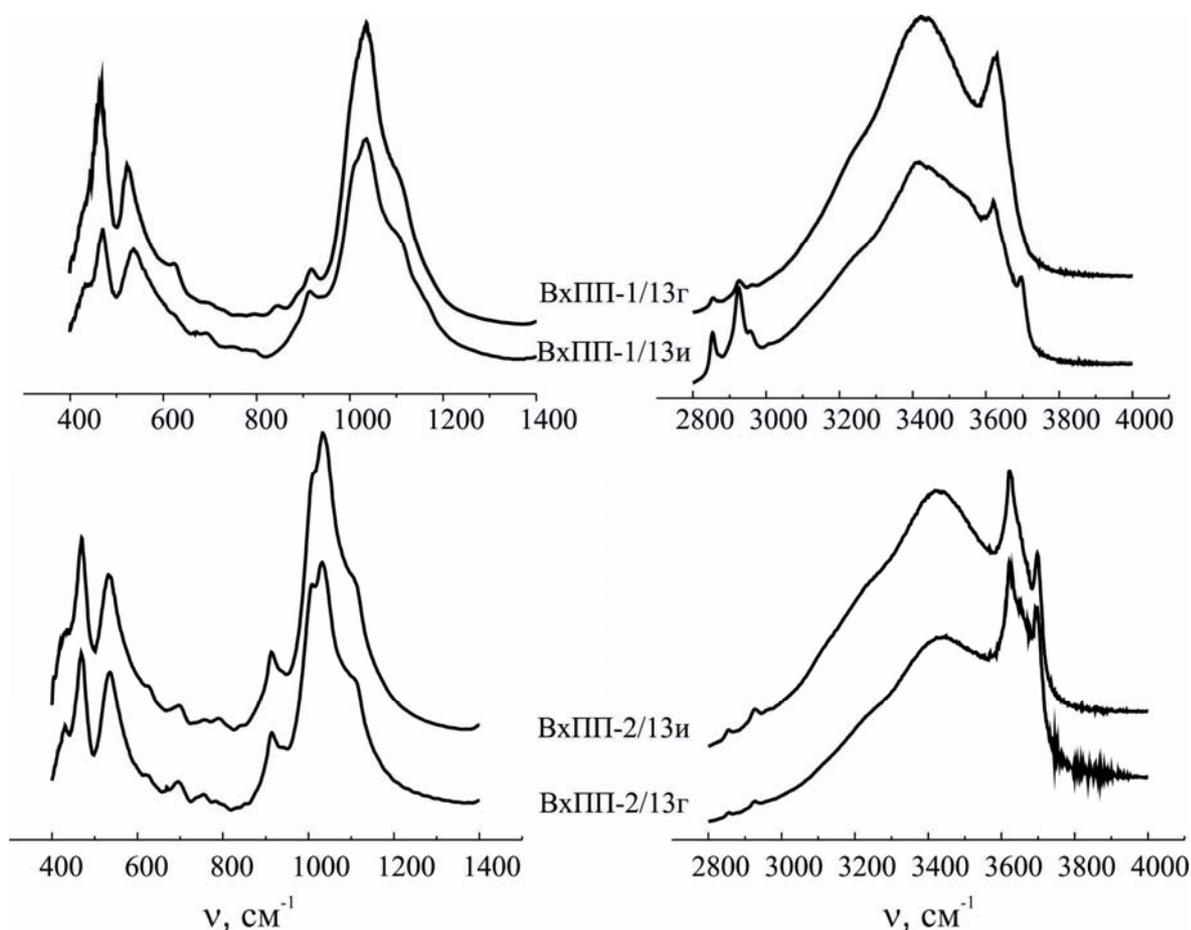


Рис. 7. Инфракрасные спектры глинистых образцов, отобранных из водно-глинистой взвеси и около борта котлов Восточно-Паужетского термального поля (иллит с примесью каолинита).

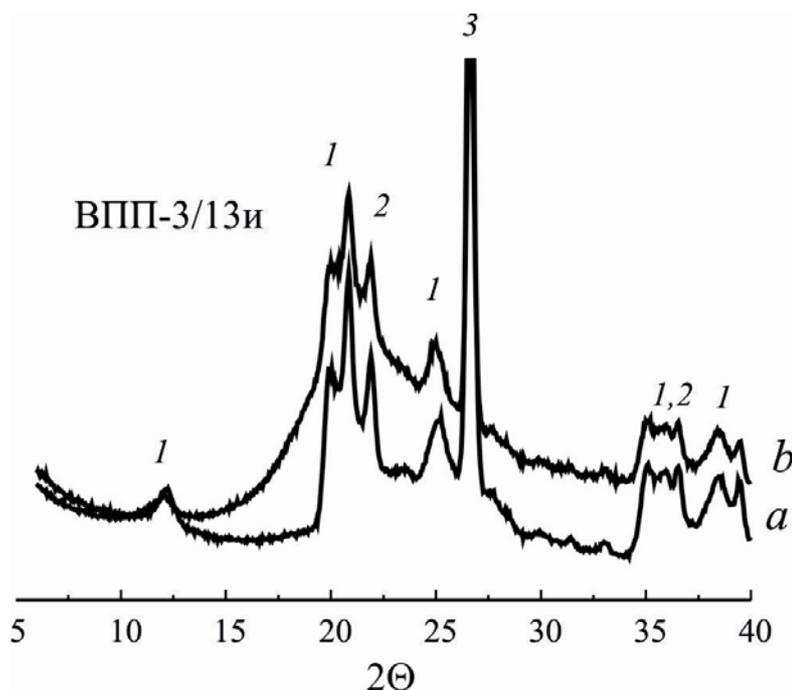


Рис. 8. Дифрактограмма образца ВПП-3/13и, полученная в воздушно-сухом (а) и насыщенном глицерином (б) состояниях; 1 – каолинит (диккит), 2 – высокотемпературная модификация альбита, 3 – α -кварц.

На термальных полях Паужетского геотермального месторождения так же обнаружены минералы группы каолинита и иллит, как это показано на рис. 6 – 8. Инфракрасные спектры иллита, обнаруженного на термальных полях Паужетского месторождения, демонстрируют те же особенности, что и на Нижне-Кошелевском поле. В области $800 - 950 \text{ см}^{-1}$ обнаруживается одна средне выраженная полоса, раскладывающаяся на 3 гауссовы составляющие с центрами $840, 880, 915 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что характер замещений в октаэдрическом слое в этих образцах тот же, что и на Нижне-Кошелевском термальном поле. В октаэдрический слой иллита, обнаруженного на термальных полях Паужетского месторождения, встраиваются преимущественно магний и железо.

Относительно каолиновых минералов можно отметить, на Восточно-Паужетском поле образуется, скорее всего, диккит или собственно каолинит (рис. 6, точки ВПП-2/13 и ВПП-3/13). Вообще, примесь каолиновых минералов присутствует в большинстве проб. Кроме того, во многих глинистых фракциях присутствуют α -кварц (пространственная группа $P3_121$), высокотемпературная модификация альбита, а иногда пирит.

Таким образом, на термальных полях Паужетского геотермального месторождения также не обнаружено котлов, у которых борт был бы сложен иллитом, а в донном осадке доминировал бы каолинит.

Возможно, это объясняется неустойчивостью каолинита к превращению в иллит/смектит в растворах, пересыщенных относительно аморфного кремнезема. Если раствор пересыщен относительно аморфного SiO_2 , то двухэтажные каолинитовые минералы трансформируются в трехэтажные, со структурными мотивами диоктаэдрических слюд [9]. Кроме того, в работе [3], посвященной вопросам устойчивости иллита и смектита, обсуждаются следующие градации стабильности этих минералов в водной среде:

– иллит и смектит более стабильны, чем аморфное вещество сходного состава, что естественно;

– иллит и смектит стабильны в растворах, пересыщенных относительно аморфного SiO_2 ;

– иллит и смектит метастабильны относительно распада на кварц (α -модификацию?) и каолинит, или, иначе, метастабильны в насыщенных растворах кварца.

Водные растворы, заполняющие грязевые (грязе-водные) котлы, характеризуются высоким содержанием H_4SiO_4 и часто пересыщены относительно аморфного SiO_2 , то есть концентрация кремниевой кислоты в растворе выше, чем должна быть по равновесию: $\text{SiO}_2(\text{аморфн.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$. Поэтому вполне возможно, что каолинит в котлах трансформируется в иллит/смектит и наоборот, иллит распадается на каолинит и кварц при нагревании и понижении активности воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен фазовый состав глинистой части минеральных ассоциаций, сформированных в грязевых (грязе-водных) котлах Паужетского геотермального месторождения и Нижне-Кошелевского термального поля. Данные по инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии дополняют друг друга и не противоречат. Обнаружено, что донный осадок котлов сложен, чаще всего, иллитом с примесью каолинитовых минералов. В ряде случаев, однако, донный осадок представлен каолинитовыми минералами. Борты котлов сложены, преимущественно, иллитом с некоторой

примесью каолинита, или каолинитом/диккитом. Зафиксированы ситуации, когда борт котла состоит из каолинита, а в донном осадке преобладает иллит или каолинит. Так же есть котлы, у которых борт и донный осадок сложены иллитом. Не обнаружена лишь ситуация, когда каолинитовый донный осадок находится в котле, сложенном иллитом. Вероятно, в большинстве случаев гидротермальные растворы в котлах пересыщены относительно аморфного SiO_2 , в таких условиях устойчив иллит, в который и трансформируются каолинитовые минералы при попадании в котел. Если активность кремния в растворе по каким-либо причинам снижается, то иллит, вероятно, распадается на минералы группы каолинита и α -кварц. Таким образом, грязевые (грязе-водные) котлы, широко распространенные на площади современных термальных полей, представляют собой высокодинамичную физико-химическую систему, во многом определяющую условия образования и трансформации минерального вещества в верхних горизонтах геотермальных месторождений.

Авторы глубоко признательны коллегам по экспедиции за организацию полевых исследований и сотрудникам Аналитического Центра ИВиС ДВО РАН за предоставленную возможность использования современного высокоточного аналитического оборудования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-05-31343мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В. Гидротермальные глины и пирит геотермальных полей: значение в геохимии современных эндогенных процессов (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2009. № 2. С. 39–55.
2. B. Velde. A proposed phase diagram for illite, expanding chlorite, corrensite and illite-montmorillonite mixed layered minerals. // *Clays and Clay Minerals*, 1977. –Vol. 25. – pp. 264 – 270.
3. E. J. Essene, D. R. Peacor. Illite and smectite: metastable, stable or unstable & Further discussion and a correction. // *Clays and Clay Minerals*, 1997. –Vol. 45, No. 1, p. 116-122.
4. E. Spasra, F. Bergaya, J. J. Fripiat. Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay. // *Clays and Clay Minerals*. 1994. –Vol. 42. –№ 3. –p. 237 – 241.
5. H. J. Abercrombie, I. E. Hutcheon, J. D. Bloch, P. de Caritat. Silica activity and the smectite-illite reaction. // *Geology*, 1994. – Vol. 22. – pp. 539 – 542.

6. M. May, D. G. Kinniburgh, P. A. Helmke and M. L. Jacson. Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986. – Vol. 50, pp. 1667 – 1677.
7. S. U. Aja, P. E. Rosenberg, J. A. Kittrick. illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O between 25 and 250°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991. – Vol. 55. – pp. 1353 – 1364.
8. Stephen U. Aja. Thermodynamic properties of some 2:1 layer clay minerals from solution-equilibration data // *Eur. J. Mineral*, 1995. –7. –pp. 325-333.
9. Zao Ming, J. L. JunFeng, Chen ZhenYan, Chen XiaoMing, Cui XiangDong, Wang YanShan. Evolution of kaolinite subgroup minerals and mixed-layer illite/smectite in the Paleogene Damintun Depression in Liaohe Basine of China and its implication for paleotemperature. // *Science China. Earth Sciences*. 2011. – Vol. 54. – p. 73 – 83.

**CLAY MINERALS MUD BOILERS OF THERMAL FIELDS OF THE
SOUTH OF KAMCHATKA BY THE INFRARED SPECTROSCOPY
AND X-RAY DIFFRACTOMETRY**

Sergeeva A. V., Nazarova M. A.

Institute of Volcanology and Seismology

Far East branch, Russian Academy of Sciences

The paper gives the results of instrumental study of the mineral composition of clays formed in the mud boilers of thermal fields. Samples are investigated by the methods of infrared spectroscopy (IR) and x-ray diffractometry. The aim of research is to identify sustainable mineral associations. The thermal fields are generated mainly illite and kaolinites polytype.

Keywords: illite, smectite, kaolinite, bottom sediment, hydrothermal clays