

ГИПС ВЕРХНЕ-ПАРАТУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Наумов А. В.¹, Сергеева А. В.²

¹ Камчатский филиал Геофизической службы РАН, г. Петропавловск-Камчатский, naumov@emsd.ru
² Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский

Введение

Воды Верхне-Паратунского гидротермального месторождения характеризуются относительно высокими содержаниями щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+}) и сульфат-ионов. Отмечено, что при контакте раствора, изливающегося из скважин ГК-5, ГК-15, ГК-17, ГК-37, № 44, с атмосферой формируются твердые отложения, покрывающие устьевое оборудование и представляющие собой белые зернистые поликристаллические массы, малорастворимые в воде. Очевидно, что в такой форме выпадает некоторая малорастворимая соль (или соли), что связано с насыщением раствора относительно этой фазы (фаз) при медленном испарении воды, тогда как более растворимые соли уносятся потоком раствора. Поскольку на перечисленных объектах ведется мониторинг состава вод, включающий определение ионного состава, суммы форм силикатов и боратов, а также растворенных газов, представляет интерес исследование этих отложений, формирующихся непосредственно на изливе скважин и отражающих физико-химические процессы при контакте термальных вод с атмосферой.

Задачей данной работы было исследование фазового состава и структуры наблюдаемых осадков и реконструкция их генезиса, исходя из физико-химических условий, существующих на устье скважин Карымшинского участка Верхне-Паратунского месторождения.

Методы и результаты исследования

Фазовый состав отложений изучался с помощью рентгенофазового анализа методом порошка на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Использовалось монохроматизированное $Cu K_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 0,15406$ нм. Дифрактограммы записывали в интервале углов 2θ от 10° до 50° с шагом $0,05^\circ$, время экспозиции составляло 1.5 с в точке. Образцы для исследования приводили в воздушно-сухое состояние в лабораторных условиях и растирали в агатовой ступке до крупнозернистого порошка. Для идентификации фазового состава экспериментальные дифрактограммы сравнивались с расчетными порошковыми дифрактограммами для известных структур (программа *PowderCell 2.4*).

Типичная дифрактограмма образца, отобранного на скв. ГК-17, показана на рис. 1. В интервале углов $10^\circ - 50^\circ$ отмечаются исключительно рефлексы, принадлежащие моноклинной модификации дигидрата сульфата кальция $Ca(SO_4)(H_2O)_2$, пр. гр. $C2/c$, символ Пирсона $mC48$, известной как α -гипс. Отмечается высокая относительная интенсивность рефлексов 020 и 040, что, очевидно, объясняется текстурованием порошка при его приготовлении и засыпке в кювету.

При этом фазовый состав образцов, отобранных на горячих скважинах ГК-5 (температура на изливе в среднем $75.3^\circ C$) и ГК-37 (ок. $100^\circ C$) несколько отличается от относительно холодных скважин ГК-15 ($15.7^\circ C$), ГК-17 ($34.4^\circ C$) и № 44 ($23.4^\circ C$). Тогда как во втором случае фиксируется единственная фаза α -гипса, в первом – отложения гетерофазны. Очень слабые рефлексы ок. 16.10° , 19.05° и 25.95° не могут быть отнесены к модификациям гидратов сульфата кальция или безводного сульфата кальция, однако рефлекс 25.95° может принадлежать α -кварцу. Нельзя исключить, что наряду с плохо закристаллизованным, вероятно, гидратированным кремнеземом отложения горячих источников содержат небольшие примеси силикатов или алюмосиликатов натрия-кальция. Отметим, что присутствие полиморфов карбоната кальция (кальцита, арагонита, ватерита) и сульфато-карбоната кальция $Ca_2(SO_4)(CO_3)(H_2O)_4$ (рапидкрикита) дифрактометрически не фиксируется.

В кратере вулкана Мутновский на дневной поверхности на относительно спокойном участке вдали от фумарол, парогазовых струй и других типов разгрузок был найден монокристалл гипса размерами $\sim 2 \times 1 \times 0.5$ см. Кристалл находился на участке, содержащем опал, алуниит, ромбическую серу. Дифрактограмма этого образца в ориентации (010) показана на рис. 1. Видно, что она содержит только кратные отражения $0k0$ (k – четное в группе $C2/c$) и не имеет других, которые появились бы от поликристалла без сильной текстуры. Очень слабые рефлексы $\bar{2}21$ и $\bar{2}41$ указывают на некоторое несовершенство кристалла. Эта находка интересна в том отношении, что подобный кристалл должен был вырасти в условиях приближающихся к равновесию с насыщенным раствором, или при небольшом пересыщении, вероятно, при очень медленном испарении растворителя (воды).

На дифрактограммах всех образцов наблюдается малоугловое смещение рефлексов гипса. В табл. 1 представлены рассчитанные по экспериментальным данным параметры решетки исследованных образцов (в установке, отвечающей символу пр. гр. $C12/c1$). Отличие значений от известных в литературе для синтетического гипса [1] свидетельствует о том, что твердая фаза содержит растворенные примеси. Элементный анализ показывает незначительные примеси Na, Al и несколько большие Si, из анионообразующих – F, Cl. Растворение таких примесей в гипсе, за исключением силикатов, имеющих тетраэдрический фрагмент $[\text{SiO}_4]$, а также, возможно, алюминия, образующего дефекты замещения Al_{Ca}^+ , должно происходить по механизму внедрения. Объем элементарной ячейки заметно увеличен по сравнению с чистым синтетическим гипсом. В то же время известно, что длина связи S–O в сульфат-ионе (0.149 нм в сульфатах) меньше, чем длина связи Si–O в тетраэдре $[\text{SiO}_4]$ (варьирует от 0.154 до 0.170 нм) [2]. Меньший размер иона SO_4^{2-} объясняется меньшей плотностью заряда, рассредоточено на атомах кислорода. Таким образом, увеличенный объем элементарной ячейки природного гипса можно связать с замещением Si_S^{2-} , что, однако, потребует зарядовой компенсации, например, в виде междоузельных ионов Na_i^+ , Ca_i^{2+} .

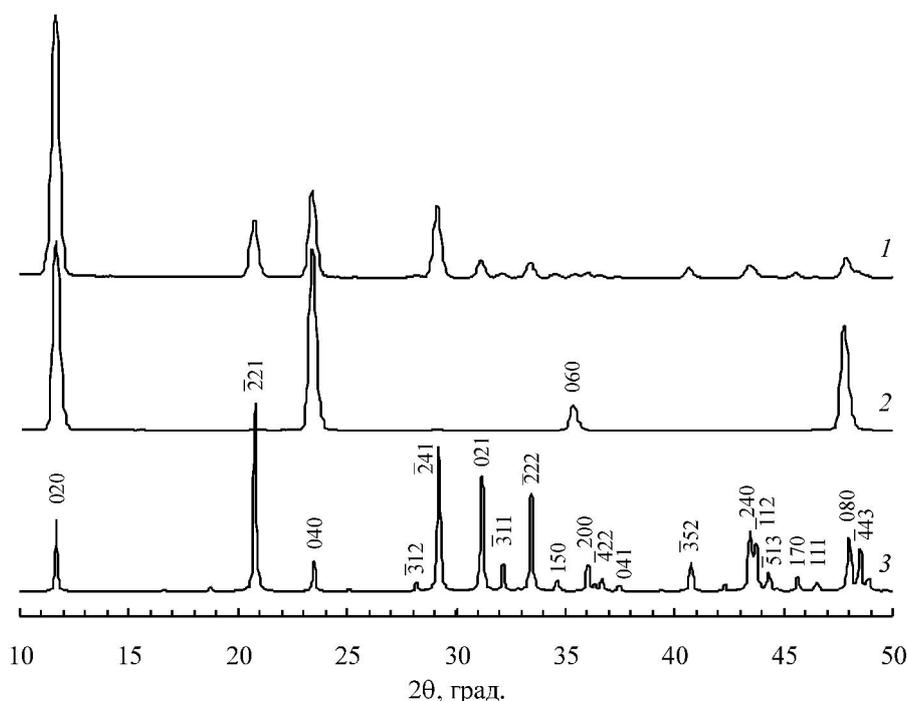


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов гидротермального α -гипса: 1 – КГ-17; 2 – кристалл гипса из Мутновского кратера; 3 – расчетная дифрактограмма по структурным данным [1]. Индексы рефлексов даны в установке $C12/c1$.

На рис. 2. даны ИК спектры пропускания образца гипса, отобранного на скважинах. Спектры были записаны на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в интервале $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением по волновым числам 2.0 см^{-1} . Воздушно-сухие образцы готовили растиранием в агатовой ступке и прессованием в таблетки с бромидом калия. На спектре выделяются несколько интенсивных полос поглощения, центры которых приведены в табл. 2. Составные полосы, расположенные в интервалах $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$ и $3200 - 4000 \text{ см}^{-1}$ были разложены на гауссовы составляющие по стандартной процедуре [3].

Таблица 1. Параметры решетки образцов гидротермального α -гипса

	a , нм	b , нм	c , нм	β , °	V , нм ³
ГК-5	1.0487	1.5197	0.6513	151.5 ₅	0.4945
ГК-17	1.0482	1.5197	0.6506	151.5	0.4945
ГК-37	1.0479	1.5211	0.6500	151.6	0.4928
[1]	1.0470	1.5150	0.6510	151.6	0.4911

Наиболее интенсивные полосы в области $400 - 1300 \text{ см}^{-1}$ принадлежат колебаниям сульфат-иона. Изолированный ион SO_4^{2-} имеет симметрию тетраэдра T_d и четыре нормальных колебания,

преобразующихся по неприводимым представлениям A_1 (ν_s), E (дважды вырожденное δ_d), T_2 (трижды вырожденное ν_d) и T_2 (трижды вырожденное δ_d). Из них активны в ИК спектре колебания ν_d и δ_d [4]. Однако, в кристалле симметрия этого структурного фрагмента понижается. Согласно описанию структуры α -гипса [1], атомы серы размещены в позиции $4e$ группы $C12/c1$. Симметрия этой позиции отвечает точечной группе C_2 [5], которая является подгруппой группы T_d . В результате понижения симметрии, во-первых, снимается вырождение (у группы C_2 нет вырожденных неприводимых представлений), во-вторых, меняются правила отбора, так что неактивные в ИК колебания становятся активными. Таким образом, появляется девять активных в ИК спектре колебаний: типа A – 5 колебаний, типа B – 4 колебания. Найденные полосы отнесены в табл. 2.

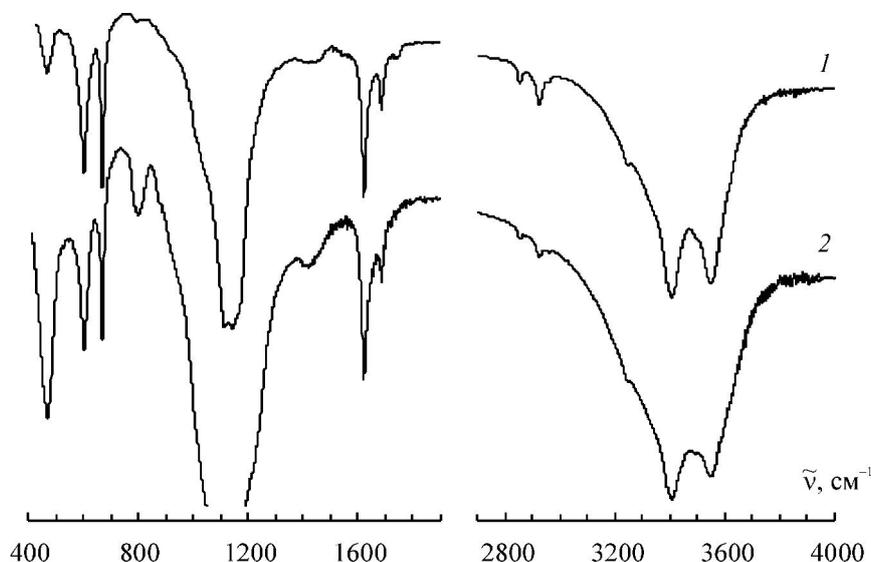


Рис. 2. ИК спектры образцов гидротермального гипса: 1 – ГК-17; 2 – ГК-5.

Отдельного отнесения требуют полосы в высокочастотной области $3200 - 3600 \text{ см}^{-1}$, принадлежащие колебаниям молекул воды. В области валентных колебаний воды наблюдается сложный спектр, и выделяются две интенсивные полосы с центрами 3406 и 3553 см^{-1} , широкая полоса с центром около 3437 см^{-1} , и полоса с центром 3246 см^{-1} . Часть полос близки к твердой воде, а полосы 3553 , 3437 и 1686 см^{-1} отвечают тому индивидуальному состоянию, которое реализуется в структуре гипса. Связи $O-H$ в молекуле координированной воды неравноценны по длине и энергии, их длины составляют 0.0979 и 0.0958 нм . Валентный угол $H-O-H$ $107,4^\circ$ близок к тетраэдрическому, что несколько больше значения, характерного для льда- I_h (ок. 105°). Изменение валентного угла должно быть связано с неэквивалентностью водородных связей $O-H \cdots O$, которые образуют молекулы координированной воды в структуре гипса. Одна из группировок OH вовлечена в эту систему (угол $O-H \cdots O$ близок к 180°), другая, по-видимому, нет (угол ок. 170°). Отсюда следует, что гидроксилы будут иметь колебания различной частоты. Замечено, что чем сильнее водородная связь, тем меньше частота колебания гидроксила и тем выше интенсивность полосы поглощения, поэтому можно предположить, что колебание с частотой 3553 см^{-1} отвечает слабосвязанному гидроксилу. Поглощение в области деформационных колебаний воды отвечает двум интенсивным полосам и также свидетельствует о двух состояниях молекулы H_2O .

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах гидротермального гипса

$\tilde{\nu}$, см^{-1}	Отнесение	НП (C_2)	$\tilde{\nu}$, см^{-1}	Отнесение
467	$\nu_2(\text{SO}_4)$	A	1621	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
603	$\nu_4(\text{SO}_4)$	A	1686	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
670	$\nu_4(\text{SO}_4)$	A	3246	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
1042	$\nu_3(\text{SO}_4)$	A	3406	$\nu_a(\text{H}_2\text{O})$
1114	$\nu_3(\text{SO}_4)$	B	3437	$\nu_a(\text{H}_2\text{O})$
1140	$\nu_3(\text{SO}_4)$	B	3553	$\nu(\text{OH})$

Возвращаясь к вопросу о примесях, отметим, что в спектрах фиксируется слабая полоса ок. 1440 см^{-1} , которую нужно отнести к колебаниям карбонат-иона. Так, для кальцита полоса ν_3 ле-

жит в интервале $1429 - 1492 \text{ см}^{-1}$ [4]. Поскольку рентгенофазовый анализ не показывает наличия карбонатов, можно полагать, что они либо составляют гетерофазную микропримесь, либо входят как компоненты твердого раствора на основе гипса. Полоса 800 см^{-1} , хорошо заметная для образцов горячих скважин (ГК-5, ГК-37), определенно указывает на силикатную примесь, и это согласуется с результатами рентгенофазового анализа. По положению и профилю эта полоса более соответствует аморфному SiO_2 . Наконец, имеются слабые полосы валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ 2850 и 2935 см^{-1} , отмечающие присутствие органического вещества.

Обсуждение результатов

α -Гипс в равновесии с водным раствором существует при температурах $t \leq 40^\circ\text{C}$. При 40°C и атмосферном давлении происходит переход в ромбический безводный сульфат $\alpha\text{-CaSO}_4$ (α -ангидрит, *Стст*). Трехфазное равновесие $\alpha\text{-CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \sim \alpha\text{-CaSO}_4 + L$ является перитектическим и имеет характер инконгруэнтного плавления¹. При этом для гипса отмечается немонотонная зависимость растворимости от температуры с максимумом при 33°C , а для ангидрита – зависимость, монотонно убывающая (ретроградный ликвидус, рис. 3) [6, 7]. Несколько полиморфных модификаций полугидрата $(\text{CaSO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ (бассанит и др.) метастабильны относительно рассмотренных α -фаз. Существуют также высокотемпературные (β, γ) модификации безводного и метастабильная (β) двухводного сульфата кальция.

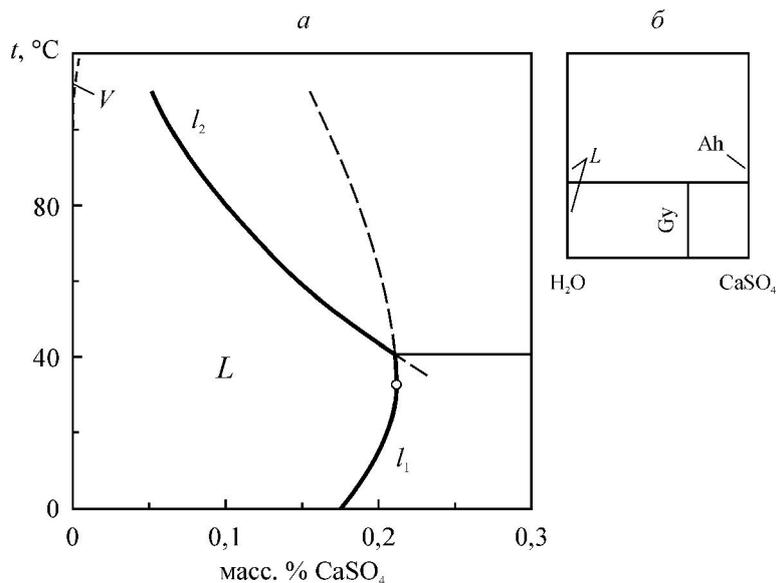


Рис. 3. Ликвидус (а) и схема фазовой диаграммы (б) системы $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (по [6]).

Gy – α -гипс; Ah – α -ангидрит; l_1 – ветвь Gy $\sim L$; l_2 – ветвь Ah $\sim L$.

В то же время жидкая фаза в этой системе склонна к пересыщению. Равновесия *гипс* \sim *жидкость* и *ангидрит* \sim *жидкость* продолжены как метастабильные друг над другом (рис. 3). Монотропные переходы (Gy $\sim L$) \rightarrow (Ah $\sim L$) и $L \rightarrow$ (Ah $\sim L$) в области, пересыщенной по ангидриту, заторможены даже при высоких температурах. Поэтому можно ожидать существование пересыщенного жидкого раствора при температуре, существенно большей 40°C . Максимальная растворимость гипса составляет 0.212 масс. % ($15,6$ ммоль/л, произведение растворимости $2,4 \cdot 10^{-4}$).

Нужно, однако, учитывать, что термальные воды имеют достаточно сложный ионный состав. Воды Карымшинского участка Верхне-Паратунского месторождения содержат щелочные металлы (Na^+ , K^+), хлорид-ионы, карбонаты и гидрокарбонаты (карбонатное протолитическое равновесие $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$), растворимые формы кремниевых и борных кислот. Водородный показатель колеблется в среднем около $8,6$, что определяется, вероятно, буферным карбонатным равновесием (концентрация гидрокарбонат-ионов составляет ок. $0,5$ ммоль/л). Концентрация сульфата кальция колеблется около $4,5$ ммоль/л (ГК-17). Другим доминирующим электролитом является хлорид натрия, концентрация которого на ГК-17 составляет $3,7$ ммоль/л, в среднем. Эти воды характеризуются как хлоридно-сульфатные кальциево-натриевые. Поэтому влияние фонового электролита на растворимость сульфата кальция достаточно описать, пренебрегая деталями, присутствием известных кон-

¹ То же равновесие можно записать как реакцию потери двух молекул воды: $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{(\alpha)} = \text{CaSO}_4^{(\alpha)} + 2\text{H}_2\text{O}^{(L)}$.

концентраций NaCl и Na₂SO₄.

Картина фазовых равновесий в системе (Na⁺, Ca²⁺) || (Cl⁻, SO₄²⁻) – H₂O обычна для подобных солевых систем. Эту систему можно рассматривать как «взаимную» ввиду обменной реакции между солями, однако из-за малой растворимости сульфата кальция стабильным оказывается разрез CaSO₄ – NaCl – H₂O. Растворимость гипса и ангидрита в присутствии NaCl увеличивается (солевой эффект), но характер температурной зависимости растворимости не меняется [8]. Как и в бинарной системе CaSO₄ – H₂O, растворимость гипса немонотонна и проходит через максимум, который при увеличении концентрации фонового электролита смещается к высоким температурам.

Таким образом, в условиях, реализующихся на наблюдаемых объектах Верхне-Паратунского месторождения, осадки гипса образуются при изливе раствора на поверхность, после его охлаждения ниже 40°C и испарения воды. В стволах скважин, особенно горячих, возможно выпадение ангидрита при температурах, при которых его растворимость сильно понижается. Роль пересыщенных состояний может сводиться к тому, что даже при высоких температурах, когда растворимость сульфата кальция минимальна, твердая фаза может не выделяться или выделяться метастабильная в этих условиях фаза гипса. При $t > 33^\circ\text{C}$ сульфат независимо от фильтрационных потоков будет стремиться к переносу из холодных областей в горячие.

Список литературы

1. Wooster W. A. On the crystal structure of gypsum CaSO₄(H₂O)₂ // Ztschr. für Kristallographie. 1977. V. 144. S. 375.
2. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
3. Сергеева А.В., Наумов А.В., Рычагов С.Н. и др. Структурная вода в гидротермальных глинах Нижне-Кошелевской термоаномалии (Южная Камчатка) по данным инфракрасной спектроскопии // Вестн. Воронежск. ун-та (геология – серия). 2012. № 2. С. 61 – 68.
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
5. International Tables for Crystallography. V. A: Space-group Symmetry Ed. by T. Hahn. Springer, 2005.
6. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
7. Справочник по растворимости. В 3-х т. Под ред. В. В. Кафарова. Т. 1: Бинарные системы. Кн. 1. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
8. Справочник по растворимости. В 3-х т. Под ред. В. В. Кафарова. Т. 3: Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. Кн. 3. Л.: Наука, 1970. 1221 с.