

С. И. НАБОКО

**ОСАЖДЕНИЕ ЯРОЗИТА ИЗ КИСЛОЙ СУЛЬФАТНОЙ ВОДЫ  
НИЖНЕ-МЕНДЕЛЕЕВСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА  
(ОСТРОВ КУНАШИР)**

Из вод термальных источников Камчатки, при выходе их из более глубоких горизонтов на поверхность, в связи с изменением внешнего давления и температуры, а также режима кислорода, осаждаются минеральные вещества.

Состав осадков отражает состав воды: из сероводородных вод при окислении  $H_2S$  выпадает сульфурит, из перегретых щелочных вод, богатых кремнекислотой, — опал, из карбонатных вод, в результате выделения  $CO_2$ , — карбонат кальция, из кислых сульфатных вод, богатых алюминием и железом, при изменении рН воды — гидроокислы алюминия и железа. Однако состав осадков только частично отражает состав вод, поскольку не все компоненты образуют нерастворимые продукты реакций.

При изучении в 1955 г. состояния вулканов на острове Кунашир (Курильские острова) мы обнаружили в русле Нижне-Менделеевского источника своеобразные осадки, состоящие из ярозита. Источник вытекает с подножия действующего вулкана Менделеева на высоте 150 м от уровня океана. Минеральный состав воды обусловлен растворением на некоторой глубине в инфильтрационных водах вулканических газов, отделяющихся от остывающей магмы, и взаимодействием образовавшихся сульфатно-хлоридных вод с породами. Не растворившиеся при тех условиях вулканические газы —  $H_2S$  и  $CO_2$  — достигали поверхности; при благоприятном рельефе, обеспечивающем скопление грунтовых и поверхностных вод, на месте их выхода образовались водоемчики с кислой сульфатной водой (табл. 1, анализ 2). На больших высотах, на крутых склонах вулкана, не благоприятных для скопления вод, выходили газовые струи. Газ в основном состоит из паров воды, углекислоты, сероводорода и сернистого ангидрида. Искусственный конденсат сольфатарных газов по своему составу близок к воде гидросольфатар (табл. 1, анализ 1). В отличие от воды Нижне-Менделеевского источника искусственный конденсат и вода гидросольфатар содержат меньше хлора. Вулканический хлористый водород частично потерялся, растворившись в инфильтрационных водах, которые вышли на поверхность (Нижне-Менделеевский источник; табл. 1, анализ 3).

Катионный состав вод в основном обусловлен составом пород, с которыми контактировали эти воды. Об интенсивном извлечении из пород минералообразующих окислов такими водами можно судить по перерож-

дению глыбы лавы, пролежавшей в русле Нижне-Менделеевского источника (табл. 2).

Из породы кислой (рН 1,63) сульфатно-хлоридной водой извлекались в основном все ее компоненты, кроме кремния и титана, которыми и обогатилась перерожденная порода. Внутренняя часть глыбы изменена меньше, чем внешняя.

Таблица 1

Состав воды в районе вулкана Менделеева (в г/л)

Компоненты	1 Конденсат сольфатных газов	2 Вода гидросольфатар	3 Вода Нижне-Менделеевского источника
H . . . . .	—	0,0080	0,0235
NH <sub>4</sub> . . . . .	Следы	—	0,0323
K . . . . .	} 0,0654	0,0069	0,1480
Na . . . . .			0,0967
Ca . . . . .	0,2018	0,0154	0,1871
Mg . . . . .	0,0303	0,0196	0,0847
Al . . . . .	—	0,2360	0,0300
Fe <sup>2+</sup> . . . . .	} 0,0280	0,0502	0,2450
Fe <sup>3+</sup> . . . . .		0,1529	0,0050
Cl . . . . .	Следы	0,2213	1,0650
SO <sub>4</sub> " . . . . .	0,0493	1,6772	1,0521
HSO <sub>4</sub> ' . . . . .	—	0,5354	0,9835
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	0,0250
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	0,0622	0,3666	0,3372
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> . . . . .	—	Нет	0,0508
Общ. мин. . . . .	—	3,2929	—
рН . . . . .	5,65	2,40	1,63
Аналитик	Е. П. Рябичкина	Е. Ф. Прокофьева	Е. П. Рябичкина

Нижне-Менделеевский источник (рис. 1) на расстояние около 15 м течет по горизонтальной площадке, спадая водопадом в реку. На выходе вода имеет температуру 92°. Она кислая (рН 1,63), сульфатно-хлоридная, минерализованная (4,28 г/л), содержит закисное железо, алюминий, кальций, магний, натрий и калий (табл. 1, анализ 3). На месте выхода воды из нее редкими пузырьками выделяются газы, состоящие из азота — 87,70%, углекислого газа — 10,55%, водорода — 0,40%, метана — 0,35% и кислорода — 1,00% (анализ К. П. Флоренского).

В 1 м от устья из воды источника осаждается сульфурит. Вода медленно течет по площадке, охлаждаясь и окисляясь. В 5—8 м от устья она имеет температуру 82°, и здесь осаждается бурый глинистый осадок. На расстоянии 10 м вода имеет температуру 70°; здесь образуются отложения, состоящие из ярозита с примесью опала. Они имеют ячеистую текстуру, плотные, бурого цвета (рис. 2).

Как видно из приведенных данных, отношения основных компонентов ярозита довольно близки к теоретическим; вода частью связана с опалом.

Таблица 2

Состав свежей лавы и лавы, пролежавшей в воде  
Нижне-Менделеевского источника

Компоненты	Свежая лава	Глыба, пролежавшая в воде Нижне-Менделеевского источника	
		внутренняя часть	внешняя часть
SiO <sub>2</sub> . . . . .	52,27	79,22	90,92
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,80	0,98	1,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,91	2,50	2,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,84	6,26	0,25
FeO . . . . .	6,58	—	—
MgO . . . . .	4,94	0,14	0,34
CaO . . . . .	19,24	0,20	0,06
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,40	0,65	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,69	0,38	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	0,35	1,67	0,09
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	0,82	8,06	1,37
Сумма . . . . .	99,64	100,06	100,09
Аналитик	В. П. Энман	В. Г. Сильниченко	

Таблица 3

## Химический состав осадка

Оксиды	Вес. %	Молек. колич.	Пересчет на ярозит
SiO <sub>2</sub> . . . . .	14,80	247	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,08	10	} 2,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37,28	232	
CaO . . . . .	0,04	—	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,17	50	} 1
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,16	33	
SO <sub>3</sub> . . . . .	25,33	317	3,82
AsO <sub>3</sub> . . . . .	0,80	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,45	692	8,33
Аналитик	В. Г. Сильниченко		

Судя по химическому анализу (табл. 3), осадок состоит на 80% из ярозита. Ярозит — натрово-калиевый, количественные отношения Na<sub>2</sub>O : K<sub>2</sub>O = 1,0 : 1,0. В воде, из которой осадился ярозит, калия больше, чем натрия, т. е. в продукты реакций натрия входил избирательно по от-

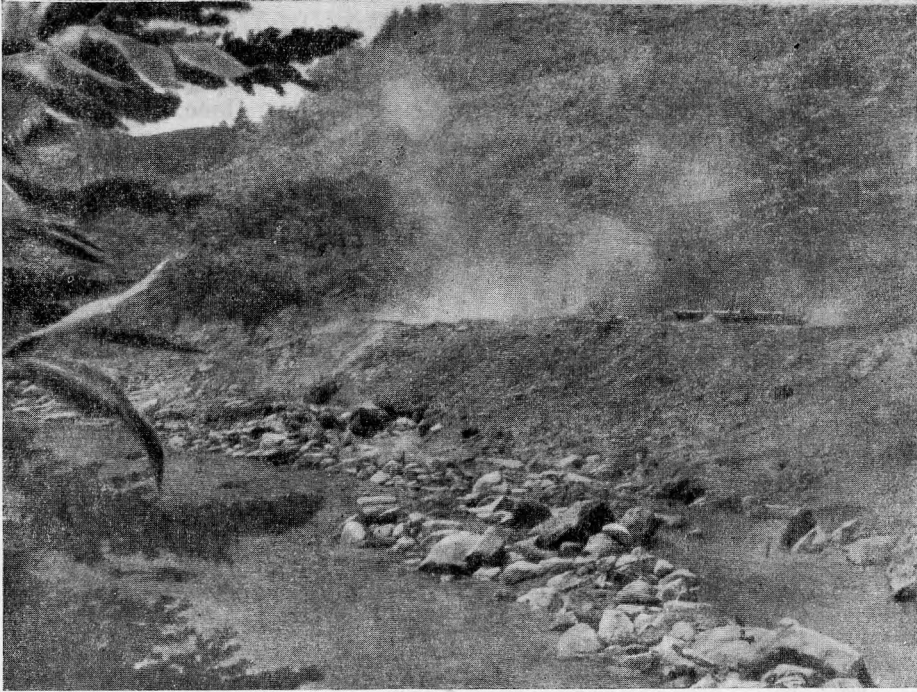


Рис. 1. Нижне-Менделеевский термальный источник у подножия вулкана Менделеева. Терраса сложена ярозитами

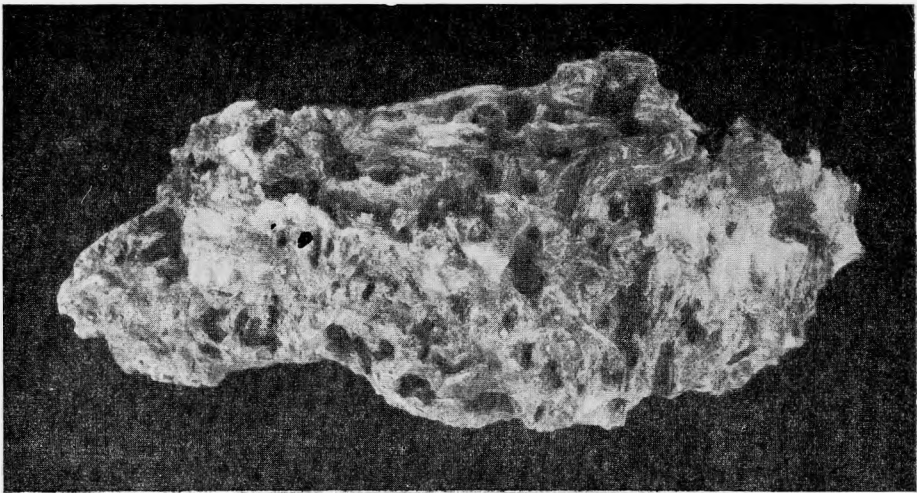


Рис. 2. Образец ярозита, отложившегося в русле Нижне-Менделеевского источника. Нат. вел.

ношению к калию. Алюминий в ярозите присутствует в незначительных количествах, замещая железо в пропорции 1 : 34 (в воде Al : Fe = 1 : 8).

При пересчете химического анализа на минерал получаем ярозит состава  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Спектроскопически в ярозите

дополнительно определены: Pb — 0, n%, Ga — 0,00 n%, V — 0,00 n%, Mo — 0,000 n%, Zr — 0,00 n%.

Под микроскопом в агрегатах ярозита видны зерна неправильной формы, часто удлинённые, а также тупые ромбоэдры. Плеохроизм от светло-желтого до бурого. Минерал одноосный или с малым углом оптических осей, отрицательный; No = 1,727.

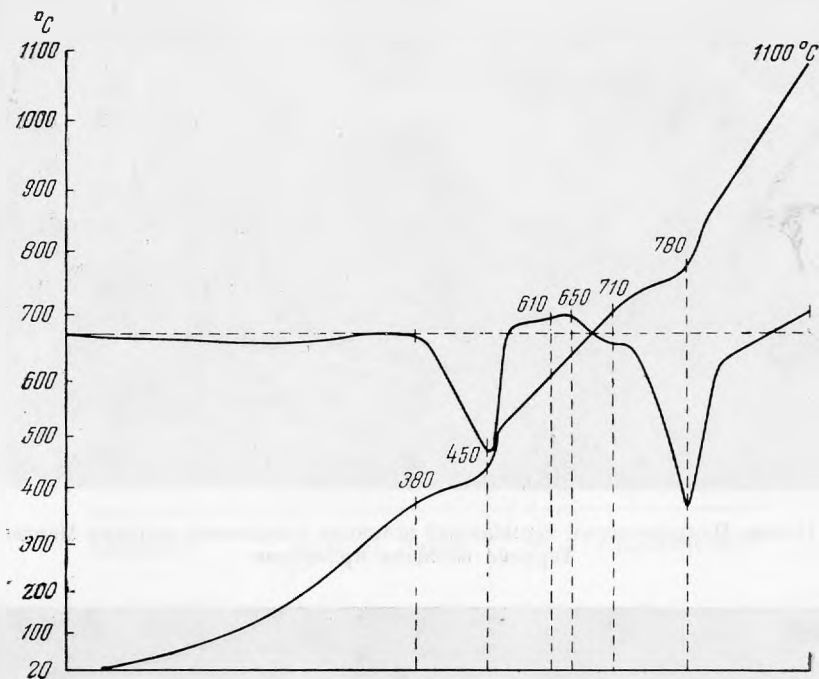


Рис. 3. Термограмма ярозита

На термограмме (рис. 3) нашего кали-натрового ярозита зафиксированы два равноценных эндотермических эффекта в интервалах температур 380—450 и 710—780°. Первый, согласно исследованиям А. И. Цветкова и Е. П. Вальяпихиной (1955), соответствует потере кристаллизационной воды, второй — диссоциации сернокислого железа.

Экзотермический эффект, как бы срезающий первый эндотермический эффект, характерный для ярозитов, у нашего образца соответствует температуре 610—650°, но выражен не резко.

Рентгенограмма нашего натрово-калиевого ярозита близка к таковой натрового ярозита (табл. 4).

Кали-натровый ярозит осаждался из кислой воды (рН 1,63), содержащей сульфаты и хлориды закисного железа, алюминия, кальция, магния, натрия и калия при ее охлаждении (с 92 до 70°) и окислении. Сульфат железа, натрия и калия мог пойти в нерастворимый продукт реакции в случае образования основной соли. Сульфат закисного железа, содержащийся в воде, при выходе ее на поверхность окислился. При этом для возникновения нормального сульфата окисного железа оказалось недостаточно аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ , в результате чего и образовалась основная соль. Осаждение ярозитов из воды Нижне-Менделеевского источника сходно

с осаждением ярозитов из рудничных вод, описанных Н. И. Хитаровым и Е. П. Муликовской (1940). Согласно данным этих авторов, из пробы минерализованной кислой сульфатной воды, богатой железом, собранной на глубине 180 м в выработке, пройденной в пиритизированных сланцах, после года стояния выпал осадок ярозита. Ярозит, по данным этих авторов, выпал в результате перехода закисного железа в окисное.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния ярозита  
(Fe — антикатод)

Ярозит с о-ва Кунашир			Стандартные данные для ярозита	
Номера линий	I	$d_x$	I	$d_x$
1	5	5,09	9,5	5,02
2	3	3,64	2	3,65
3	5	3,39	5р.	3,37
4	10 дв.	3,07	10	3,10; 3,03
5	5	2,85	6	2,75
6	7	2,52	6	2,51
7	9	2,27	8	2,21
8	4	2,17	р (9)	—
9	8	1,970	8	1,967
10	3	1,931	—	—
11	2	1,900	5	1,891
12	9	1,822	8	1,822
13	7	1,535	4ш.	1,548
14	9	1,503	5	1,492
15	5	1,478	7	1,465
16	8	1,336	4	1,337
17	3	1,290	1	1,295
18	8	1,246	4	1,234
19	7	1,189	4	1,186
20	6	1,160	—	—
21	8	1,150	2	1,145
22	7	1,125	7	1,123
23	5	1,088	1	1,090
24	8	1,052	—	—
25	3	1,043	Зр.	1,030
26	6	1,014	6р.	1,995

Отличие наших условий от описанных Н. И. Хитаровым и Е. П. Муликовской заключается в том, что из воды Нижне-Менделеевского источника, богатой сульфатом закисного железа, ярозит выпадал при одновременном охлаждении и окислении воды.

В местах слияния кислых сульфатных вод с водами текущей здесь речки (менее концентрированными и менее кислыми) на дне осаждался бурый рыхлый осадок, отличающийся от ярозита значительно

большим количеством окислов железа. Состав этого осадка следующий (в %):

SiO <sub>2</sub> . . . . .	6,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	60,03
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O . . . . .	0,10
SO <sub>3</sub> . . . . .	12,44
AS <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,65
H <sub>2</sub> O . . . . .	17,35
<hr/>	
Сумма . . . . .	100,28

Аналитик В. Г. Сильниченко

При слиянии вод происходило разбавление кислой воды термальных источников, богатой сульфатом железа, и в связи с этим уменьшались ее концентрация и кислотность. Действительно, в месте впадения кислых вод ручья в речку величина рН воды составляла около 3, и здесь осадок не выпадал. На некотором расстоянии от места слияния, где начинал осаждаться ржавый глинистый осадок, величина рН воды достигала 4,6.

Таким образом, образование и осаждение ярозитов или гидратов окислов железа из сульфатных вод близкого состава зависели от разбавления их и изменения, в связи с этим, концентрации и кислотности растворов. При разбавлении богатых железом кислых сульфатных вод пресными водами образовались, вместо ярозита или совместно с ним, гидраты окислов железа.

Наши наблюдения подтверждают предположения Ф. В. Чухрова (1950) о значении для образования ярозитов степени разбавления растворов, которая определяет концентрацию в них компонентов ярозита. При значительном разбавлении, вследствие понижения концентрации, гидролиз сульфата железа усиливается настолько, что вместо основного сульфата — ярозита образуются окислы железа. Именно этим объясняется отсутствие ярозита в зоне окисления Карабашского рудного месторождения, в то время как он осаждается в лабораторных условиях из рудничных вод того же месторождения. В пробе воды из глубоких горизонтов месторождения переход закисного железа в окисное не сопровождался разбавлением раствора.

Вероятно, осаждение ярозитов из природных термальных кислых сульфатных вод представляет более частое явление, чем это известно в литературе. Так мощные (сотни тысяч тонн) отложения ярозитов и фосфатов железа в районе Тиатаровых термальных источников на северном склоне вулкана Тангубин (Восточная Ява) долго ошибочно принимались за кремнистые туфы (Vermelen, 1949). Ярозиты осаждаются из вод Тиатаровых источников и в настоящее время.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хитаров Н. И. и Муликовская Е. П. Некоторые данные о генезисе ярозитов.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 10, минер.-геохим. серия, № 2, 1940.
- Цветков А. И. и Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 157, 1955.
- Чухров Ф. В. Образование ярозитов в зоне окисления.— Докл. АН СССР, т. XXII, № 4, 1950.
- Vermelen. The geology of Indonesia, 1949.