

УДК 544.342-14

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА ТЕРМОАНОМАЛИЯХ С АММОНИЙНО-СУЛЬФАТНЫМИ ТЕРМАЛЬНЫМИ ВОДАМИ: РОЛЬ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH)

© 2022 г. А. В. Сергеева<sup>а</sup>, \*, Е. С. Житова<sup>а</sup>, А. А. Нуждаев<sup>а</sup>, М. А. Назарова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пуйна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

\*e-mail: anastavalers@gmail.com

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 21.04.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Изучен фазовый состав смесей солей, полученных путем выпаривания поровых растворов глин, сформировавшихся на термальных полях гидротермальных систем Южной Камчатки с разгружающимися на поверхности слабокислыми сульфатными водами. Среди полученных солей наиболее часто встречаются фазы, минеральными аналогами которых являются чермигит, галотрихит, буссенготит, масканьит; менее распространены гипс, коктаит, алюмонатриевые квасцы и алуноген; еще реже встречаются мелантерит, ромбоклаз, вантгоффит, кокимбит и билинит, а также пиккерингит и метавольтин. Гидролиз ионов растворенных солей обуславливает водородный показатель (pH) поровых растворов. Кристаллогидраты  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , которые в природе представлены такими минералами, как буссенготит, коктаит, масканьит и мелантерит, образуются в диапазоне pH = 4.5–7, а вантгоффит  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$  кристаллизуется из растворов с pH = 7–8. Гидратированные сульфаты Al: чермигит, K- и Na-квасцы кристаллизуются при pH ~ 4, кристаллизация галотрихита, пиккерингита и алуногена начинается при pH < 3.5. У растворов сульфатов  $\text{Fe}^{3+}$  водородный показатель ниже, чем у растворов сульфатов  $\text{Al}^{3+}$  той же концентрации. Концентрированный раствор ромбоклаза имеет pH ~ 1, а концентрированные растворы кокимбита и билинита имеют pH ~ 3 и ниже. Приведены расчетные значения водородного показателя поровых растворов для смесей выпаренных из него солей. В случае нескольких солей водородный показатель раствора обусловлен его концентрацией и относительным содержанием сульфатов.

*Ключевые слова:* термальное поле, поровый раствор, протолитическое равновесие, гидролиз, минералообразование, термальные воды, кислотность, сульфаты, аммоний

DOI: 10.31857/S0203030621060092

### ВВЕДЕНИЕ

Постмагматическая вулканическая деятельность широко проявлена на п-ве Камчатка (Дальний Восток, Россия), который является одним из наиболее активных вулканических мест планеты. К таким обстановкам относятся фумаролы, сульфатары и термальные поля, в пределах последних происходит разгрузка гидротермальных растворов. Данные обстановки характеризуются специфическими геохимическими и термодинамическими условиями, что и определяет уникальность процесса минералообразования.

Фумаролы окислительного типа широко известны среди минералогов. Фумаролы локализованы в пределах шлаковых конусов Толбачинского дола, приуроченного к вулкану Плоский Толбачик (Центральная Камчатка), где на протяжении 40 лет были открыты более 123 минеральных видов, что является рекордным по количеству новых минера-

лов на сравнительно небольшой площади [Пеков и др., 2020; Rekov et al., 2020; Вергасова, Филатов, 2016]. Среди российских объектов также примечательны в минералогическом контексте фумаролы вулканов Кудрявый (Курильская островная дуга, Россия), характеризующиеся рениевой минерализацией [Korzhinsky et al., 1994; Chaplygin, 2009; Знаменский, 2005] и Мутновский (Камчатка, Россия), где обнаружены весьма оригинальные фазы с Cd, Bi, Pb, Tl и As в качестве основных элементов [Zelenski, Bortnikova, 2005]. Существенное количество новых минералов фумарольной формации открыто в последние десятилетия на вулкане Вулькано (Липарские острова, Италия), исследователи которого отмечают уникальность аммониевой минерализации объекта [Pinto et al., 2014; Garavelli et al., 2014; Demartin et al., 2015, 2019]. Одним из наиболее детально охарактеризованных объектов мира в плане фумарольной минерализации является вулкан Везу-

вий (Кампания, Италия), где открытие новых минеральных видов продолжается [Demartin et al., 2014; Rossi et al., 2014; Campostrini et al., 2019]. Целый ряд новых минералов Cu и V для фумарол вулкана Изалько (Сальвадор) описан в работах [Birnie et al., 1979; Hughes, Hadidiacos, 1985; Robinson et al., 1987; Hughes et al., 1980, 1987a, 1987b]. Обзор по фумарольным минералам вулканов Тирренского вулканического пояса (Италия) и Эгейской вулканической дуги (Греция) насчитывает более 200 видов [Balić-Žunić et al., 2016]. Стоит отметить, что минералообразование в верхней зоне фумаролы, так называемой зоне “горячего гипергенеза” [Пеков и др., 2020], может иметь сходство с минералообразованием на термальных полях за счет невысоких температур в устье фумарол и проникновения в нее метеорных вод.

Процессы образования минералов в фумаролах и на термальных полях сходны, но минеральное разнообразие термальных полей описано существенно более скудно. К редким примерам исследования фазового состава поверхностных солей термальных полей можно отнести работы по гидротермальной системе Лассен [McHenry et al., 2017] и термальному полю Салтон Си (оба объекта находятся в Калифорнии, США) [Adams et al., 2017], гейзерному полю вулкана Уалька (Анды, южный Перу) [Ciesielczuk et al., 2013], термальному полю Даллол (северный Афар, Эфиопия) [Cavalazzi et al., 2019], термальным источникам Женжу (Тэнчун, Китай) [Luo et al., 2019]. Данные низкотемпературные термопроявления зачастую рассматриваются авторами как аналоги марсианских объектов, в том числе марсианских гидротермальных месторождений, ввиду близости ассоциации минералов, проявленных на поверхности [Rodriguez, van Bergen, 2016; Fernández-Remolar et al., 2005].

Образование поверхностных солей на термальных полях является комплексным процессом, в котором минералы могут формироваться в различных обстановках: 1) вокруг парогазовых струй, что подобно фумарольным минералам, или же 2) за счет выпаривания гидротермального раствора, циркулирующего в приповерхностной части. Минералогическому и кристаллохимическому описанию ряда минералов, формирующихся на поверхности термальных полей Южной Камчатки, посвящены работы [Zhitova et al., 2018, 2019; Sergeeva, 2019; Sergeeva et al., 2019, 2020].

В рамках исследования, в лабораторных условиях, путем выпаривания природного гидротермального раствора с термальных полей Южной Камчатки (Россия), проведено изучение минералоподобных (искусственно полученных) фаз и показана связь между образованием определенных ассоциаций и величиной водородного показателя (pH). Водородный показатель приповерх-

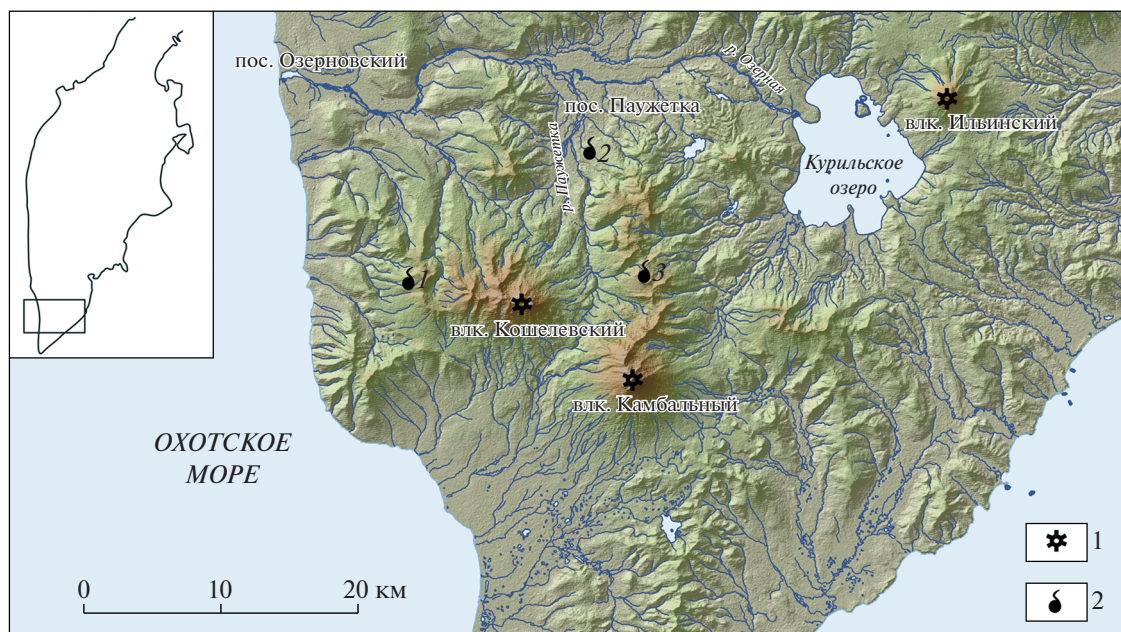
ностных гидротермальных растворов определяет минеральный состав вторичных новообразованных минералов, образующихся на поверхности термального поля. Величина водородного показателя определяется легкорастворимыми солями, присутствующими в растворе и кристаллизующимися по мере его испарения. Концентрирование растворов, сопровождающее испарение, приводит к резкому изменению водородного показателя по нормали вблизи дневной поверхности, что может являться одной из причин локальной неоднородности минерального состава. Приведен расчет водородного показателя природных гидротермальных растворов, зависимость водородного показателя от концентрации соли в растворе  $pH(C^{соля})$ , и экспериментально смоделирован процесс низкотемпературного минералообразования. Работа является шагом на пути к пониманию процесса низкотемпературного минералообразования на термальных полях. В природе процессы низкотемпературного минералообразования осложнены взаимодействием с атмосферой, колебаниями температуры и т.д.

## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И МЕСТА ОТБОРА ПРОБ

Кошелевский вулканический массив расположен на границе Паужетской вулканотектонической структуры в ее юго-западной части. Массив представляет собой четвертичную вулканическую постройку протяженностью до 10 км, состоящую из разновозрастных вулканических сооружений, вытянутых в субмеридиональном направлении. С данным массивом связана существующая в его недрах Кошелевская гидротермальная система, к которой приурочено крупное Нижне-Кошелевское (НК) термальное поле, на котором отбирались образцы для данной работы (рис. 1, 2).

Паужетская гидротермальная система и связанное с ним одноименное геотермальное месторождение является одним из наиболее изученных на Камчатке. Система расположена в районе северо-западного подножия Камбального вулканического хребта и связана с мощным комплексом Паужетской свиты вулканогенно-осадочных пород. На месторождении выделяется несколько крупных термальных полей, одним из которых является Восточно-Паужетское термальное поле (ВПП) [Пийп, 1965; Гидротермальные системы ..., 1976; Белоусов, 1978; Рычагов и др., 1993; Рычагов, 2003] (см. рис. 1, 2).

Камбальный вулканический хребет представляет собой группу сильно эродированных разновозрастных (от плейстоцена до голоцена) вулканических построек, вытянутых в субмеридиональном направлении. В южной части хребта замыкает действующий вулкан Камбальный, последнее извержение которого произошло в марте—апре-



**Рис. 1.** Южная часть Камчатского полуострова.

1 – действующие вулканы; 2 – термальные поля: 1 – Нижне-Кошелевское, 2 – Восточно-Паужетское, 3 – Южно-Камбальное Центральное. На вкладке – расположение исследованных гидротермальных систем в пределах Камчатского полуострова.

ле 2017 г. [Гирина и др., 2017; Рычагов и др., 2017]. В недрах хребта заключена крупная гидротермальная система [Рычагов и др., 1993], представленная на поверхности тремя группами гидротерм [Гидротермальные системы ..., 1976]. Проявления гидротермальной активности в виде отдельных котлов и паровых струй наблюдаются практически по всей площади Камбального хребта. Южно-Камбальное термопроявление из всех геотермальных структур Камбального хребта наиболее приближено к вулкану и предположительно имеет связь с его периферическим магматическим очагом [Рычагов и др., 1993]. Южно-Камбальное термопроявление состоит из трех крупных термальных полей, в том числе Южно-Камбальное Центральное (ЮКЦ), пробы с которого приводятся в работе.

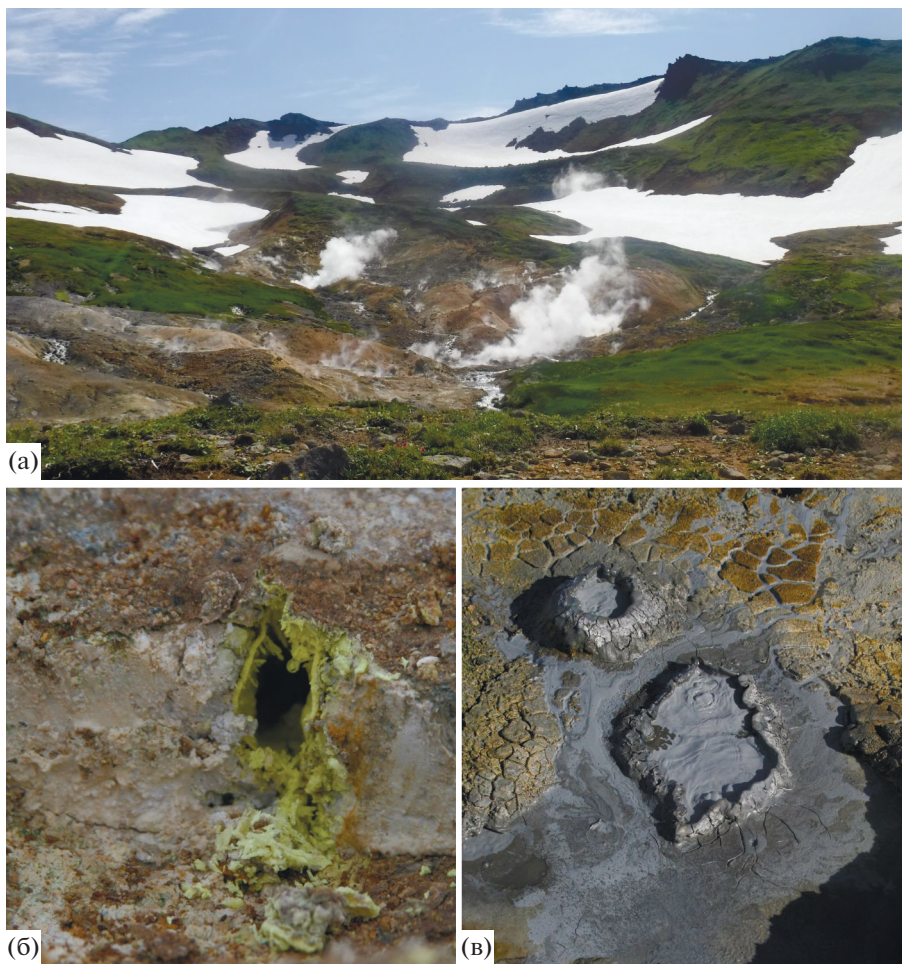
Наиболее характерными термопроявлениями Нижне-Кошелевского, Восточно-Паужетского и Южно-Камбального Центрального термальных полей являются водно-грязевые котлы, мощные пульсирующие источники, термальные озера, парогазовые струи и парящие грунты (см. рис. 2). Верхняя часть термальных полей сложена глинистой шапкой, образованной в результате переработки исходных пород гидротермальным флюидом. Температура грунтов, как правило, не превышает  $100^{\circ}\text{C}$ , температура в устье парогазовых струй (мофетт) может достигать  $120^{\circ}\text{C}$ , при средних значениях  $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$ , температура разгружающихся вод может достигать  $98^{\circ}\text{C}$ .

Термальные воды, разгружающиеся в пределах Кошелевского вулканического массива (в т. ч. Нижне-Кошелевское термального поля), в основном относятся к кислым или слабокислым ( $\text{pH} = 3\text{--}5.8$ ), хотя изменения  $\text{pH}$  зарегистрированы и в более широких пределах – от 2.4 до 7.0. По составу термальные воды сульфатные, аммониевые или  $\text{Ca}(\text{Na})$ -аммониевые с повышенным содержанием кремнекислоты ( $95\text{--}175$  мг/л). Общая минерализация составляет в среднем  $0.6\text{--}0.8$  г/л и достигает  $2.5$  г/л для вод водногрязевых котлов [Калачева и др., 2016]. Стоит отметить, что термальные воды, разгружающиеся на термальных полях Паужетской, Кошелевской и Камбальной гидротермальных систем, в целом имеют аммонийно-сульфатный состав [Набоко, 1980].

Отбор проб глин проводился на трех термальных полях южной Камчатки, приуроченных к таким основным структурам, как Кошелевский вулканический массив (Нижне-Кошелевское термальное поле), Паужетская гидротермальная система и одноименное геотермальное месторождение (Восточно-Паужетское термальное поле), Камбальный вулканический хребет (Южно-Камбальное Центральное термальное поле) (см. рис. 1).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Материалы.** Образцы глин были отобраны с 23 точек на поверхности Южно-Камбального, Нижне-Кошелевского и Восточно-Паужетского



**Рис. 2.** Южно-Камбальное Центральное термальное поле. а – общий вид; б – устье парогазовой струи с отложениями самородной серы; в – грязеводный котел.

термальных полей из различных локальных обстановок: с устьев парогазовых струй ( $T = 84\text{--}97^\circ\text{C}$ ), бортов грязеводных котлов ( $T = 24\text{--}84^\circ\text{C}$ ) и прогретых грунтов ( $T = 16\text{--}77^\circ\text{C}$ ) (табл. 1).

Для получения водной вытяжки навеску глины массой 50.00 г размешивали в дистиллированной воде объемом 200.0 мл. На магнитной мешалке смесь диспергировали до тех пор, пока во взвеси не исчезали комки глины, и на поверхности не формировалась устойчивая воронка от вращения мешалки. После этого взвесь отстаивалась с целью оседания основной массы глины. Затем проводили центрифугирование и фильтрование, после всех процедур получали прозрачный раствор, заданный объем которого (50 мл) количественно выпаривали в сушильном шкафу при температуре от 70 до 100 $^\circ\text{C}$ , а массу сухого остатка взвешивали и определяли содержание солей в водной вытяжке. Для пересчета содержания солей в водной вытяжке на содержание в поровом растворе необходимо знать влажность глины. На рис. 3 показана схема, согласно которой были найдены

концентрации солей в поровых растворах. Влажность глины определяли путем прокаливания навески глины массой 5.00 г в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105 $^\circ\text{C}$ . Расчет содержания солей в поровом растворе проводили по формуле

$$\omega_{\text{пор.раствор}}^{\text{мин.}} = \omega_{\text{водн.выт.}}^{\text{мин.}} \left( 1 + \frac{200}{50\omega_{\text{гл.}}^{\text{H}_2\text{O}}} \right).$$

Здесь  $\omega_{\text{пор.раствор}}^{\text{мин.}}$  – концентрация солей (минерализация) в поровом растворе,  $\omega_{\text{водн.выт.}}^{\text{мин.}}$  – концентрация солей (минерализация) в водной вытяжке из глины,  $\omega_{\text{гл.}}^{\text{H}_2\text{O}}$  – влажность глины.

Для полученных растворов был выполнен и традиционный анализ макрокомпонент водной вытяжки с целью более точного определения содержания солей в растворах (табл. 2).

**Методы.** Фазовый состав полученных солей изучался с помощью аналитических методов исследования в лабораторных условиях.

Таблица 1. Солевой состав сухих остатков поровых растворов глин

Термальное поле	Тип термо-проявления	Температура грунта, °С	Минералы глинистые	Минеральные аналоги идентифицированных солей, полученных в процессе выпаривания	pH <sup>(1)</sup>	
ЮКЦ-7/18Г	Прогретый грунт	16	Смектит	Алуноген, мелантерит, ромбоклаз, вантгофтит, пиккерингит, буссенготит	2.5	
ЮКЦ-8/18Г		16	Каолинит	Галотрихит, пиккерингит, гипс	4.0	
ЮКЦ-1/18Г		25	Смектит	Чермигит, галотрихит, мелантерит, буссенготит, Na-квасцы	4.0	
ЮКЦ-6/18г		30	Каолинит, смектит	Чермигит, Na-квасцы, пиккерингит, мелантерит, гипс	4.2	
ЮКЦ-4/18г		77	Каолинит, смектит	Масканьит, коктаит, буссенготит, вантгофтит	5.6	
ЮКЦ-3/18г-2		Устье парогазовой струи	85	Каолинит	Чермигит, масканьит, гипс, галотрихит	4.4
ЮКЦ-3/18г	88			Бассанит, масканьит, чермигит, галотрихит, пиккерингит	4.5	
ЮКЦ-2/18г	97			Масканьит, вантгофтит, коктаит	5.6	
ЮКЦ-5/18г	Грязе-водный котел	69	Смектит	Чермигит, Na-квасцы, пиккерингит, мелантерит, алуноген, гипс	4.1	
ВПП-7/18-1		Прогретый грунт	63	Каолинит	Чермигит, буссенготит	4.3
ВПП-4/18-тп			68		Буссенготит, метавольгин	3.9
ВПП-6/18-тп			87		Чермигит, буссенготит, бассанит	4.2
ВПП-5/18-тп			99		Чермигит, буссенготит, гипс	4.4
ВПП-3/18-пгс		101		Галотрихит, чермигит, алуноген	4.1	
ВПП-1/18-тп		Устье парогазовой струи	91		Масканьит	5.9
ВПП-2/18-пгс			98		Масканьит, коктаит, буссенготит	5.7
НК-5/18		Прогретый грунт	49	Каолинит, смектит	Кокимбит, билинит, ромбоклаз	1.7
НК-1/18-2			91	Каолинит	Галотрихит, чермигит, масканьит, буссенготит	4.2
НК-2/18-1	95		Каолинит, смектит	Чермигит, Na-квасцы, билинит	4.0	
НК-1/18-2	98		Каолинит	Масканьит, коктаит, гипс	5.5	
НК-4/18	98		Каолинит	Чермигит	4.2	
НК-2/18-2	99		Каолинит, смектит	Масканьит, билинит	3.8	
НК-3/18	107		Каолинит	Масканьит, коктаит, буссенготит	5.7	

Примечание. Идеальная формула минерального аналога и частота встречаемости соли среди исследованных образцов. Часто встречаемые соли:  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  чермигит;  $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  галотрихит;  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  буссенготит;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  масканьит. Соли со средней частотой встречаемости:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  гипс/бассанит;  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  коктаит;  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  Na-квасцы;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  алуноген. Редкие соли:  $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  мелантерит;  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ромбоклаз;  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$  вантгофтит;  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кокимбит;  $\text{Na}_6\text{K}_2\text{FeFe}_6(\text{SO}_4)_{12}\text{O}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  метавольгин. <sup>(1)</sup> Расчет pH выполнен по уравнениям (1)–(4).

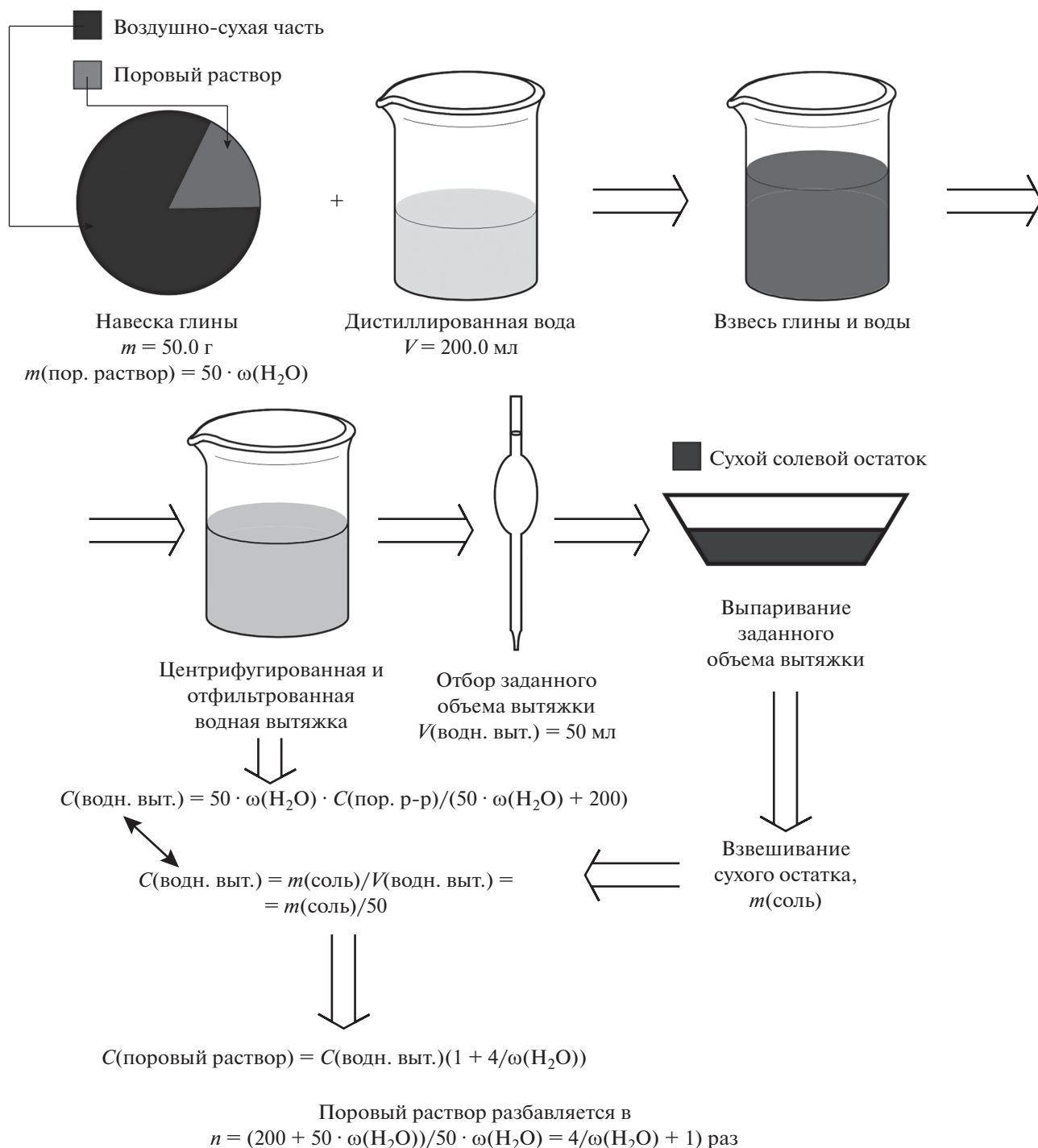


Рис. 3. Схема определения концентрации солей в поровом растворе.

**Порошковая рентгенография.** Рентгенограммы солей записаны с помощью рентгеновского дифрактометра XRD 7000 Shimadzu в диапазоне 6–60 град.  $2\theta$ , шаг 0.1 град.  $2\theta$ , скорость сканирования 1 град./мин (эквивалентно выдержке в точке 6 с). Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием базы данных ICSD.

**Инфракрасная спектроскопия.** Инфракрасные (ИК) спектры солей были записаны с помощью ИК спектрофотометра с Фурье-преобразованием IRAffinity-1 (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел 4000–400  $\text{см}^{-1}$ , с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  и числом сканов 100. Для записи спектров образцы растирали в агатовой ступке с бромидом калия и

Таблица 2. Солевой и ионный состав поровых растворов Южно-Камбального Центрального поля

Обозначение точки отбора	Содержание в поровом растворе, мг-экв/л										Пересчет катионного состава на солевой состав, ммоль/л		
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub> (раст.)	влажность глин, мас. %
ЮКЦ-1/18Г	3.1	284.6	3.8	—	—	2.6	27.9	151.1	25.9	5.6	9.6	33	NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 4 (NH <sub>4</sub> )Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 12 Fe(SO <sub>4</sub> ) · 7H <sub>2</sub> O: 9 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 10 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 1 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 14 MgSO <sub>4</sub> · 3Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-2/18Г	2.9	29.4	2.7	—	1.2	0.2	—	—	27.4	3.5	—	35	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-3/18Г	2.5	1120.7	—	—	790.8	1.7	24	281.5	21.2	4.6	22.9	41	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-3/18Г-2	2.9	965.5	1.2	0.4	869.3	3.2	0.9	27.1	33.3	3.4	—	36	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-4/18Г	2.8	4.0	2.1	—	1.0	1.0	—	16.8	16.5	3.4	6.8	37	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-5/18Г	2.9	58.0	3.2	—	1.6	2.9	1.4	6.5	14	—	37.2	44	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-6/18Г	2.4	208.3	1.9	—	—	7.7	19.7	64.4	15.1	2.8	31.1	44	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-7/18Г	2.7	112.7	2.5	0.7	4.6	7.0	15.7	22.1	1.5	1.6	22.4	39	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17
ЮКЦ-8/18Г	1.9	53.3	2.4	—	2.0	0.5	3.0	7.2	0.1	23	1.1	7.9	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: 0.61 NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O: 13 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 9.7 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 395 FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O: 8 CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O: 435 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 17

Таблица 3. Формы нахождения ионов в растворе

Ион	Формулы частиц, участвующих в равновесиях в растворе
Al <sup>3+</sup>	[Al <sup>3+</sup> ], [AlOH <sup>2+</sup> ], [Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ], [Al(OH) <sub>3</sub> ], [AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ], [Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
Fe <sup>3+</sup>	[Fe <sup>3+</sup> ], [FeOH <sup>2+</sup> ], [Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ], [Fe(OH) <sub>3</sub> ], [FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ], [Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
Fe <sup>2+</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ], [FeOH <sup>+</sup> ], [Fe(OH) <sub>2</sub> ], [FeSO <sub>4</sub> ]
Ca <sup>2+</sup>	[Ca <sup>2+</sup> ], [CaOH <sup>+</sup> ], [CaSO <sub>4</sub> ]
Mg <sup>2+</sup>	[Mg <sup>2+</sup> ], [MgOH <sup>+</sup> ], [Mg(OH) <sub>2</sub> ], [MgSO <sub>4</sub> ]
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ], [NH <sub>4</sub> OH]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], [HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ], [AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ], [Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ], [Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], [FeSO <sub>4</sub> ], [CaSO <sub>4</sub> ], [MgSO <sub>4</sub> ]
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

прессовали в таблетки в соотношении 200 мг KBr и около 4 мг исследуемого вещества. Фоновый ИК спектр от KBr записывался отдельно и автоматически вычитался из полученного спектра.

**Методика расчетов.** В процессе подготовки водных вытяжек и сухих солевых остатков было выполнено определение влажности глин, а затем определена общая масса выкристаллизовавшихся солей, большая часть которых являлась кристаллогидратами. Далее было определено общее содержание солей в пересчете на 1 л порового раствора. Количественный состав сухого остатка определялся методом Ритвельда [Rietveld, 1969] при уточнении профильных параметров (полуширины и интенсивности рефлексов) полученных порошковых рентгенограмм с помощью алгоритма, встроенного в программу Powder Cell 2.4 [Bish, 1993]. Метод Ритвельда широко используется в области наук о Земле для определения количественных соотношений минералов, рефлексы которых зарегистрированы на порошковой рентгенограмме. В рамках настоящей работы данный метод был использован для определения количественных соотношений между зарегистрированными фазами с тем, чтобы впоследствии найти концентрацию каждой соли в поровом растворе.

Параллельно состав сухого солевого остатка был определен по макрокомпонентному составу поровых растворов. Макрокомпонентный состав получен при исследовании водных вытяжек глинистых образцов, после пересчета, с учетом влажности глин. Определение солевого состава по оценке состава сухого остатка методом Ритвельда и по макрокомпонентному составу поровых растворов дает близкие содержания солей, если их концентрации в диапазоне ~0.5–20 ммоль/л, заметные расхождения начинаются в области высоких концентраций соли. В этом случае приоритет имеют данные макрокомпонентного состава растворов.

В работе рассматривается система равновесий, включающая образование гидроксокомплексов, сульфатных комплексов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, протонирование сульфат-иона. В табл. 3 показаны формы ионов, учтенные при расчете форм нахождения в поровом растворе.

Частицы, участвующие в протолитических равновесиях, распределяются на несколько форм. Для всех ионов были составлены уравнения сохранения, учитывающие их формы нахождения в растворе:

$$f^{Me^{z+}}(X_1 \dots X_8) = [Me^{z+}] \left[ 1 + \sum_{n=1}^3 K_n^{уст.Me^{z+}} \left( \frac{K_w}{[H^+]} \right)^n + \sum_{n=1}^2 K_n^{уст.[Me^{z+}(SO_4)_n]^{3-2n}} [SO_4]^{2n} \right] - C^{Me^{z+}} \quad (1)$$

Переменные  $X_1 \dots X_8$  являются равновесными концентрациями  $[NH_4^+]$ ,  $[Fe^{2+}]$ ,  $[Fe^{3+}]$ ,  $[Mg^{2+}]$ ,  $[Ca^{2+}]$ ,  $[Al^{3+}]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ ,  $[H^+]$ . Аналитическая концентрация катиона металла ( $Me$ ) с зарядом  $z+$ , независимо от формы нахождения, обозначена  $C^{Me^{z+}}$ .

В расчете используются 7 уравнений баланса по каждому из ионов  $[NH_4^+]$ ,  $[Fe^{2+}]$ ,  $[Fe^{3+}]$ ,  $[Mg^{2+}]$ ,  $[Ca^{2+}]$ ,  $[Al^{3+}]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ , а в качестве восьмого – выступает баланс зарядов (2). Величины  $K_n^{уст.Me^q}$  являются полными константами устойчивости комплексов вида  $[Me(OH)_n]^q$ , где  $n$  – координационное число,  $q$  – заряд комплексной частицы. Полные константы устойчивости сульфатных комплексов обозначены  $K_n^{уст.[Me(SO_4)_n]^q}$ , их числовые значения взяты из работы [Зинченко, 2004].



$$\begin{aligned}
 & [\text{NH}_4^+] + \sum_0^1 (2-n)[\text{Fe}(\text{OH})_n^{2-n}] + \\
 & + \sum_0^2 (3-n)[\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}] + \sum_0^2 (3-n)[\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}] + \\
 & + [\text{AlSO}_4^+] + [\text{FeSO}_4^+] + \sum_0^1 (2-n)[\text{Ca}(\text{OH})_n^{2-n}] + (2) \\
 & + \sum_0^1 (2-n)[\text{Mg}(\text{OH})_n^{2-n}] + C^{\text{Na}^+} + [\text{H}^+] = \\
 & = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-].
 \end{aligned}$$

Для аммония и сульфата уравнения сохранения выглядят согласно (3), (4).

$$f^{\text{NH}_4^+}(X_1 \dots X_8) = [\text{NH}_4^+] \left[ 1 + \frac{1}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}^{\text{дис.}}} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right] - C^{\text{NH}_4^+}. \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 f^{\text{SO}_4^{2-}}(X_1 \dots X_8) &= [\text{SO}_4^{2-}] \left[ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HSO}_4^-}^{\text{дис.}}} + K^{\text{уст. FeSO}_4} [\text{Fe}^{2+}] + \right. \\
 &+ K^{\text{уст. MgSO}_4} [\text{Mg}^{2+}] + K^{\text{уст. CaSO}_4} [\text{Ca}^{2+}] + \\
 &+ \sum_{n=1}^2 n K_n^{\text{уст. [Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_n]^{3-2n}} [\text{Fe}^{3+}] [\text{SO}_4^{2-}]^n + \\
 &+ \left. \sum_{n=1}^2 n K_n^{\text{уст. [Al}^{3+}(\text{SO}_4)_n]^{3-2n}} [\text{Al}^{3+}] [\text{SO}_4^{2-}]^n - C^{\text{SO}_4^{2-}} \right]. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Мольные доли различных конкретных форм  $\alpha_{[\text{MeX}_n^q]}$  находили по формуле (5), где  $[\text{MeX}_n^q]$  – равновесная концентрация комплекса,  $[\text{Me}^{z+}]$  – активность гидратированного катиона,  $[X]$  – активность свободного лиганда ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Согласно [Зинченко, 2004], были использованы коэффициенты активности.

$$\alpha_{[\text{MeX}_n^q]} = \frac{[\text{MeX}_n^q]}{C(\text{Me}^{z+})} = \frac{K_n^{\text{уст. Me}^{q'}} [\text{Me}^{z+}] [X]^n}{C(\text{Me}^{z+})}. \quad (5)$$

В поровых растворах, как правило, растворено несколько солей, поэтому для начала была решена задача о концентрационной зависимости собственного водородного показателя для каждой соли по отдельности. На втором этапе были рассчитаны значения водородного показателя для фазовых составов и концентраций, определенных экспериментально в поровых растворах исследованных точек. При этом был определен водородный показатель и найдены:

– мольные доли металлов в свободной (гидратированной) форме  $[\text{Me}^{z+}]$ ;

– мольные доли металлов, связанных в гидроксо-  $[\text{Me}(\text{OH})_n^q]$  и сульфатные  $[\text{Me}(\text{SO}_4)_m^q]$  комплексы;

– мольные доли протонированного сульфат-иона  $[\text{HSO}_4^-]$ ;

– мольные доли катиона аммония  $[\text{NH}_4^+]$  и его гидроксида  $[\text{NH}_4\text{OH}]$ .

Решение системы нелинейных уравнений было осуществлено с помощью программного обеспечения Mathcad 2000 с использованием встроенного алгоритма, реализующего метод Левенберга–Марквардта.

При подготовке и представлении материала авторы следовали следующей схеме: анализ солевого состава водной вытяжки → пересчет на состав порового раствора с использованием влажности глин → расчет концентрационной зависимости водородного показателя (рН) для каждой соли индивидуально → расчет водородного показателя (рН) для солевых смесей (аналогов минеральных ассоциаций) в поровом растворе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовый состав солей, полученных в результате выпаривания, изучался с помощью порошковой рентгенографии, наличие в составе минералов аммония и воды (включая гидроксильные группы) регистрировалось с помощью инфракрасной спектроскопии. Идентификация структурно идентичных минералов проведена по параметрам элементарной ячейки.

В табл. 1 представлен фазовый состав солей, полученных в результате выпаривания поровых растворов глин. В табл. 2 приведены данные об ионном составе поровых растворов и о солях, которые кристаллизуются при выпаривании. В составе раствора, как правило, несколько солей, которые представлены аналогами природных аммонийных и натриевых квасцов, минералов группы галотрихита, гипса, алуногена, мелантерита, ромбодлаза и вантгоффита. Обращает на себя внимание широкое распространение аммониевых сульфатов, минеральными аналогами которых являются (помимо упомянутого выше чермита) масканьит, коктаит и буссенготит (см. табл. 1).

Расчетные кривые зависимости водородного показателя от концентрации индивидуальных солей показаны на рис. 4. На графики не нанесены концентрационные зависимости для гипса и метавольфина, поскольку эти соли малорастворимы и в растворе находятся в незначительных концентрациях, вследствие чего не оказывают заметного влияния на водородный показатель поровых растворов. Отметим, что присутствие хорошо растворимых сульфатов несколько увеличивает раствори-

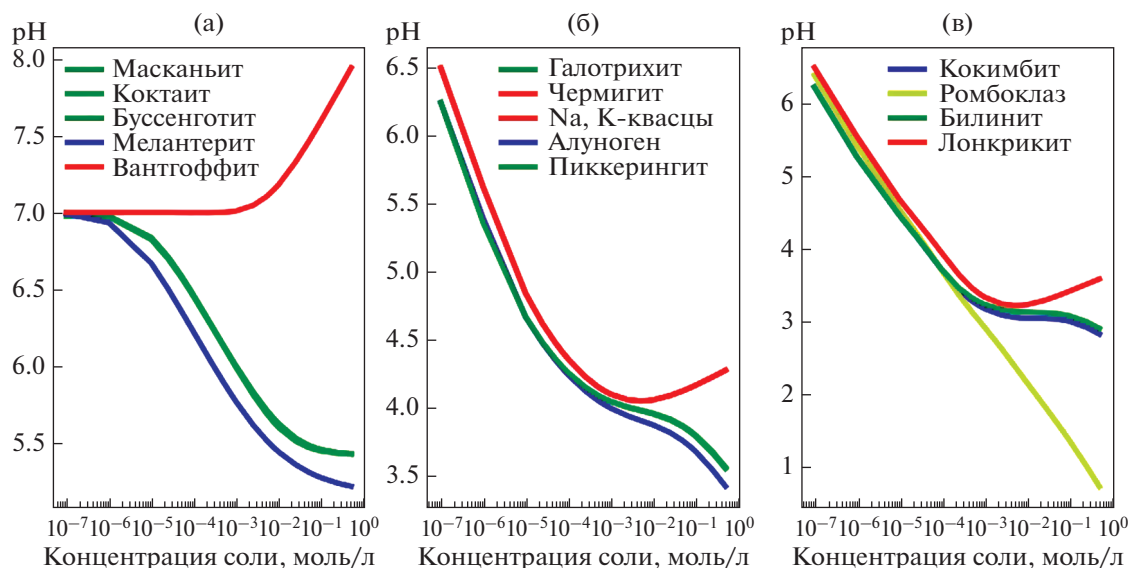


Рис. 4. Концентрационная зависимость водородного показателя для растворов солей Mg, Ca, Fe<sup>2+</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> (а), Al (б), Fe<sup>3+</sup> (в).

мость гипса и метавольфина за счет понижения водородного показателя и комплексообразования.

Для удобства восприятия кривые разделены на три группы, по близости значений водородного показателя при одинаковых концентрациях. Соли Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> показаны на рис. 4а, водородный показатель растворов этих солей близок к нейтральному, а в случае концентрированного раствора чистого вантгоффита — слабощелочному. На рис. 4б показаны зависимости для солей Al. Эта группа солей обладает сходным значением водородного показателя, обусловленным гидролизом катиона Al<sup>3+</sup>, причем кривые для разных солей практически сливаются. Примечательно, что наличие катиона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> практически не влияет на водородный показатель раствора чермигита и его концентрационную зависимость. Самыми кислыми являются растворы солей Fe<sup>3+</sup> (см. рис. 4в), поскольку Fe<sup>3+</sup> подвергается гидролизу в гораздо большей степени, чем катионы Al<sup>3+</sup>.

В области разбавленных растворов (см. рис. 4), при содержаниях солей  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  моль/л, что соответствует порядка 0.02–2 мг/л металла, зависимость водородного показателя растворов солей от концентрации близка к линейной для всех изученных составов. В данной области водородный показатель определяется гидролизом катионов Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и в незначительной степени — гидролизом катиона Ca<sup>2+</sup>. При повышении концентрации соли, в диапазоне  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  моль/л, для вантгоффита водородный показатель (см. рис. 4а) начинает слегка возрастать за счет протонирования сульфат-иона. Этот процесс доминирует над процессом образования гидросокомплексов

Mg<sup>2+</sup>, поэтому при высоких концентрациях сульфата (порядка 10 г/л и выше) водородный показатель слабощелочной (до 7.7). Для масканьита и двойных сульфатов аммония: буссенготита, коктаита (см. рис. 4а), при концентрациях порядка  $10^{-1}$  моль/л появляется небольшое плато, связанное с заметным протонированием сульфат-иона и гидролизом катиона NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Для солей алюминия: чермигита, Na-квасцов, галотрихита, пиккерингита и алуногена (см. рис. 4б), при концентрациях порядка  $10^{-3}$  моль/л, наблюдается плато, при значении водородного показателя около 4. При этом водородный показатель изменяется слабо даже при изменении концентрации на несколько порядков, но в области разбавленных растворов зависимость водородного показателя от концентрации близка к линейной. Плато обусловлено образованием сульфатных комплексов Al<sup>3+</sup> и протонированием сульфат-иона, эти процессы начинают играть заметную роль при концентрации соли порядка  $10^{-3}$  моль/л и выше.

Идентичная ситуация наблюдается для таких сульфатов железа как билинит, кокимбит и лонкрикит (см. рис. 4в). В области разбавленных растворов концентрационная зависимость водородного показателя практически линейная, при концентрации порядка  $10^{-2}$  моль/л падение водородного показателя с ростом содержания соли замедляется и начинается плато при значении водородного показателя порядка 3.5.

Немонотонность зависимости водородного показателя от концентрации соли для квасцов (см. рис. 4б, в) связана с тем, что при высоких содержаниях соли над гидролизом Al (а в случае

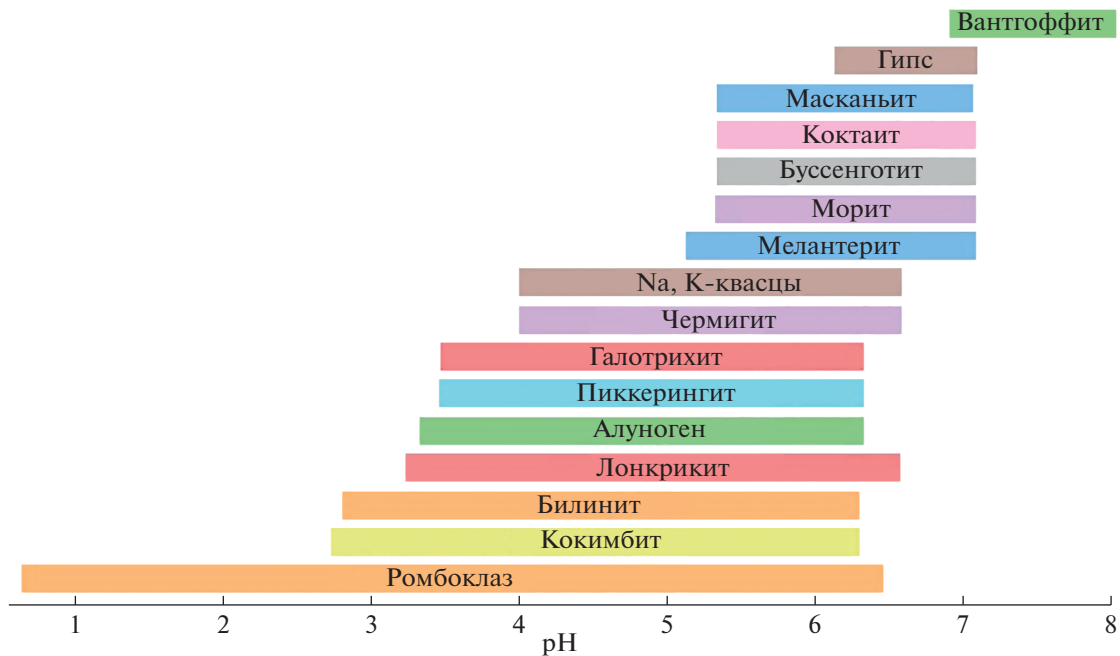


Рис. 5. Диапазоны водородного показателя (pH) растворов для индивидуальных солей в области концентраций  $10^{-7}$ –1 моль/л.

лонкрикита, над гидролизом  $\text{Fe}^{3+}$ ) начинает доминировать связывание Al (для лонкрикита – связывание  $\text{Fe}^{3+}$ ) в сульфатные комплексы и протонирование сульфат-иона, это не только компенсирует понижение водородного показателя, но и приводит к его незначительному возрастанию с ростом концентрации соли. В случае алуногена и минералов группы галотрихита (см. рис. 4б) такого возрастания водородного показателя не наблюдается, поскольку большая часть сульфат-иона связывается в комплексы с двух- и трехвалентными металлами, и протонирование сульфата протекает в незначительной степени.

Для ромбоклаза (см. рис. 4в) водородный показатель почти линейно уменьшается с ростом концентрации соли во всем диапазоне концентраций, несмотря на образование сульфатных комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ . Это происходит в связи с тем, что ромбоклаз является кислым сульфатом, содержащим гидроксоний,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Сульфаты  $\text{Fe}^{3+}$  и Al в растворах качественно ведут себя сходно, а различия между концентрационными зависимостями – количественные и обусловлены различиями в значениях констант устойчивости комплексов.

Нелинейность и немонотонность изменения водородного показателя солевых растворов при изменении концентрации солей обуславливают буферное действие поровых растворов, когда при разбавлении или концентрировании (высыхании) раствора водородный показатель изменяется сравнительно слабо.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кристаллизация и водородный показатель растворов индивидуальных солей*

На рис. 5 показаны пределы изменения водородного показателя для растворов чистых солей в широком диапазоне концентраций. Для вантгоффита концентрированные растворы имеют водородный показатель около 8, разбавленные растворы имеют водородный показатель, близкий к нейтральному. Для остальных минералов, включая гипс (для него значения водородного показателя концентрированных растворов рассчитаны гипотетически, как если бы он был хорошо растворим и приведен для сравнения), концентрированный раствор соответствует более низкому значению водородного показателя. Водородный показатель поровых растворов в большинстве своем варьирует от слабокислого до кислого и определяется природой соли.

Кристаллизация соли начинается при пересечении раствором линии насыщения по данному компоненту, это происходит в процессе испарения порового раствора вблизи и на дневной поверхности и, как следствие, к его концентрированию. Отметим, что большинство обнаруженных сульфатов хорошо растворимы в воде и переходят в раствор, а также кристаллизуются конгруэнтно. Исключение представляют сульфаты  $\text{Ca}^{2+}$  (малорастворимые) и метавольтин, для которого, исходя из его идеальной формулы  $\text{K}_2\text{Na}_6\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , можно

предположить инконгруэнтный характер растворимости.

Водородный показатель растворов сульфатов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  находится в диапазоне от 5 до 7, в зависимости от концентрации присутствующих в растворе ионов: чем выше концентрация, тем ниже водородный показатель, но он все равно близок к нейтральному. Для изученных нами образцов природными (минеральными) представителями могут являться буссенготит, коктаит, масканьит и мелантерит, гипс и продукты его дегидратации, вероятно морит. Кристаллизация этих сульфатов происходит в слабощелочных и близонейтральных растворах, в диапазоне водородного показателя от 5 до 5.5. Для чистого безводного сульфата Na, Mg – вантгоффита, растворы имеют близкий к нейтральному, а в случае концентрированных растворов – слабощелочной водородный показатель. При этом кристаллизация вантгоффита начинается при сравнительно высоких значениях водородного показателя, около 7–8.

Кристаллизация гидратированных сульфатов Al: чермита, алюмокалиевых и алюмонатриевых квасцов вероятно из растворов, имеющих водородный показатель около 4, это значение характерно для концентрированных растворов квасцов. Концентрационная зависимость водородного показателя для квасцов немонотонна, в области разбавленных растворов водородный показатель линейно уменьшается с ростом концентрации от значения 6.5 ( $10^{-7}$  моль/л), затем, при концентрации порядка  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  моль/л, медленно изменяется с выходом на плато, а в области  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  моль/л начинает возрастать. Сходные зависимости наблюдаются для галотрихита, пиккерингита и алуногена за одним исключением – для них концентрационная зависимость водородного показателя монотонна и не возрастает в области концентрированных растворов, поэтому их кристаллизация может начинаться при значении водородного показателя не более 3.5.

Гидратированные сульфаты  $\text{Fe}^{3+}$  характеризуются наиболее широкими вариациями водородного показателя. Кристаллизация кокимбита и билинита может происходить при значении водородного показателя не выше 3 и концентрации соли в растворе порядка 1 моль/л. Если поровый раствор сильно разбавлен, то его водородный показатель близок к нейтральному, составляя порядка 6.5 (при концентрации соли в растворе порядка  $10^{-7}$  моль/л). При испарении такого раствора на поверхности глинистых плащей водородный показатель понижается, выходя на плато со значением около 3. Напротив, концентрирование ромбиклазовых растворов приводит к резкому понижению водородного показателя, до значений порядка 1 (при концентрации соли в растворе 1 моль/л) или ниже. Разбавленный же раствор ромбиклаза будет иметь водородный показатель близкий к

нейтральному, около 6.5, концентрация соли в растворе около  $10^{-7}$  моль/л. Причина в том, что ромбиклаз является кислым сульфатом, а билинит и кокимбит – средними сульфатами.

*Зависимость водородного показателя  
от концентрации солей в растворе  
для минеральных ассоциаций*

При совместном присутствии в растворе, в зависимости от концентрации, соли определяют значение водородного показателя в диапазоне от 3 до 5 (см. табл. 1), наличие катиона  $(\text{NH}_4)^+$  практически не влияет на водородный показатель растворов с солями  $\text{Al}^{3+}$ . Ромбиклаз встречается не слишком часто в тех растворах, в которых он зафиксирован, расчетный водородный показатель ниже 3. Среди изученных нами точек оказалось всего две, где обнаружен ромбиклаз (см. табл. 1): НК–5/18 и ЮКЦ–7/18Г со значениями водородного показателя 1.7 и 2.5 соответственно (см. табл. 1). Для наиболее кислого порового раствора ( $\text{pH} = 1.7$ ) характерно образование ассоциации из трех гидратированных сульфатов  $\text{Fe}^{3+}$ : кокимбит, билинит и ромбиклаз. В точке ЮКЦ–7/18Г ( $\text{pH} = 2.5$ ) образуется смесь гидратированного сульфата  $\text{Fe}^{3+}$  – ромбиклаза с алуногеном, мелантеритом, вантгоффитом, пиккерингитом и буссенготитом.

Для большинства точек водородный показатель варьирует в интервале 3.8–4.5. Из раствора со значением водородного показателя 3.8 кристаллизовались масканьит, билинит, а с исходным значением 3.9 – буссенготит и метавольтин. Для диапазона значений водородного показателя от 4 до 4.5 характерно образование ассоциаций с чермитом при различных содержаниях последнего, от почти чистого чермита ( $\text{pH} = 4.2$ ) через ассоциацию чермит, буссенготит,  $\pm$  гипс ( $\text{pH} = 4.2$ – $4.4$ ), до комплексной ассоциации: квасцы, галотрихит/пиккерингит, мелантерит/масканьит, буссенготит/гипс ( $\text{pH} = 4.0$ – $4.4$ ).

Преимущественно галотрихитовые ассоциации в растворе обуславливают водородный показатель в диапазоне от 4 до 4.5. Ассоциация галотрихита, чермита, алуногена кристаллизуется из раствора, имеющего водородный показатель около 4.1. Из раствора с наиболее высоким для данной серии водородным показателем, составляющим 4.5, сформировалась ассоциация бассанит, масканьит, квасцы галотрихит, пиккерингит. Бассанит является продуктом дегидратации гипса, поэтому при невысоких температурах из раствора выкристаллизовалась бы ассоциация с гипсом вместо бассанита.

Для шести исследованных точек состав порового раствора оказался в диапазоне водородного показателя от 5.6 до 5.9. Для данного диапазона значений наиболее типична оказалась ассоциа-

ция масканьит, коктаит, буссенготит, образующаяся при  $\text{pH} = 5.5\text{--}5.7$ , а чистый масканьит обусловил  $\text{pH} = 5.9$ . Для двух точек с  $\text{pH} = 5.6$  ассоциация следующая: масканьит, коктаит, вантгоффит,  $\pm$  буссенготит. Таким образом, аммониево-сульфатная минерализация имеет тенденцию к проявлению при водородном показателе порового раствора от 5.6 до 5.9, при условии, что соли  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не являются доминирующими в сухом остатке.

Водородный показатель растворов определяется наиболее сильно гидролизующимся ионом, но в сложных смесях, которыми являются поровые растворы, играет роль и относительное содержание солей. Например, почти десятикратное превышение концентрации квасцов над концентрацией билинита приводит к тому, что ведущая роль в обеспечении водородного показателя принадлежит чермигиту и Na-квасцам (точка НК-2/18-1,  $\text{pH} = 4.0$ ), хотя растворы билинита более кислые (при прочих равных условиях).

*Сравнение фазообразования из гидротермальных растворов с обстановками техногенного кислотного выщелачивания*

Процессы образования солей на поверхности термальных полей можно сравнить с процессами техногенного кислотного выщелачивания, которые более широко изучены. Обстановки техногенного кислотного выщелачивания, как правило, связаны с добычей сульфидных минералов, в результате чего происходит окисление рудных минералов на воздухе с образованием серной кислоты, что при участии метеорных или природных вод приводит к образованию кислых растворов. На поверхности термальных полей, изученных в данной работе, и в обстановках техногенного кислотного выщелачивания происходит образование солевого сульфатного покрова за счет выпаривания кислого раствора, растворяющего сульфиды. Так, бассейн р. Рио Тинто (Уэльва, Испания) пролегает в Иберийском пиритовом поясе, что приводит к окислению вод до значения водородного показателя 2.2 на протяжении 100 км [Rull et al., 2014].

На настоящий момент нам известна одна работа [Rull et al., 2014], в которой смоделирован рост вторичных сульфатов, полученных при выпаривании кислых вод р. Рио Тинто на различных субстратах: стекло, Al, пирит и Zn. При выращивании на стекле получены фазы, минеральными аналогами которых являются члены группы копиапита, кокимбит, гематит, роценит, ссомольнокит, ромбоклаз и метавольтин. На алюминиевой подложке получены аналоги минералов группы копиапита, ромбоклаз, роценит, ссомольнокит, а также эпсомит, кварц и такие фазы с видообразующим Al, как алуноген, галотрихит и вольтаит.

При выращивании на пиритовой подложке зарегистрирован лишь феррикопиаптит, а на цинковой — эпсомит, алюминит и аналоги минералов группы копиапита. На основании работы [Rull et al., 2014] можно заключить, что фазовый состав смесей солей, полученных в результате выпаривания природных вод р. Рио Тинто, схож с полученными при выпаривании природного кислого гидротермального раствора, циркулирующего в приповерхностной части термальных полей, приуроченных к Паужетской, Кошелевской и Камбальной гидротермальным системам. В обоих случаях обнаружены такие фазы, как галотрихит, алуноген, ромбоклаз, кокимбит и метавольтин. Существенным отличием между фазами, полученными в двух различных геологических обстановках, является широкое распространение аммония в гидротермальном растворе термальных полей, что является их уникальной особенностью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поровых растворах глин термальных полей Южной Камчатки преобладают сульфаты, часто встречается аммоний. В растворах, в которых преобладают сульфаты магния, кальция, аммония (коктаит, буссенготит, масканьит), водородный показатель растворов близок к слабокислому и нейтральному, лежит в пределах 5.6–5.9. Процессы, которые его определяют — это гидролиз катиона аммония и в значительно меньшей степени образование гидросококомплексов магния, кальция, а также протонирование сульфат-иона. Высыхание таких растворов, и связанное с этим концентрирование, приведет к незначительному понижению водородного показателя, до значений около 5.2, и кристаллизации ассоциаций, состоящих из масканьита, вантгоффита, коктаита, буссенготита, мелантерита, возможен гипс или его дегидратированные формы. Соли, содержащие  $\text{Al}^{3+}$  и/или  $\text{Fe}^{3+}$ , в этих ассоциациях будут в подчиненном количестве либо отсутствовать.

Для растворов, содержащих преимущественно чермигит, галотрихит и алуноген, водородный показатель находится в пределах 3.9–4.2. Эти значения достигаются, в основном, благодаря связыванию катиона  $\text{Al}^{3+}$  в гидросококомплексы, гидролиз же двухвалентных катионов и аммония не дает существенного вклада в общее понижение водородного показателя. Высыхание таких растворов, и связанное с этим концентрирование, приведет к незначительному понижению водородного показателя (менее чем на 0.5) и кристаллизации чермигит-галотрихитовой ассоциации с минералами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{NH}_4)^+$ . Могут присутствовать соли  $\text{Fe}^{3+}$ , но в малом количестве относительно солей алюминия.

Гидролиз катиона  $\text{Fe}^{3+}$  протекает в большей степени, чем катиона  $\text{Al}^{3+}$ , поскольку гидросо-

комплексы  $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_n]^{3-n}$  более прочные, это определяет то, что растворы, содержащие  $\text{Fe}^{3+}$ , более кислые по сравнению с аналогичными растворами  $\text{Al}$ , что и наблюдается в случае растворов с преобладанием ромбиклаза, билинита и кокимбита. Высыхание растворов с преобладанием сульфатов  $\text{Fe}$  сопровождается понижением водородного показателя до 3, а в присутствии ромбиклаза до 1, и кристаллизацией сульфатов  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом, наряду с солями  $\text{Fe}^{3+}$ , в ассоциации могут присутствовать такие минералы, как галотрихит, масканьит, гипс, поскольку за водородный показатель отвечают соли  $\text{Fe}^{3+}$ , а не соли  $\text{Al}^{3+}$ . В присутствии нескольких растворенных солей водородный показатель определяется общей концентрацией солей и природой доминирующей соли.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны рецензентам за конструктивные замечания и идеи, положительно сказавшиеся на качестве данной рукописи.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Полевые работы и первичная (полевая) подготовка проб выполнены при поддержке проекта РФФИ № 19-05-00102; лабораторные исследования и их интерпретация выполнены в рамках гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-3246.2019.5 с использованием оборудования Аналитического Центра ИВиС ДВО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Белоусов В.И.* Геология геотермальных полей в областях современного вулканизма. М.: Наука, 1978. 176 с.

*Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Опыт изучения вулканогенно-эксгальационной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.

Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки / Под ред. В.М. Сугробова. Владивосток: ИВ ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 143–178.

*Гирин О.А., Мельников Д.В., Маневич А.Г., Нурдаев А.А.* Извержение вулкана Камбальный в 2017 г. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2017. Т. 14. № 2. С. 263–267.

*Зинченко А.В., Изотова С.Г., Румянцев А.В.* Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Изд-во “Профессионал”, 2004. 998 с.

*Знаменский В.С., Коржинский М.А., Штейнберг Г.С. и др.* Рениит,  $\text{ReS}_2$ -природный дисульфид рения из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Записки Российского минералогического общества. 2005. Т. 134. № 5. С. 32–40.

*Калачева Е.Г., Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нурдаев А.А.* Геохимия парогид-ротерм Кошелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2016. № 3. С. 41–56.

*Набоко С.И.* Металлоносность современных гидротерм в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1980. 198 с.

*Пеков И.В., Азаханов А.А., Зубкова Н.В. и др.* Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 5/6. С. 826–843.

*Пийн Б.И.* Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965. 208 с.

*Рычагов С.Н.* Эволюция гидротермально-магматических систем островных дуг / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2003. 50 с.

*Рычагов С.Н., Жатнуев Н.С., Коробов А.Д. и др.* Структура гидротермальной системы. М.: Наука, 1993. 298 с.

*Рычагов С.Н., Сандимирова Е.И., Сергеева А.В., Нурдаев И.А.* Состав пепла вулкана Камбальный (извержение 2017 г.) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2017. № 4. С. 13–27.

*Adams P.M., Lynch D.K., Buckland K.N. et al.* Sulfate mineralogy of fumaroles in the Salton Sea Geothermal Field, Imperial County, California // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2017. V. 347. P. 15–43.

*Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P. et al.* Fumarolic minerals: An overview of active European volcanoes // Updates in Volcanology-From Volcano Modelling to Volcano Geology. London: IntechOpen, 2016. P. 267–322.

*Birnie R.W., Hughes J.M.* Stoiberite,  $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ , a new copper vanadate from Izalco volcano, El Salvador, Central America // Am. Mineral. 1979. V. 64. № 9–10. P. 941–944.

*Bish D.L.* Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5K // Clays Clay Miner. 1993. V. 41. Iss. 6. P. 738–744.

*Campostrini I., Demartin F., Russo M.* Sbacchite,  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ , a new fumarolic mineral from the Vesuvius volcano, Napoli, Italy // Eur. J. Mineral. 2019. V. 31. № 1. P. 153–158.

*Cavalazzi B., Barbieri R., Gómez F. et al.* The Dallol geothermal area, Northern Afar (Ethiopia) – An exceptional planetary field analog on Earth // Astrobiology. 2019. V. 19. № 4. P. 553–578.

*Chaplygin I.V.* Ore Mineralization of High-Temperature Fumaroles of Kudriavoy Volcano (Iturup Island, Kurile Islands) / Ph. D. thesis. 2009. P. 24.

*Ciesielczuk J., Žaba J., Bzowska G. et al.* Sulphate efflorescences at the geyser near Pinchollo, southern Peru // J. of South American Earth Sciences. 2013. V. 42. P. 186–193.

*Demartin F., Campostrini I., Castellano C., Russo M.* Parascandolaite,  $\text{KMgF}_3$ , a new perovskite-type fluoride from Vesuvius // Phys. Chem. Miner. 2014. V. 41. № 6. P. 403–407.

*Demartin F., Castellano C., Campostrini I.* Acmonidesite, a new ammonium sulfate chloride from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy // Mineral. Mag. 2019. V. 83. № 1. P. 137–142.

*Demartin F., Castellano C., Gramaccioli C.M.* Campostrinite,  $(\text{Bi}^{3+}, \text{Na})_3(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{Na}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new sulfate isostructural with görgeyite, from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy // Mineral. Mag. 2015. V. 79. № 4. P. 1007–1018.

*Fernández-Remolar D.C., Morris R.V., Gruener J.E. et al.* The Río Tinto Basin, Spain: mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 240. № 1. P. 149–167.

*Garavelli A., Pinto D., Mitolo D., Bindi L.* Leguernite,  $\text{Bi}_{12.67}\text{O}_{14}(\text{SO}_4)_5$ , a new Bi oxysulfate from the fumarole deposit of La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy // Mineral. Mag. 2014. V. 78. № 7. P. 1629–1645.

- Hughes J.M., Birnie R.W. Ziesite,  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , a new copper vanadate and fumarole temperature indicator // *American Mineralogist*. 1980. V. 65. № 11–12. P. 1146–1149.
- Hughes J.M., Hadidiacos C.G. Fingerite,  $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ , a new vanadium sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy // *Am. Mineral*. 1985. V. 70. № 1–2. P. 193–196.
- Hughes J.M., Christian B.S., Finger L.W., Malinconico L.L. Mcbirneyite,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ , a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco Volcano, El Salvador // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1987a. V. 33. № 1–3. P. 183–190.
- Hughes J.M., Starkey S.J., Malinconico M.L., Malinconico L.L. Lyonsite,  $\text{Cu}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{VO}_4)_6^{3-}$ , a new fumarolic sublimate from Izalco Volcano, El Salvador; descriptive mineralogy and crystal structure // *Am. Mineral*. 1987b. V. 72. № 9–10. P. 1000–1005.
- Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I. et al. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavoy volcano // *Nature*. 1994. T. 369. № 6475. P. 51–52.
- Luo L., Wen H., Zheng R. et al. Subaerial sulfate mineral formation related to acid aerosols at the Zhenzhu Spring, Tengchong, China // *Mineral. Mag.* 2019. V. 83. № 3. P. 381–392.
- McHenry L.J., Carson G.L., Dixon D.T., Vickery C.L. Secondary minerals associated with Lassen fumaroles and hot springs: Implications for martian hydrothermal deposits // *Am. Mineral*. 2017. V. 102. № 7. P. 1418–1434.
- Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V. et al. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique // *Russ. Geol. Geophys.* 2020. V. 61. № 5–6. P. 675–688.
- Pinto D., Garavelli A., Mitolo D. Baličžuničite,  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , a new fumarole mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy // *Mineral. Mag.* 2014. V. 78. № 4. P. 1043–1055.
- Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Applied Crystallography*. 1969. T. 2. № 2. P. 65–71.
- Robinson P.D., Hughes J.M., Malinconico M.L. Blossite,  $\alpha$ - $\text{Cu}_2^{2+}\text{V}_2^{5+}\text{O}_7$ , a new fumarolic sublimate from Izalco Volcano, El Salvador // *Am. Mineral*. 1987. V. 72. № 3–4. P. 397–400.
- Rodríguez A., van Bergen M.J. Volcanic hydrothermal systems as potential analogues of Martian sulphate-rich terrains // *Netherlands J. Geosci.* 2016. V. 95. № 2. P. 153–169.
- Rossi M., Nestola F., Zorzi F. et al. Ghiaraite: A new mineral from Vesuvius volcano, Naples (Italy) // *Am. Mineral*. 2014. V. 99. № 2–3. P. 519–524.
- Rull F., Guerrero J., Venegas G. et al. Spectroscopic Raman study of sulphate precipitation sequence in Rio Tinto mining district (SW Spain) // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. V. 21. № 11. P. 6783–6792.
- Sergeeva A.V. Infrared Spectra of Alunite-Group Minerals Formed on Thermal Fields // *J. of Applied Spectroscopy*. 2019. V. 86. № 3. P. 371–378.
- Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Bocharov V.N. Infrared and Raman spectroscopy of tschermigite,  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  // *Vib. Spectrosc.* 2019. V. 105. Iss. 102983. P. 1–9.
- Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Nuzhdaev A.A. et al. Infrared and Raman Spectroscopy of Ammoniovoltaite,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$  // *Minerals*. 2020. V. 10. № 9. Iss. 781. P. 1–14.
- Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka // *Eur. J. Mineral*. 2005. V. 17. № 1. P. 107–118.
- Zhitova E.S., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A. et al. Tschermigite from thermal fields of southern Kamchatka: High-temperature transformation and peculiarities of IR-spectrum // *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*. 2019. V. 148. № 1. P. 100–116.
- Zhitova E.S., Siidra O.I., Belakovskiy D.I. et al. Ammoniovoltaite,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ , a new mineral from the Severo-Kambalny geothermal field, Kamchatka, Russia // *Mineral. Mag.* 2018. V. 82. № 5. P. 1057–1077.

## Modeling the Mineral Formation Process on Thermoanomalies with Ammonium-Sulphate Thermal Waters: The Role of Acidity (pH)

A. V. Sergeeva<sup>1</sup>, \*, E. S. Zhitova<sup>1</sup>, A. A. Nuzhdaev<sup>1</sup>, and M. A. Nazarova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, bulvar Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

\*e-mail: [anastavalers@gmail.com](mailto:anastavalers@gmail.com)

The phase composition of salt mixtures obtained by evaporation of pore solutions of clays formed in the thermal fields of South Kamchatka with discharge of slightly acidic sulphate waters was studied in this work. Among the salts obtained, the most common phases are those whose mineral analogs are tschermigite, halotrichite, boussingaultite, mascagnite; less widespread are gypsum, koktaite, aluminum-sodium alum and alunogen; even rarer are melanterite, rhomboclase, vanthoffite, coquimbite and bilinite, as well as pickeringite and metavoltine. The hydrolysis of ions of dissolved salts determines the pH value of the pore solutions. Crystalline hydrates of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , which in nature are represented by such minerals as boussingaultite, koktaite, mascagnite and melanterite, are formed in the pH range = 4.5–7, and vanthoffite,  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ , crystallizes from solutions with pH = 7–8. Hydrated Al sulfates: tschermigite, K- and Na-alum crystallize at pH ~ 4, crystallization of halotrichite, pickeringite and alunogen begins at pH < 3.5. Sulfate solutions containing  $\text{Fe}^{3+}$  have a lower pH value than Al sulfate solutions of the same concentration. A concentrated solution of rhomboclase has a pH of ~1, while concentrated solutions of coquimbite and bilinite have a pH of ~3 and below. The paper also presents the calculated values of the pH of pore solutions for mixtures, salts evaporated from it. In the case of several salts, the pH of a solution is determined by its concentration and the relative content of sulfates.

**Keywords:** thermal field, pore solution, protolytic equilibrium, hydrolysis, mineral formation, thermal waters, acidity, sulfates, ammonium