

УДК 549.02

КАТИОННЫЙ ОБМЕН МОНТМОРИЛЛОНИТА И СОЛИ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ ГЛИН ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ МУТНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАРОГИДРОТЕРМ

А.В. Сергеева¹, Т.П. Тихонов², А.А. Авишова³, М.А. Назарова¹, О.А. Зобенько¹,
Е.В. Карташева¹, А.А. Кузьмина¹, А.В. Гладышкина⁴

¹ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийта, 9, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

³ Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова,
117997, Москва, ул. Островитянова, 1, Россия

⁴ ГАНОУ ВО «Региональный центр «Орион», 394019, Воронеж, ул. 9 января, 161, Россия

Исследован монтмориллонит приповерхностных горизонтов термальных полей Мутновского месторождения парогидротерм — Верхнемутновского термального поля и Дачного участка парогидротерм, солевой состав сосуществующих поровых растворов в контексте ионного обмена между ними. Актуальность исследования обусловлена обогащением монтмориллонита термальных полей элементами, которые выносятся парогидротермами и концентрируются вблизи поверхности, а природные катионообменники, такие как монтмориллонит, поглощают их, выступая в роли геохимического барьера. С целью определения состава межслоевого катионного комплекса монтмориллонитовых образцов были выделены глинистые фракции, проведен ионообменный эксперимент, а также определен солевой состав поровых растворов глин и минеральный состав глинистых фракций. На прогретых грунтах исследованных термальных полей доминирует каолинит-алунит-арозитовая ассоциация с подчиненным количеством монтмориллонита, в грязеводных котлах часто доминирует монтмориллонит, при высыхании грязеводных котлов монтмориллонит постепенно разрушается. Из поровых растворов приповерхностных горизонтов исследованных термальных полей кристаллизуются сомольникит $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, метавольтин $\text{K}_2\text{Na}_6\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_12 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, леонит $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полигалит $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, микасит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, квасцы и аморфный гидрат сульфата алюминия. При взаимодействии таких растворов с монтмориллонитом происходит вхождение катионов в межслоевое пространство слоистого силиката с образованием преимущественно Al/Fe -форм. Алюминий входит в межслоевое пространство монтмориллонита в гидратированной форме, на инфракрасных спектрах фиксируется полоса около 2500 cm^{-1} , характерная для воды, координированной к алюминию. Кроме алюминия и железа, в межслоевое пространство монтмориллонита проникают катионы, которые концентрируются в приповерхностном горизонте глинистых плащей термальных полей: Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} и др. В итоге монтмориллонит термальных полей обогащен легко извлекаемыми элементами, в том числе литием, ртутью, барием и стронцием, аммонием, на уровне единиц—первых десятков грамм на тонну.

Монтмориллонит, термальные поля, катионный обмен, колебательная спектроскопия, литьй, аммоний, ртуть, Камчатка

CATIONIC EXCHANGE BETWEEN MONTMORILLONITE AND PORE SOLUTION SALTS IN HYDROTHERMAL CLAYS FROM STEAM HYDROTHERMS OF THE MUTNOVSKY GEOTHERMAL FIELD

А.В. Сергеева, Т.П. Тихонов, А.А. Авишова, М.А. Назарова, О.А. Зобенько,
Е.В. Карташева, А.А. Кузьмина, А.В. Гладышкина

The montmorillonite samples from shallow parts of the thermal fields within the Mutnovsky hydrothermal steam deposit (the Upper Mutnovsky thermal field and the Dachny site), along with the composition of salts in the clay pore solutions have been studied in the context of ion exchange between them. This aspect represents one of the topical problems due to geothermal clays (montmorillonite) enrichment with elements transferred by steam hydrotherms and concentrating in the near-surface horizons, while montmorillonite as a natural cation exchanger will absorb them, thus acting as a geochemical barrier. The composition of the interlayer cationic complex of montmorillonite samples was studied on isolated clay fractions and from the ion-exchange experiment to determine the salt composition of clay pore solutions and the mineral composition of clay fractions. Geothermally heated soils within the studied thermal fields are dominated by kaolinite-alunite-jarosite assemblage with subordinate amounts of montmorillonite, while montmorillonite prevailing in

the mud-water pots is subjected to degradation when they dry out. Crystallization of salts from pore solutions in the near-surface horizons of the studied thermal fields can be exemplified by szomolnokite $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, metavoltine $\text{K}_2\text{Na}_x\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_2(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, leonite $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, polyhalite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mikasaite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, alum and amorphous aluminum sulfate hydrate. Interaction of such solutions with montmorillonite will trigger the cation exchange reactions in the interlayer space of the layered silicate with attendant formation of predominantly Al, Fe -intercalated forms. Alumina hydrates entering the interlayer space of the montmorillonite are reflected by the band at $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ on the infrared spectra attributed to the water coordinated to aluminum. In addition to aluminum and iron, other cations which are concentrated in the uppermost parts of geothermal clay blankets and penetrate into the interlayer space of montmorillonite are: Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , etc. As a result, in the thermal field conditions, montmorillonite is intercalated with easily extractable elements, including lithium, mercury, barium and strontium, ammonium, at the level of units (the first tens of grams per ton).

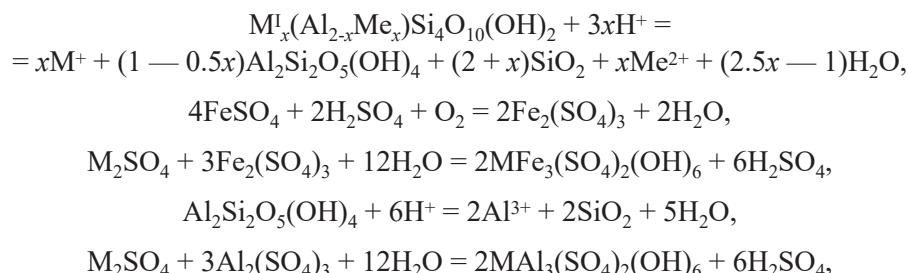
Montmorillonite, thermal fields, cation exchange, vibrational spectroscopy, lithium, ammonium, mercury, Kamchatka

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена накоплению монтмориллонитом термальных полей Камчатки элементов, выносимых парогидротермами, солевому составу генетически связанных с глинистыми минералами поровых растворов, катионному обмену монтмориллонита с контактирующими растворами. В статье рассмотрено извлечение ряда микроэлементов из образцов глин, сформировавшихся на Мутновском геотермальном месторождении парогидротерм (Камчатка, Россия), охарактеризованы соли, растворенные в поровых растворах глин. Гидротермальные глины Камчатки, которые сформированы на современных термальных полях, представляют собой динамичную систему, принимающую активное участие в минералообразовании, в том числе посредством катионного обмена, роль последнего ранее не учитывалась.

На п-ове Камчатка распространены гидротермальные системы, приуроченные к областям современного вулканизма, наиболее крупными из них являются Паужетская (влк. Камбальный, юг Камчатки), Кошевская (влк. Кошевский, юг Камчатки), Мутновская (влк. Мутновский, юг Камчатки), Узон-Гейзерная, Семячинская (Восточно-Камчатский вулканический пояс). Во всех районах локализации геотермальных систем происходит разгрузка глубинных парогидротерм по проницаемым зонам, в результате контакта термальных флюидов с вмещающими породами образуются протяженные глинистые толщи, имеющие зональное строение. Схематично в строении глинистых толщ выделяют два горизонта [Рычагов и др., 2022]. Верхний — сернокислотного выщелачивания, характеризуется преобладанием минералов группы каолинита, алюнита и ярозита, гидратированных оксидов железа [Сергеева и др., 2019; Semenkov et al., 2021], монтмориллонит находится в подчиненном количестве. Под ним расположен горизонт углекислотного выщелачивания, обычно представленный монтмориллонитом, с $\text{Na}-\text{Ca}$ составом поглощенного катионного комплекса. Монтмориллонит верхнего горизонта обладает особенностями, связанными с пребыванием в слабокислых или кислых солевых растворах, в частности, различаются составы межслоевого катионного комплекса.

На термальных полях существуют различные варианты разгрузок парогидротерм: прогретые площадки, грязеводные котлы, парогазовые струи, термальные озера, каждый из вариантов обладает собственным составом минеральных ассоциаций, переходящих друг в друга при изменении условий (рис. 1). Грязеводные котлы при высыхании могут перейти в парогазовые струи или прогретые грунты. Нередко в составе глинистой фракции грязеводных котлов преобладает монтмориллонит из-за слабокислого/близнейтрального pH контактирующих растворов. Но при высыхании происходит концентрирование растворенных солей, растворы становятся более кислыми, что вызывает переход монтмориллонита в каолинит-алунит/ярозит-опаловые ассоциации, упрощенно переход можно представить следующей схемой:



где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$, $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$.



Рис. 1. Типы и внешний вид разгрузок на термальных полях:

а — прогретый грунт, проработанный парогазовыми струями; б — прогретый грунт на месте термального озера, Кошевелевский вулкан, Нижнекошевская термоаномалия; в — парогазовая струя на месте мощного грязеводного котла, Паужетское геотермальное месторождение, юг Камчатки; г — термальное озеро, Нижнекошевская термоаномалия; д — мощный грязеводный котел, Южно-Камбальное Дальнее термальное поле, Камбальный вулкан, юг Камчатки; е — малый грязеводный котел, переходящий в парогазовую струю; ж — развитый солевой покров на прогретом грунте, Дачные термальные источники, Мутновский вулкан; з — солевые выцветы по периферии и на подплавленных солевых корочках, Долина гейзеров; и — грязеводные котлы, Верхнепаужетское термальное поле, Паужетское геотермальное месторождение, юг Камчатки; к — грязеводный котел в окружении прогретых грунтов, покрытых гипс-алунитовыми отложениями, Долина гейзеров, Камчатка.

Преобразование монтмориллонита происходит не сразу и вначале сопровождается изменениями в самом слоистом силикате. Разными авторами [Okada et al., 2006; Tomić et al., 2011; Komadel, 2016; Тюпина и др., 2017; Krupskaya et al., 2017] отмечалось, что при воздействии растворов неорганических кислот при pH до 1—3 происходят структурные изменения в составе 2:1 слоя монтмориллонита, выявляемые по уменьшению базального расстояния (001) на рентгеновских дифракционных картинах и по увеличению удельной поверхности. В природе — на термальных полях — понижение pH является результатом концентрирования поровых растворов вблизи поверхности глинистых грунтов, при выделении солевых выцветов, представляющих собой сульфаты алюминия, железа (II, III), аммония и других катионов. Ранее отмечалось [Сергеева, 2019; Сергеева и др., 2019], что монтмориллонит в приповерхностной части термальных полей образуется в грязеводных котлах, термальных озерах с $\text{pH} \sim 3$ —6, встречается в ассоциациях, слагающих стенки парогазовых струй, в подчиненном количестве входит в состав прогретых грунтов.

На прогретых грунтах в сухую погоду можно видеть многочисленные солевые выцветы, которые образуются при испарении поровых растворов, поступающих сквозь толщу гидротермальных глин. Поровые растворы в приповерхностной части термальных полей обладают некоторым отличием от вод термальных источников и грязеводных котлов. Основное отличие заключается в более высокой минерализации и высоких содержаниях сульфатов железа, алюминия и аммония [Рычагов и др., 2023]. При высыхании поровых растворов кристаллизуются солевые выцветы, представленные водными сульфатами алюминия, железа, аммония и др. Формирование солевых выцветов представляет собой развитие дополнительных процессов минералообразования, тесно связанных с составом и строением глинистых минералов и составом гидротермальных растворов [Сергеева и др., 2022].

Ввиду того, что монтмориллонит является природным катионообменником с высокой сорбционной емкостью, в настоящей работе рассматривается его поведение в природных водно-солевых средах на примере образцов с термальными полей Мутновского гидротермального месторождения (Камчатка, Россия). Работа является продолжением исследований минералообразования в приповерхностном горизонте термоаномалий, приуроченных к крупным гидротермальным системам в областях современного вулканизма, и посвящена той роли, которую играет катионный обмен в этом процессе. Исследования показывают, что в состав вод термальных источников входит целый ряд элементов, доминируют натрий, калий, кальций, магний, аммоний, нередко — железо и алюминий, а среди анионов доминирует сульфат [Бортникова и др., 2007, 2009; Калачева и др., 2016; Сандимирова и др., 2022]. Соответственно, в поровых растворах верхних горизонтов термальных полей доминируют сульфаты Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , поэтому происходит ионный обмен между поровыми растворами и монтмориллонитом, и этот катионный обмен оказывает влияние на минералообразование термальных полей. Поэтому в настоящей работе рассмотрен состав поглощенного монтмориллонитом катионного комплекса из солевого порового раствора и сам солевой состав растворов [Сергеева и др., 2022].

Исследование солевого состава поровых растворов из образцов глинистых грунтов ряда термальных полей юга Камчатки показало, что при их испарении формируется целый ряд солей, имеющих аналоги среди известных минералов [Сергеева и др., 2022]. Например, из поровых растворов кристаллизуется чермигит и другие минералы группы квасцов, коктант, буссенготит, мелантерит и продукты его дегидратации — роценит и ссомольнокит, ромбоклаз, алуноген, масканьит, галотрихит, метавольтин и его аналоги. В основном это одинарные, двойные или тройные сульфаты Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Формирование солевых выцветов в природе происходит при испарении порового раствора на дневной поверхности, при этом локально минерализация может достигать десятков грамм на литр, а pH понижаться до 3—4 или ниже [Сергеева и др., 2022]. Воздействие таких концентрированных растворов ограничено приповерхностным слоем глинистого плаща, но может значительно преобразовать минеральный состав. В составе природных солевых выцветов термальных полей присутствуют галотрихитовые и вольтантитовые минералы, масканьит, чермигит и иные квасцы, натроалунит, аммониоярозит, гипс и др. Водные сульфаты многозарядных катионов, такие как алуноген и квасцы, при нагревании в условиях высокой влажности способны плавиться в собственной кристаллизационной воде, причем аморфное состояние может закаливаться. На термальных полях неоднократно наблюдались результаты такого плавления в виде твердых хрупких солевых корок, покрывающих наиболее высокотемпературные участки прогретых грунтов, с температурой выше 70 °C (см. рис. 1). В дальнейшем на них могут нарастать ажурные кристаллы солевых выцветов, более стойких к плавлению. В такой сложной, динамичной и агрессивной среде на дневной поверхности находится монтмориллонит и претерпевает ряд трансформаций, в частности, обычный натрий-кальциевый состав межслоевого комплекса замещается на катионы, доминирующие в составе поровых растворов. Кроме того, монтмориллонит в силу своей развитой способности к ионному обмену, сорбирует все выносимые полигидротермами катионы, включая редкие и рассеянные, а также токсичные, например, литий, рубидий, цезий, ртуть и др.

О возможности вхождения алюминия, железа и ряда других катионов в межслоевое пространство монтмориллонита говорят многочисленные работы по ионному обмену с его участием, актуальность которых обусловлена широким применением замещенных образцов в различных областях промышленности. Модифицированные образцы монтмориллонита в Al- или Fe-форме используются в качестве катализаторов различных процессов органического синтеза для очистки сточных вод от тяжелых металлов и органических загрязнителей, для абиотической деградации биологически активных веществ, причем получение замещенных монтмориллонитовых образцов происходит методом ионного обмена [Ramesh et al., 2010; Vezentsev et al., 2014; Xing et al., 2015]. На основе монтмориллонита, с преобладанием в поглощенном комплексе Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Cu^{2+} и H^+ , в ряде работ получены и охарактеризованы различные катализаторы [Reddy et al., 2010; Thomas et al., 2011; Yan, Zhang, 2021], в том числе для органического синтеза [Badathala et al., 2004; Moronta et al., 2005; Nishimura et al., 2005; Reddy et al., 2010]. Показано, что монтмориллонит как основной компонент бентонитовых глин эффективно участвует в процессах фиксации Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} в межслоевом пространстве минерала [Caglar et al., 2009]. Посредством ионного обмена монтмориллонит контролирует катионный состав грунтовых вод [Stradioto et al., 2020; Peng et al., 2020; Idiart et al., 2020; Qin, Hu, 2020; Roy et al., 2020]. Межслоевые катионы могут иметь сложное строение, входить в состав моноядерных или полиядерных катионных комплексов и принимать участие в окислительно-восстановительных процессах, находясь непосредственно в межслоевом пространстве. Например, показана возможность интеркалирования полигидроксокомплексов алюминия $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$ с последующим образованием столбчатых структур [Butman et al., 2019]. Железо (III) в межслоевом пространстве может восстанавливаться до Fe(II) и принимать участие в комплексообразовании [Olshansky et al., 2014; Kabadagi et al., 2020]. Широкое применение монтмориллонита с различным катионным составом межслоевого ком-

плекса свидетельствует о легкости, с которой образуются подобные смектитовые образцы, в том числе при контакте с поровыми растворами глин термальных полей, где сконцентрированы выносимые термальными элементами. В настоящей работе исследуется поглощение монтмориллонитом современных термальных полей тех элементов, которые выносятся парогидротермами.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ РАЙОНА

Мутновский геотермальный район (рис. 2) расположен в 70 км к югу от г. Петропавловск-Камчатский. В его пределах находятся активные вулканы юга Камчатского полуострова — Мутновский (2323 м) и Горелый (1828 м) с многочисленными выходами термальных вод и пара, а также влк. Вилючинский и палеовулкан Жировской [Чудаев, 2003]. Магматические, вулканические и гидротермальные процессы в этом районе начались в миоцене и продолжаются до настоящего времени [Вакин, 1986; Кирюхин, 2010; Панова, 2012].

Мутновский геотермальный район (см. рис. 2) расположен на пересечении региональных глубинных разломов субмеридионального и широтного направления в сочетании с густой сетью линейных раз-

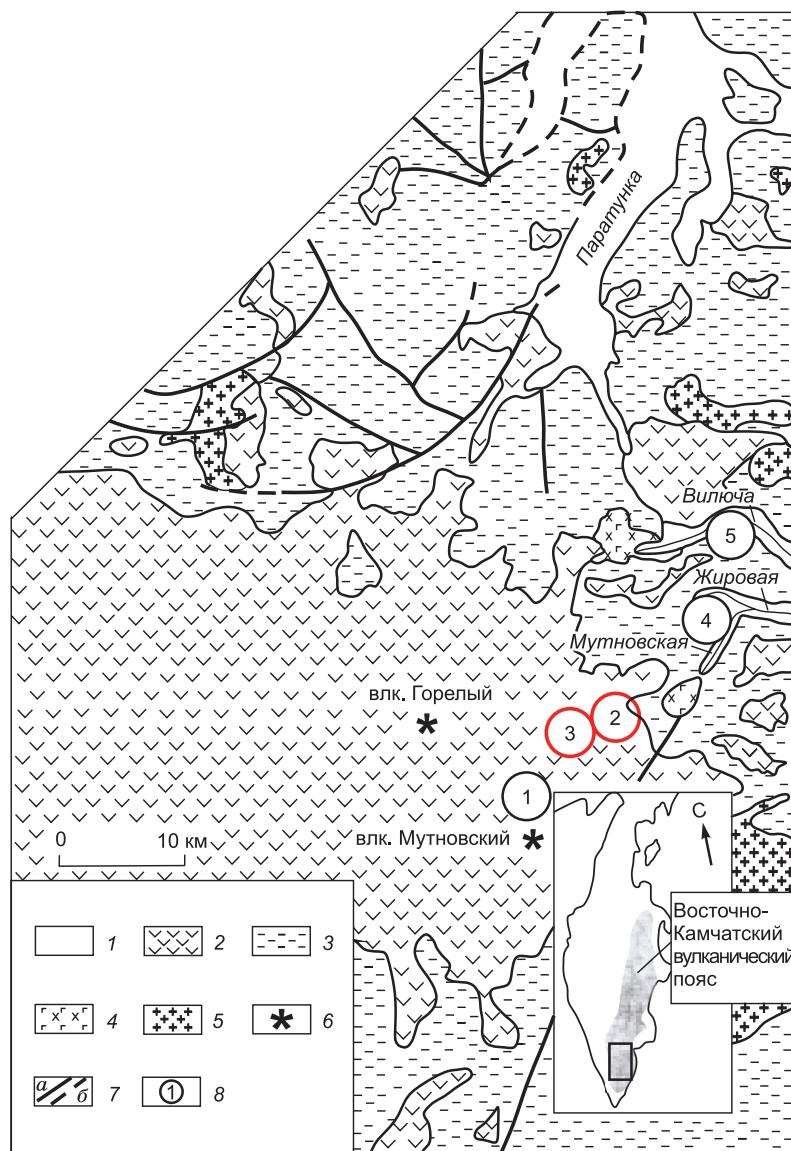


Рис. 2. Геологическая схема Мутновского района и сопредельных территорий.

Использованы данные А.И. Ханчука, В.В. Иванова [1999], 1 — флювиальные отложения; 2 — четвертичные отложения нерасчлененные; 3 — миоцен-плиоценовые вулканиты нерасчлененные; 4 — плейстоценовые (?) габбро; 5 — олигоцен-миоценовые гранитоиды; 6 — действующие вулканы; 7 — разломы: установленные (а), предполагаемые (б) [Чудаев, 2003]; 8 — термальные источники: 1 — Северо-Мутновские, 2 — Верхнемутновские, 3 — Дачные, 4 — Войновские, 5 — Вилючинские. Точки отбора отмечены красным абрисом. На врезке показан район исследования.

рывов, дуговых и кольцевых вулканотектонических нарушений, чем и обусловлено блоковое строение района. Верхние разрезы на территории Мутновской гидротермальной системы сложены экструзивными, эфузивными и пирокластическими породами средне- и верхнеплейстоценового возраста от андезидатового до риолитового составов. На юге отложения перекрыты лавами и пирокластическим материалом Мутновского вулкана, на востоке и северо-востоке месторождение парогидротерм условно ограничено склонами древней постройки Жировского палеовулкана. В центральной части Мутновского месторождения парогидротерм — в районе Дачных гидротерм — на поверхность выходит сложный комплекс экструзивных, пирокластических и озерно-осадочных пород от риолитового до базальтового составов, которые были сформированы в кальдерных условиях, начиная со среднего плейстоцена [Вакин, 1986].

Породы месторождения в течение длительного времени подвергались интенсивной гидротермальной проработке [Вакин, Наумова, 1995]. В нижней части разреза они карбонатизированы, хлоритизированы, цеолитизированы и пиритизированы. В верхней — подверглись аргиллизации, алюнитизации и опализации [Вакин, 1986].

Верхнемутновские источники расположены в верховьях р. Мутновская на внутреннем склоне эрозионной кальдеры Жировского палеовулкана. Термопроявления представлены парогазовыми струями, вследствие чего поверхность интенсивно прогрета и пропарена. На поверхности термопроявления развит глинистый плащ, который в местах выхода парогазовых струй и на прогретых грунтах покрыт возгонами сульфатов и подплавленными солевыми корочками.

Дачные термальные источники находятся в 9 км к северу от Мутновского вулкана. Они представляют собой термальное поле с выходами парогазовых струй, грязевыми котлами и прогретыми грунтами. Зону разгрузки терм слагают туфобрекции среднего состава, риолиты, игнимбриты и пемзовые туфы. Дачные термы являются основным очагом разгрузки Мутновской геотермальной системы. Они локализованы на пересечении целой системы разрывных нарушений, что обуславливает их уникальность [Вакин, 1986].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы для исследования отобраны с двух термальных полей (Дачное и Верхнемутновское) Мутновского геотермального месторождения, с поверхности прогретых грунтов и с глубины до 50 см (температура 70—100 °С). Слои проработаны парогазовыми струями. Поверхность участков была покрыта подплавленной солевой коркой, пропитывающей тонкий приповерхностный слой.

Образцы глин для экспериментального исследования катионного состава поглощенного комплекса были отобраны на термальных полях Мутновского геотермального месторождения (Камчатка) с прогретых грунтов приповерхностного горизонта (рис. 3). Описание точек отбора приведено в табл. 1. Схема ионообменного эксперимента показана на рис. 4.

Была получена водная вытяжка глин, глинистая фракция выделена методом седиментации. Для этого навеску глины массой 50 г заливали дистиллированной водой объемом 500 мл, размешивали с помощью магнитной мешалки до появления устойчивой воронки вращения, отставали и фильтровали, а затем выпаривали при температуре ~ 100 °С. Для исследования ионного обмена глинистые образцы предварительно многократно отмывали дистиллированной водой, чтобы избавиться от природных солевых растворов, находящихся в порах и капиллярах глинистых грунтов. Этот этап был необходим для того, чтобы отличить ионообменные катионы монтмориллонита от тех, что находятся в поровых растворах, которые выступают в качестве самостоятельной фазы. Помимо отмывки от сульфатных пор-

Таблица 1. Характеристика участков отбора образцов

Термальное поле	Номер образца	Условия	Температура грунта, °С	Глубина отбора, см
Верхнемутновское	ВхМут-1-1	Прогретый грунт, покрыт солевой коркой, вероятно, неоднократно подплавленной	98	0—10
»	ВхМут-2-1	Прогретый грунт, проработанный парогазовыми струями, покрыт солевой коркой	99	0—10
Дачное	Дч-1-2	Глинистый склон, проработанный парогазовыми струями и покрытый пестрыми солевыми выцветами, наряду с подплавленными солевыми образованиями	95	40—50
»	Дч-2-1	Глинистый склон, проработанный парогазовыми струями, покрытый пестро чередующимися желтыми и белыми участками с солевыми выцветами. Площадка, покрытая желтыми солями	78	0—10
»	Дч-2-2	»	94	40—50

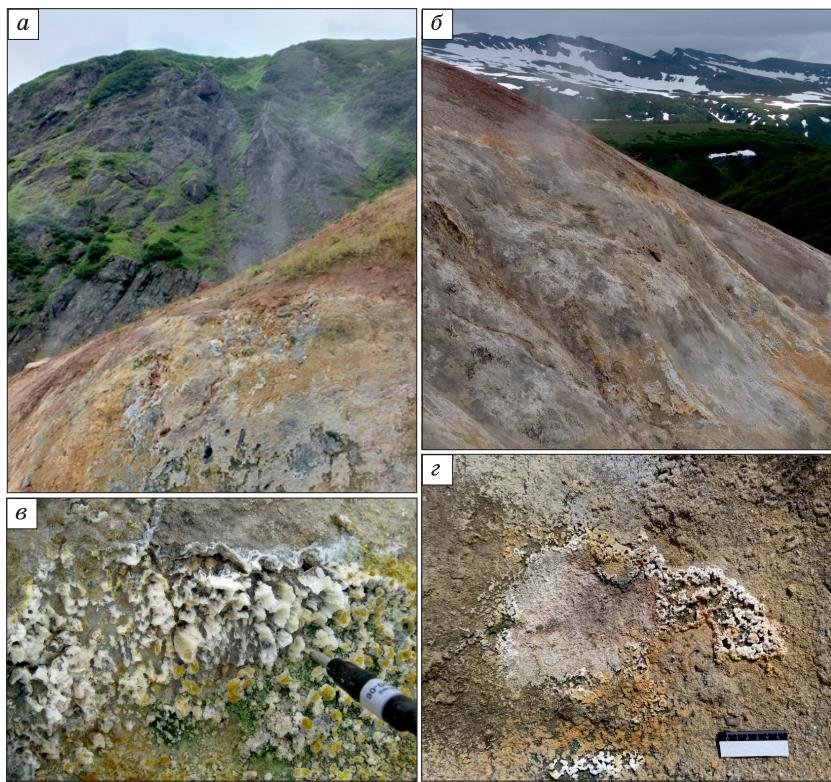


Рис. 3. Прогретые склоны Верхнемутновского термального поля (а), Дачных термальных источников (б—г).

Видны подплавленные солевые корочки (а—д), солевые выцветы (е, г), отдельные пятна солевых корок (е, г).

вых растворов, многократное промывание помогает отделить крупнодисперсные частицы. Ионообменные процессы с участием дистиллированной воды отсутствовали ввиду пренебрежимо малого содержания ионов в дистилляте. Вклад ионообменных процессов с участием полевых шпатов, минералов группы алюнита и ярозита в состав контактирующих растворов полагаем пренебрежимо малым, так как скорости данных процессов составляют десятки дней, до десятков лет и более [Stoffregen, 1993].

Полученные сухие солевые остатки были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии. Глинистая фракция была выделена в ходе получения водной вытяжки, после оседания крупных частиц профильтрована получившаяся взвесь глинистых частиц. Образцы глинистых фракций были высушены и прокалены при температуре 105 °С для удаления воды, присутствующей в виде самостоятельной фазы, до постоянной массы, в среднем не менее 6 ч. Для получения глинистой фракции, свободной от механически сорбированных солей, ее многократно промывали дистиллированной водой.

Дифрактограммы получены с помощью рентгеновского дифрактометра XRD Max 7000 (Shimadzu) в диапазоне 6—65° 2Θ для солей и 4—65° 2Θ для неориентированных образцов глинистых фракций с шагом 0.1° 2Θ, скорость сканирования 2 град/мин, при постоянном вращении образца, излучение Cu $K_{\alpha 1}$, длина волны 1.5406 Å. Образцы глинистых грунтов, отмытые от солей поровых растворов, после отделения крупных частиц растирали в агатовой ступке и помещали в алюминиевую кювету, текстурированию измеряемых образцов препятствовало наличие, помимо глинистых, мелкодисперсных частиц алюнитовых и ярозитовых минералов, полевых шпатов, пирита и марказита, опала и кварца. Для определения слоев смектита была проведена съемка глинистых фракций в насыщенном глицерином состоянии в диапазоне 3—65°2Θ, прочие параметры съемки были аналогичными. Идентификация отдельных минералов и фаз была выполнена по структурным данным, приведенным в базе AMCSD — American Mineralogist Crystal Structure Database (<https://rruff.info/AMS/amcsd.php>), и в кристаллохимической базе данных для минералов и их структурных аналогов Минкрист, ИЭМ РАН (<http://database.iem.ac.ru/mincryst>).

Инфракрасные спектры солей и глин были записаны с помощью инфракрасного спектрофотометра с преобразованием Фурье IRAffinity- (Shimadzu) в диапазоне 400—4000 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹, число сканов 100. Материал растирали в агатовой ступке с бромидом калия и прессовали в таблетки.

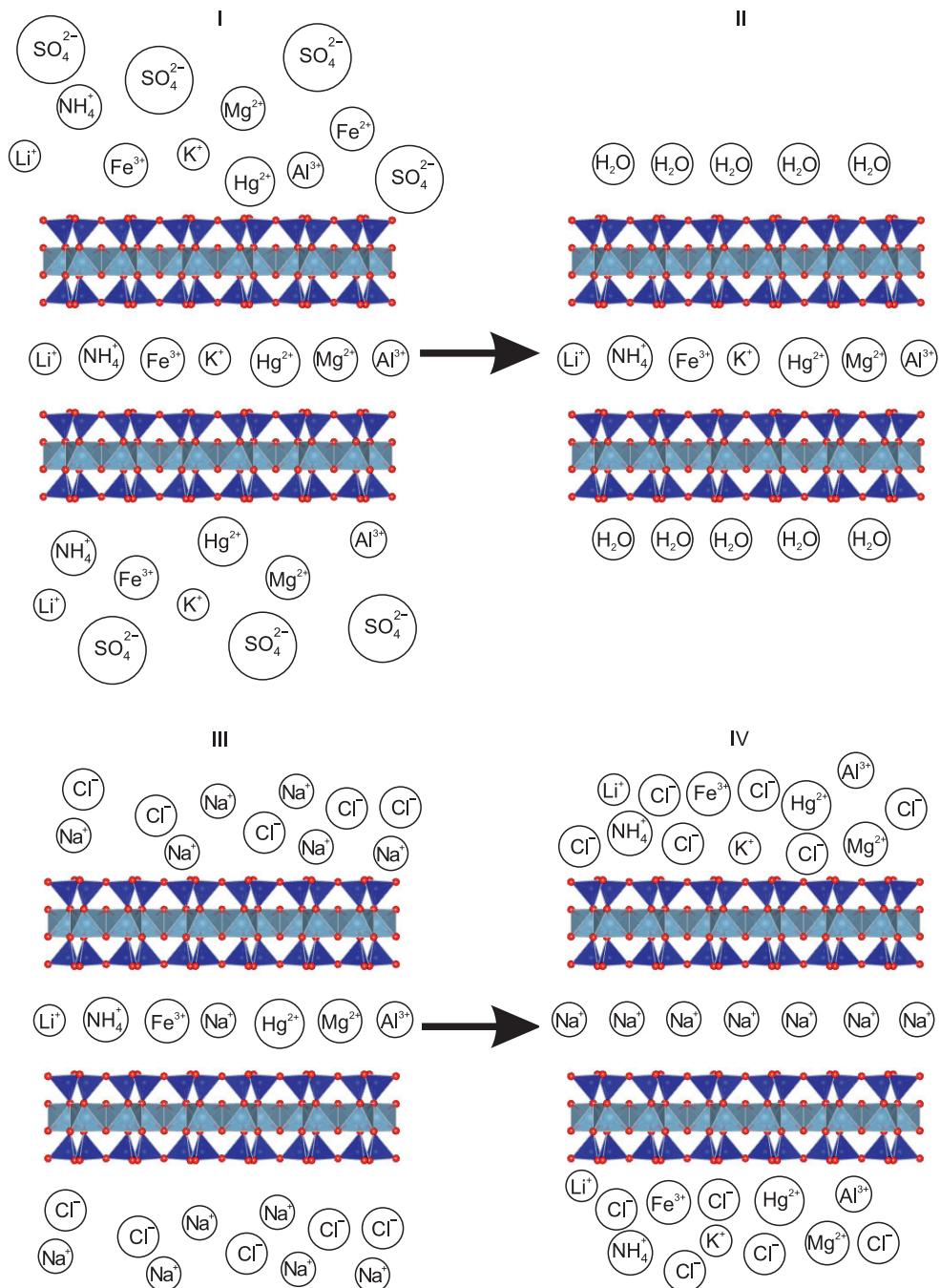


Рис. 4. Схема ионообменного эксперимента с монтмориллонитом термальных полей.

I — монтмориллонит в контакте с поровыми сульфатным раствором; II — монтмориллонит, отмытый от солевых поровых растворов; III — отмытый монтмориллонит в контакте с раствором хлорида натрия; IV — межслоевые катионы монтмориллонита вытеснены натрием.

Для проведения ионного обмена готовили взвесь из 2 г высушенной глинистой фракции в 50 мл дистиллированной воды и отдельно в 2%-м растворе NaCl , изменение концентраций в ионообменном растворе сравнивали с концентрациями в растворе с дистиллированной водой, где ионного обмена не предполагается. После проведения ионного обмена длительностью 6 ч раствор отфильтровали, водная часть анализировалась для определения концентрации катионов. Концентрации железа и алюминия определены методом оптической молекулярной спектрофотометрии, магния — методом атомно-абсорбционной спектрометрии, лития и калия — методом атомно-эмиссионной спектроскопии, ртути — методом холодного пара.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенофазовый анализ глинистых фракций и сухих солевых остатков. В состав глинистых фракций входят монтмориллонит, каолинит, кварц, минералы группы ярозита (табл. 2, рис. 5), пирит и плагиоклаз. Количественные соотношения минералов, оцениваемые по взаимной интенсивности рефлексов и по полнопрофильному анализу методом Ритвельда, от точки к точке разнятся, но качественный состав сходен и отвечает прогретым грунтам [Сергеева и др., 2019]. При интеркаляции глицерина в межслоевое пространство слои расширяются и базальные рефлексы монтмориллонита сдвигаются в сторону малых углов. Межплоскостные расстояния, соответствующие базальным отражениям монтмориллонита, а также фазовый состав сухих солевых остатков и глинистых фракций приведены в табл. 2.

Базальные рефлексы (001) каолинита имеют значение в диапазоне 7.1—7.3 Å [Brindley, Robinson, 1946; Collins, Catlow, 1991; Lee, Hu, 2020], они сильно уширены и малоинтенсивны, возможно, это смешанослойный каолинит-смектит. Значение базального рефлекса (001) монтмориллонита для изученных образцов порядка 15.5 Å в воздушно-сухом состоянии [Viani et al., 2002; Gournis et al., 2008]. При интеркаляции глицерина в межслоевое пространство рефлексы монтмориллонита сдвигаются в сторону малых углов, межплоскостное расстояние увеличивается до 18.39—19.62 Å. По всей видимости, сложные полиядерные комплексы, к образованию которых склонен алюминий, в межслоевом пространстве отсутствуют, в противном случае межплоскостное расстояние d_{001} исходно составляло бы величину порядка 18—19 Å [Bergaya, Lagaly, 2013].

Натроалунит и аммониоярозит весьма часто встречаются на прогретых грунтах, вокруг устьев парогазовых струй на термальных полях. Формирование желтого аммониоярозита начинается уже при небольшом остывании грунта вокруг парогазовой струи до температуры ~50—70 °C, в то время как натроалунит может кристаллизоваться в условиях более высоких температур (~100 °C). В нашем случае в минеральном составе глинистых фракций доминировал аммониоярозит, натроалунит достоверно не фиксировался [Basciano, Peterson, 2008; Najorka et al., 2016].

Дифрактограммы сухих солевых остатков представлены на рис. 6. В составе фиксируются сульфаты железа (II, III), магния, кальция, калия-натрия, аммония: метавольтин, ссомольнокит, полигалит, леонит, микасаит, квасцы, вероятно присутствие алуногена в аморфном состоянии. Небольшие количества мелантерита $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, видимо, образовались в результате гидратации ссомольнокита уже после приготовления сухих солевых остатков. Полигалит $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, леонит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$,

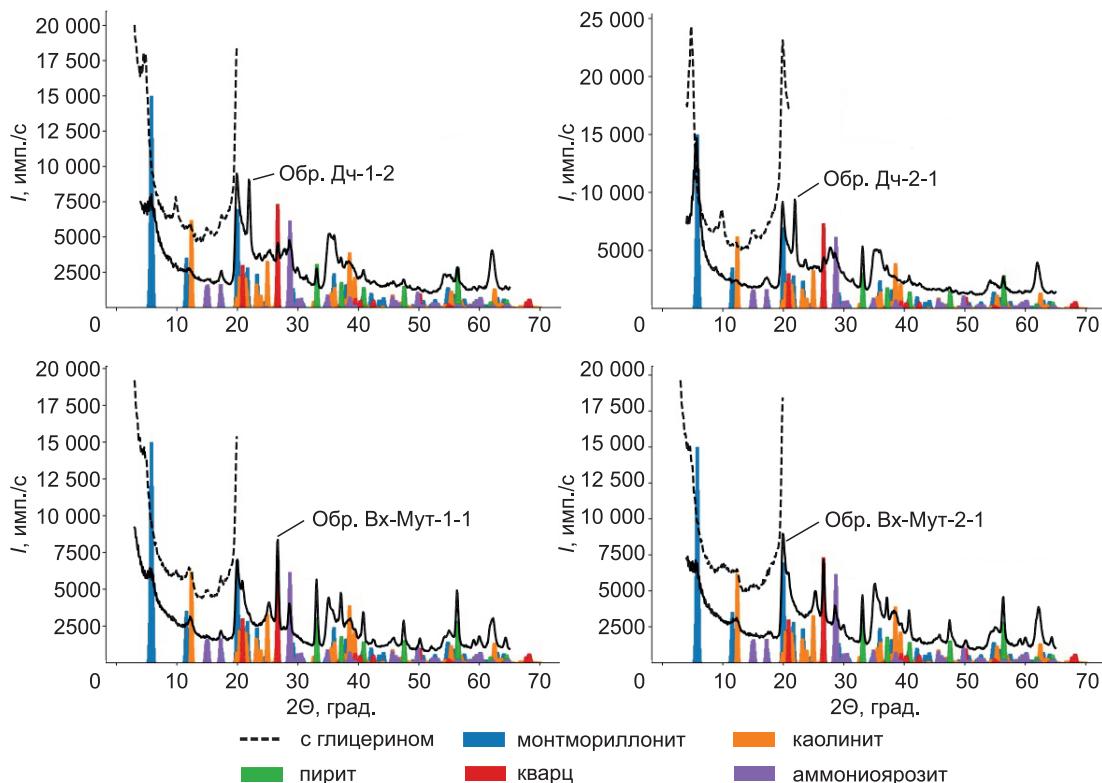


Рис. 5. Дифрактограммы образцов глинистых фракций термальных полей Мутновского геотермального месторождения.

Таблица 2. Фазовый состав глинистых фракций и сухих солевых остатков

Номер образца	Минеральный состав глины	Минеральный состав сухого остатка	d (001), Å	
			Воздушно-сухой	Насыщенный глицерином
Дч-1-2	Каолинит, монтмориллонит, пирит, кварц, марказит, полевые шпаты, аммониоярозит	Метавольтин, ссомольнокит, квасцы, леонит	15.49	19.62
ВхМут-1-1	»	Метавольтин, ссомольнокит	15.49	19.19
ВхМут-2-1	»	Полигалит, мелантерит, микасаит, ссомольнокит	15.63	18.51
Дч-2-1	»	Ссомольнокит, метавольтин, леонит	15.49	18.39

ссомольнокит $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и микасаит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ представляют собой маловодные формы сульфатов, которые вообще характерны для повышенных температур и/или низкой влажности. Интересно обнаружение метавольтиновых минералов $\text{K}_2\text{Na}_6\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или аналогов соли Mayса $(\text{M}^{+1})_5\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Эти структуры содержат кластеры из металлокислородных октаэдров и тетраэдрических $[\text{SO}_4]$, их появление является результатом гидролиза трехвалентного железа и его же комплексообразования с сульфат-ионами в растворе. Возможно, гидролиз трехвалентного железа и образование кластеров начинаются уже в межслоевом пространстве монтмориллонита. Пример возможных процессов: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$, $2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} = [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+} + \text{H}_2\text{O}$ [Файзуллоев, 2015].

Сопоставление результатов анализа фазового состава глинистых фракций и растворенных солей показывает, что минералам группы ярозита в поровом растворе предшествует сульфат железа (III), они могут образовываться в результате гидролиза при повышенных температурах по схеме: $3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$, где M^{I} — одновалентный катион. Образование алюнит-ярозитовых минералов приводит к высвобождению серной кислоты, которая дополнительно понижает pH поровых растворов в приповерхностном горизонте глинистых плащей. Вероятно, при понижении pH происходит деградация монтмориллонита с выходом катионов октаэдрических сеток в межслоевое пространство, а затем и в поровый раствор. Отметим, что в октаэдрических сетках монтмориллонита, помимо алюминия, находятся магний и железо, и соли именно этих катионов кристаллизуются из поровых растворов, что косвенно подтверждает участие монтмориллонита в образовании солевых выцветов. По-

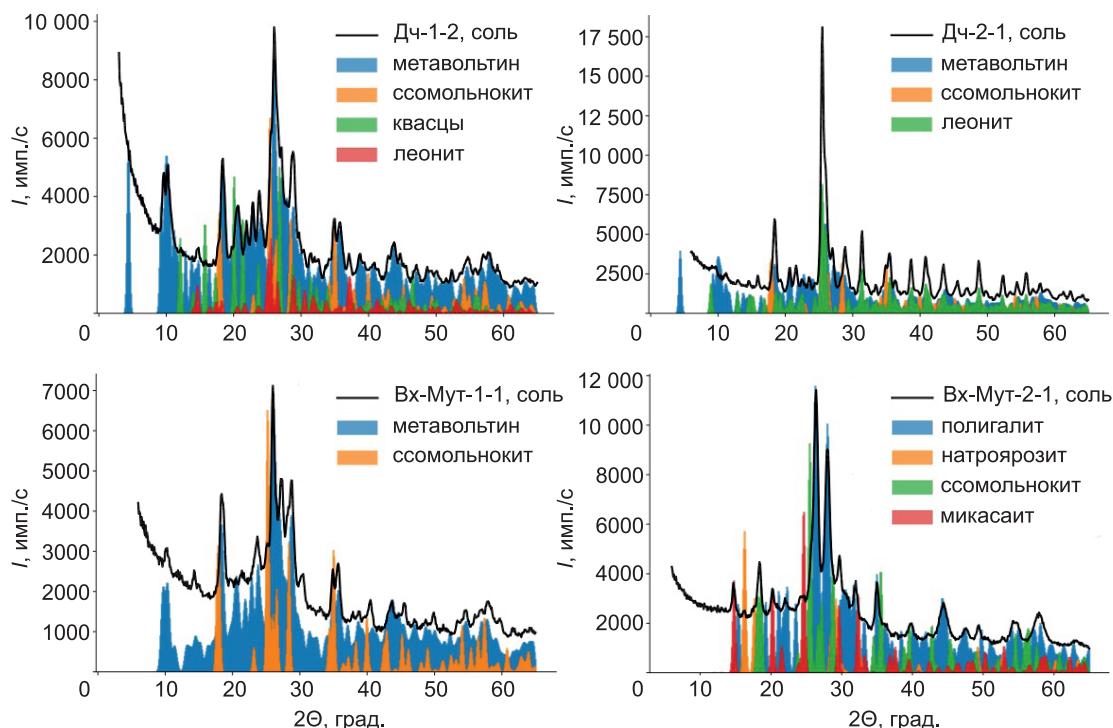


Рис. 6. Дифрактограммы образцов солевых остатков поровых растворов глин.

Таблица 3. Положения полос инфракрасного спектра глинистых фракций

Положение полосы, см^{-1}	Характеристика	Отнесение полосы
423	Сильная	$\nu_2(\text{Si}-\text{O})$
468	»	$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
533	»	$\delta(\text{Me}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Si})$
628	Плечо	$\nu_4(\text{Si}-\text{O})$, смектит
752	Средняя	$\nu_4(\text{Si}-\text{O})$, каолинит
793	»	$\nu_1(\text{Si}-\text{O})$, α -кварц $\delta(\text{Mg}-\text{O}(\text{H})-\text{Fe}^{3+})$
840	Слабое плечо	$\delta(\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Mg})$
880	»	$\delta(\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Fe})$
913	Сильная	$\delta(\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Al})$
936	Слабое плечо	$\delta(\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Al})$
1009	Сильная	$\nu_1(\text{Si}-\text{O})$
1035	»	$\nu_3(\text{Si}-\text{O})$
1120	Плечо	$\nu_3(\text{Si}-\text{O})$
1640	Средняя	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
2300—2500	Слабая, диффузная	$\nu(\text{Al}, \text{Fe}^{+3}-\text{OH}_2)$, интеркалированные
3220	Плечо, диффузная	Обертон $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и/или $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})$
3421	Сильная	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})$
3623	Сильная узкая	$\nu(\text{OH})$ (водородно-связанный); $\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$
3650	Слабая диффузная	$\nu(\text{OH})$
3670	»	»
3700	Сильная узкая	»

характерные для спектров монтмориллонита плечи, которые отвечают колебаниям водородно-связанного фрагмента $\text{Me}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$. Для каолинита наблюдаются полосы деформационных колебаний $\text{Al}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ около 913 и 940 см^{-1} .

Для некоторых глинистых фракций отмечается полоса около 2500 см^{-1} , весьма типичная для гидратированных солей алюминия. По всей видимости, межслоевую алюминий природных образцов находится в гидратированном состоянии и его количества достаточны для спектральной регистрации. Отметим, что наличие подобных полос позволяет отличить монтмориллонит приповерхностных горизонтов термальных полей от монтмориллонита глубоких горизонтов. Подробное отнесение полос представлено в табл. 3.

В таблице 4 представлены полосы поглощения на инфракрасных спектрах солевых смесей, а на рис. 7, 8 показаны сами спектры. Несмотря на то, что состав каждой смеси индивидуален, они сложены фазами, имеющими сходные структурные фрагменты, и потому обладающие сходными спектральными характеристиками. Основными фазами смесей являются ссомольнокит и метавольтин, структуры показаны на рис. 9. В структуре ссомольнокита октаэдры $[\text{Fe}^{+2}\text{O}_6]$ координированы сульфатными тетраэдрами, сами октаэдры соединяются посредством мостиковых молекул воды, сульфат же выступает как тридентатный лиганд. В структуре метавольтина есть интересный структурный фрагмент $[\text{Fe}^{+3}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6]$, который изображен на рис. 8. В его основе лежат три октаэдра $[\text{FeO}_6]$ с общей вершиной, попарно соединенные двумя сульфатными группировками, причем $[\text{SO}_4]$ выступает как бидентатный лиганд. Изолированный фрагмент $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6]$ имеет симметрию треугольника D_{3h} , его локальная симметрия в кристалле понижена до C_3 , при этом все колебания становятся активны в инфракрасном и рамановском спектрах, так как нет центра симметрии.

И у метавольтина, и у ссомольнокита присутствует фрагмент $[\text{Fe}^{+2}(\text{O}, \text{H}_2\text{O})_6]$, поэтому ожидается определенное спектральное сходство в области валентных (2500 — 4000 см^{-1}), деформационных (1600 — 1700 см^{-1}) и либрационных (~ 700 — 950 см^{-1}) колебаний воды. Гидратированный катион железа (II) в структуре метавольтина находится в позиции с симметрией C_3 , а в структуре ссомольнокита C_i .

этому представляется обоснованным, что в межслоевое пространство эти катионы могут попадать как из поровых растворов, так и из разрушающихся октаэдрических сеток монтмориллонита. Кальций, аммоний, натрий и калий занимают позиции в межслоевом пространстве и могут попадать туда лишь из порового раствора, в октаэдрических сетках они не встречаются.

Инфракрасные спектры глинистых фракций и сухих солевых остатков. На инфракрасных спектрах глин выделены характерные полосы, представленные в табл. 3. Все спектры отвечают диоктаэдрическим слоистым силикатам, так как отчетливо наблюдаются интенсивные полосы 470 см^{-1} и 535 см^{-1} . Полоса 470 см^{-1} отвечает деформационному колебанию $\nu_2[\text{SiO}_4]$, а 535 см^{-1} относится к деформационному колебанию $\text{Me}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Si}$ и на спектрах триоктаэдрических силикатов практически не выражена. Наиболее интенсивна полоса 1035 см^{-1} , отвечающая $\nu_3[\text{SiO}_4]$, которая расщепляется вследствие низкой локальной симметрии и в результате состоит из нескольких перекрывающихся полос. Каолинит фиксируется по наличию узких полос 3700 и 3600 см^{-1} , при отсутствие смектита частично замаскировано каолинитом, но на спектрах обнаруживается ряд признаков его существования. Это высокая интенсивность полосы, отвечающей деформационным колебаниям воды около 1640 см^{-1} , а около 880 и 840 см^{-1} появляются

Таблица 4.

Положения полос инфракрасного спектра солевых смесей

Положение полосы, см ⁻¹	Характеристика	Отнесение полосы
470	Средняя	$\nu_4[\text{AlO}_6]$, $\nu_1[\text{Fe}^{+3}\text{O}_6]$
521	Слабая	$\nu_1[\text{AlO}_6]$
540	Средняя	$\nu_1[\text{Fe}^{+2}\text{O}_6]$
598	Сильная	$\nu_4[\text{SO}_4]$
613	Плечо, диффузная	»
625	Средняя	»
630	Плечо	»
667	Сильная	$\nu_4[\text{SO}_4]$, Ме—(ОН, H_2O), либрационные колебания
710	Плечо, диффузная	Ме—(ОН ₂ , OH), либрационные колебания
827	Сильная	»
845	Средняя	»
860	Слабая, диффузная	»
923	Слабая	»
975	Плечо, слабая	Ме—(ОН ₂ , OH), либрационные колебания, $\nu_1[\text{SO}_4]$
995	Плечо, диффузная	$\nu_1[\text{SO}_4]$
1015	Плечо, слабая	»
1102	Сильная	$\nu_3[\text{SO}_4]$
1156	»	»
1188	Плечо, диффузная	$\nu_3[\text{SO}_4]$, обертон
1210	»	»
1430	Слабая	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$
1450	»	»
1510	Слабая, диффузная	»
1533	Плечо, слабая	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$, 2v, либрационные колебания H_2O
1644	Сильная	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
2471	Средняя	$\nu_3[\text{H}_2\text{O}-\text{Al}]$, $\nu[\text{HO}-\text{SO}_3]$
3240	Плечо, диффузная	$2\nu_2[\text{H}_2\text{O}]$, $\nu_3[\text{H}_2\text{O}]_s$
3382	Сильная	$\nu_1[\text{H}_2\text{O}]_s$, $\nu(\text{Ме}-\text{OH})$
2930—3270	Сильная, диффузная	$2\nu_2[\text{H}_2\text{O}]$, $\nu_3[\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}-\text{Me}]_s$

Для изолированного октаэдра существует шесть нормальных колебаний, в инфракрасном спектре активны лишь ν_3 , ν_4 , преобразующиеся по трехмерному неприводимому представлению T_{1u} . Для октаэдрических фрагментов $[\text{MeO}_6]$ наиболее высокочастотными колебаниями являются ν_1 , ν_2 , ν_3 [Накамото, 1991], и они могут быть зафиксированы на спектре, а остальные колебания оказываются за пределами измеряемого диапазона. В структуре ссомольнокита у октаэдра $[\text{Fe}^{+2}\text{O}_6]$ появляются девять колебаний, активных в инфракрасном спектре, в результате понижения симметрии по схеме $[\nu_3, \nu_4 (T_{1u}), \nu_6 (T_{2u})] \rightarrow 9A_{1u}$, но в диапазоне 400—4000 см⁻¹ ожидается лишь три колебания от ν_3 в результате его расщепления на три компоненты. Для метавольтина в обозримом диапазоне 400—4000 см⁻¹ появляются четыре колебания по схеме $[\nu_1 (A_{1g}), \nu_2 (E_g), \nu_3 (T_{1u})] \rightarrow 2A + 2E$.

В целом пики на спектрах диффузные, это говорит о том, что часть фаз находится в аморфном состоянии, по всей видимости, это алюноген или продукты его дегидратации. На спектрах наблюдаются полосы сульфата, причем в зависимости от локальной симметрии и координации форма полос различается слабо, практически везде фиксируется малоинтенсивная полоса полносимметричного колебания $\nu_1(\text{SO}_4)$ около 900 см⁻¹. Наиболее интенсивная полоса $\nu_3(\text{SO}_4)$, преобразующаяся по трехмерному неприводимому представлению, находится в диапазоне 1100—1200 см⁻¹. Около 600 см⁻¹ расположена полоса $\nu_2(\text{SO}_4)$, которая частично перекрываеться с малоинтенсивными полосами металлокислородных октаэдров. Около 435 см⁻¹ расположена полоса $\nu_4(\text{SO}_4)$, преобразующаяся по трехмерному неприводимому представлению и расщепившаяся вследствие понижения локальной симметрии тетраэдра $[\text{SO}_4]$.

В области 400—600 см⁻¹ расположены также средне- и малоинтенсивные полосы октаэдрических фрагментов $[\text{MeO}_6]$. Отмечается появление слабых полос, относимых к октаэдрически координированному алюминию, который может принадлежать аморфному алюногену или квасцам. Аналогичные полосы, например, фиксируются на спектрах минералов группы алунита-ярозита, чермигита, аммонио-

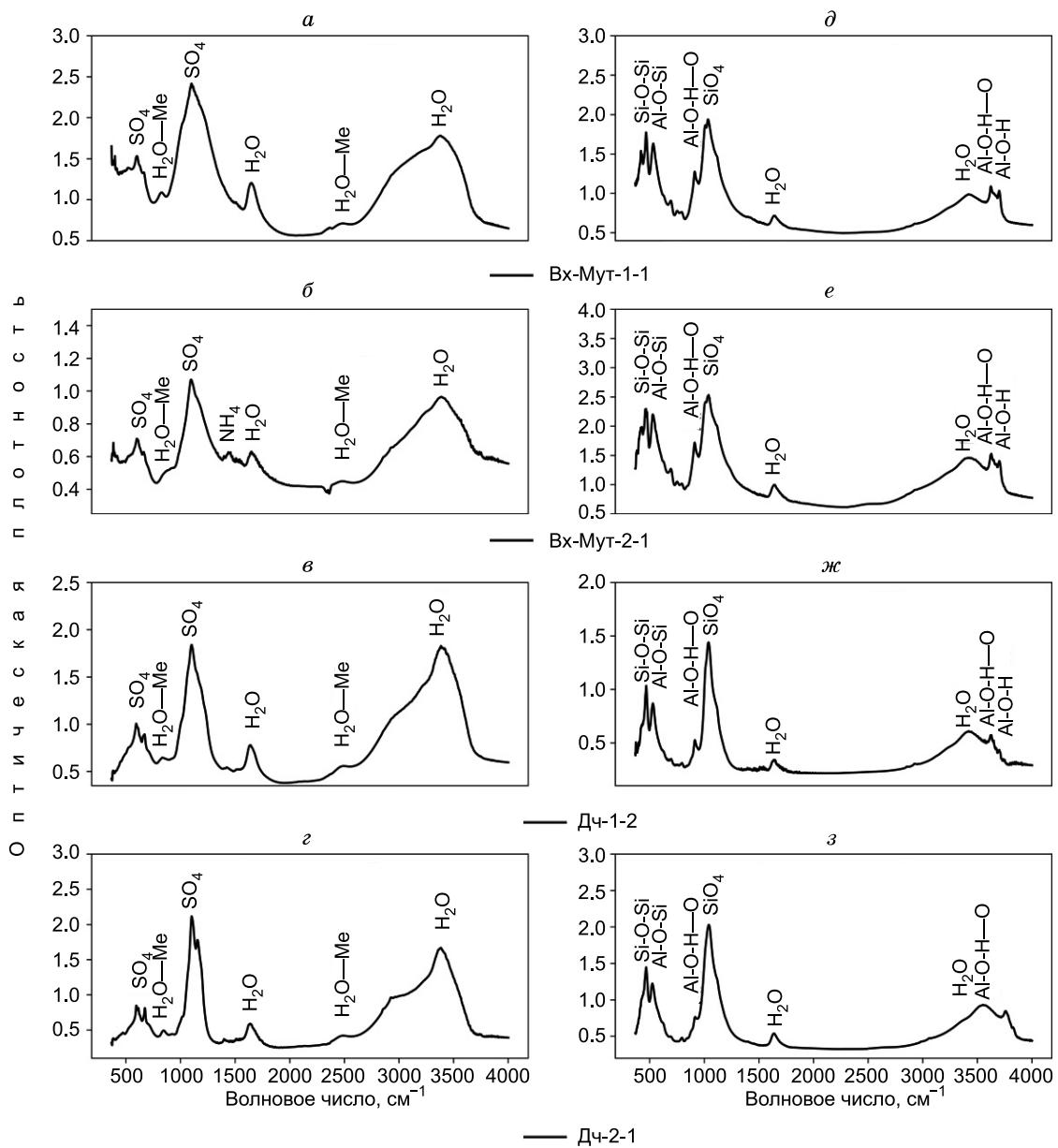


Рис. 7. Инфракрасные спектры солевых смесей (а—с) и соответствующих им глинистых фракций (д—з).

вольтаита [Сергеева, 2019; Сергеева и др., 2019; Sergeeva et al., 2020]. В диапазоне 595—650 см⁻¹ расположены полосы сульфата от расщепленного колебания ν_4 . В диапазоне 650—950 см⁻¹ располагаются сульфатные полосы от ν_4 на нижней границе области, но в основном тут находятся полосы либрационных и веерных колебаний молекул воды и OH-групп. Наиболее активна здесь полоса около 825—845 см⁻¹, обусловленная, видимо, либрационными колебаниями воды, координированной к двухвалентному железу в структуре метавольтина и ссомольнокита.

В диапазоне 950—1250 см⁻¹ расположены полосы $\nu_1[\text{SO}_4]$ и наиболее интенсивная полоса $\nu_3[\text{SO}_4]$, причем последняя расщепляется и представляет собой несколько перекрывающихся диффузных полос. Основной максимум находится около 1100 см⁻¹, а около 1160 см⁻¹ расположена одна из компонент этого колебания. В диапазоне 1250—1800 см⁻¹ присутствуют полосы аммония ($\nu_4[\text{NH}_4^+]$), при значениях 1430, 1450 и 1510 см⁻¹, обертоны либрационных колебаний воды около 1533 см⁻¹ и деформационные колебания воды около 1640 см⁻¹. Замеченные на спектре слабые полосы аммония в диапазоне 1430—1510 см⁻¹ отвечают чермигиту [Sergeeva et al., 2019] или аммонийному производному метавольтина, близкому к карлсониту.

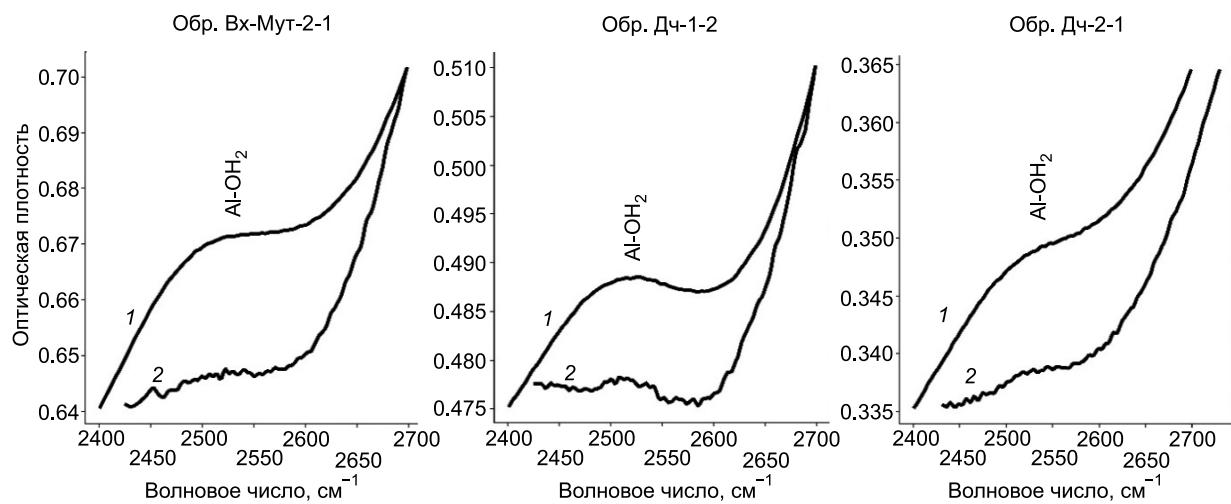


Рис. 8. Примеры инфракрасных спектров глинистых фракций в диапазоне 2400—2700 см^{−1}, контактировавших с поровыми растворами приповерхностного горизонта.

1 — до ионного обмена, с гидратированным алюминием в межслоевом пространстве, 2 — после ионного обмена и удаления алюминия из межслоевого пространства.

Область поглощения от валентных колебаний воды расположена в диапазоне 2500—4000 см^{−1}. Вода, координированная к алюминию, дает заметную характерную полосу около 2500 см^{−1}, причем на спектрах водных сульфатов железа эта полоса отсутствует, поэтому ее можно считать диагностической, указывающей на присутствие фрагмента [Al—OH₂]. На дифрактограммах же явные рефлексы водных сульфатов алюминия отсутствуют, за исключением небольшого количества квасцов, и можно предположить, что они либо замаскированы, либо водные сульфаты алюминия находятся в рентгеноаморфном

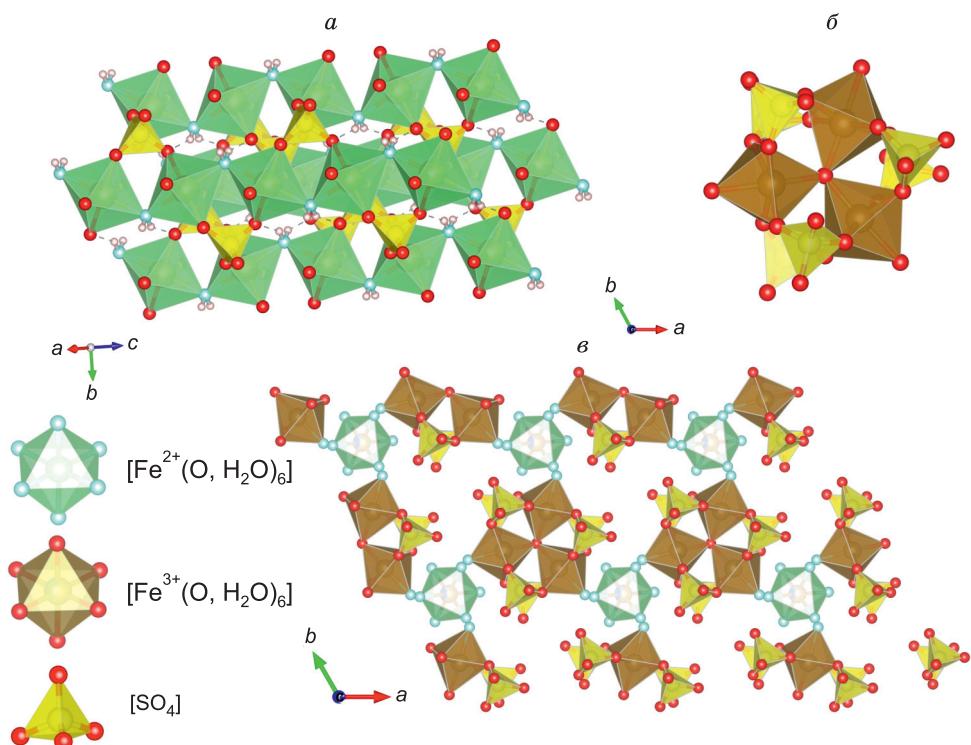


Рис. 9. Структурный фрагмент ссомольнокита (a), кластер [FeO₆]₃O[SO₄]₆ (б) в структуре метавольтина, изолированные гидратированные октаэдры [Fe⁺²(H₂O)₆] среди метавольтиновых кластеров в его же структуре (в).

состоянии. Алуноген и чермигит, например, склонны к плавлению в собственной кристаллизационной воде с преобразованием в аморфную массу, видимо, этот процесс происходит и на прогретых грунтах, и при выпаривании поровых растворов. Поглощение в области 3000—4000 см^{-1} весьма интенсивно и полоса состоит из нескольких диффузных перекрывающихся компонент, что отражает многообразие состояний молекул воды в структуре солей смеси. Полосы около 2320 см^{-1} , которые могут относиться к валентным колебаниям воды, связанной с Fe^{+3} , не наблюдается, так как в структурах обнаруженных солей трехвалентное железо координировано сульфат-ионом.

Межслоевые катионы монтмориллонита. В межслоевом пространстве монтмориллонита иммобилизованы катионы порового раствора, пропитывающего глины, причем в случае ионного обмена они легко переходят в подвижную фазу, что потенциально может приводить к локальным повышениям концентраций, формированию геохимических аномалий для ряда элементов. Для смещения ионообменных равновесий в сторону полного или почти полного вытеснения межслоевых катионов брали избыток натрия, которым замещаются практически все сорбированные катионы. Мы оценили, насколько возрастает концентрация некоторых катионов в растворе, полученном при контакте глинистой фракции с дистиллированной водой, т. е. без ионного обмена по сравнению с раствором хлорида натрия.

В таблице 5 показано, как меняются концентрации некоторых элементов в контактирующем растворе после замещения межслоевых катионов натрием. Как видно из табл. 5, практически для всех исследованных глин наблюдалось увеличение концентрации катионов в контактирующем растворе после введения раствора хлорида натрия, что говорит об эффективности ионного обмена и о присутствии широкого спектра катионов в монтмориллоните горизонта сернокислотного выщелачивания. Подчеркнем, что в составе глинистых фракций есть переменное количество каолинита, ионообменные свойства которого выражены крайне слабо, поэтому количественные характеристики изменений в составе контактирующих растворов могут сильно варьировать.

Таблица 5. Концентрации элементов в растворе в контакте с монтмориллонитом до ионного обмена (1) и после (2)

Номер образца	$C(\text{Li}^+)$ мг/л		$C(\text{Mg}^{2+})$ мг/л		$C(\text{Fe}^{3+})$ мг/л	
	1	2	1	2	1	2
Дч-1-2	0.03	0.18	1.26	18.60	0.00	19.70
Дч-2-1	0.07	0.12	2.65	8.57	3.34	12.01
ВхМут-1-1	0.04	0.10	1.81	3.24	2.73	7.61
ВхМут -2-1	< 0.001	0.03	18.52	25.45	0.00	21.08
Дч-1-1	0.01	0.06	0.89	1.04	7.66	20.40
Номер образца	$C(\text{K}^+)$ мг/л		$C(\text{Ca}^{2+})$ мг/л		$C(\text{Fe}^{2+})$ мг/л	
	1	2	1	2	1	2
Дч-1-2	0.81	3.98	10.31	19.48	2.26	22.19
Дч-2-1	1.24	3.76	3.56	16.29	0.79	22.27
ВхМут-1-1	2.43	4.68	1.90	1.97	7.03	10.17
ВхМут -2-1	1.20	2.53	11.34	14.47	0.74	22.10
Дч-1-1	1.49	3.91	1.91	3.97	5.94	32.80
Номер образца	$C(\text{NH}_4^+)$ мг/л		$C(\text{Hg})_{\text{общ}}$ мкг/л		$C(\text{Al})$ мг/л	
	1	2	1	2	1	2
Дч-1-2	2.67	9.06	0.06	126.91	0.76	27.72
Дч-2-1	3.29	5.04	0.004	0.04	0.04	35.29
ВхМут-1-1	1.53	6.21	0.17	0.58	0.36	30.80
ВхМут -2-1	5.40	3.76	0.05	0.052	1.69	26.92
Дч-1-1	1.61	5.26	0.08	32.39	0.14	61.98
Номер образца	$C(\text{Sr}^{2+})$ мг/л		$C(\text{Ba}^{2+})$ мкг/л			
	1	2	1	2		
Дч-1-2	0.084	0.513	30.96		6259.09	
Дч-2-1	0.084	0.151	42.45		473.16	
ВхМут-1-1	0.060	0.055	24.81		82.66	
ВхМут -2-1	0.076	0.0748	22.86		563.09	
Дч-1-1	0.054	0.143	72.73		981.88	

Концентрация лития в результате ионообменных взаимодействий с раствором возрастает в 2—10 раз, в среднем примерно в 6 раз. При этом, по условиям эксперимента, концентрации лития были до 0.07 мг/л в дистиллированной воде и до 0.18 мг/л при контакте с раствором хлорида натрия. Литием обогащены поровые растворы глин термальных полей, в химическом отношении это щелочной метал, поэтому для его катионов представляется естественным вхождение в межслоевое пространство монтмориллонита, что позволяет рассматривать смектит приповерхностных горизонтов термальных полей как концентратор и лития в том числе. Калий также входит в межслоевое пространство монтмориллонита, причем он довольно эффективно конкурирует с натрием, поэтому извлечь калий помог лишь избыток последнего. Концентрация K^+ в растворе в результате ионного обмена возрастает в 2—5 раз, в среднем в 2.6 раза.

Аммонием обогащены приповерхностные кислые воды современных термальных полей Камчатки и на поверхности вплоть до того, что на прогретых грунтах и вокруг устьев парогазовых струй кристаллизуются водные сложные сульфаты аммония, такие как чермигит и аммониоволльтант. Аммонийные соединения встречаются и в отложениях фумарол, и в возгонах горящих угольных отвалов, что отражает определенное сходство с условиями термальных полей. Естественно, этот катион проявляет склонность к вхождению в межслоевое пространство смектита, его концентрации в растворе после проведенного ионного обмена возрастают в 1.5—4.0 раза, в среднем в 3.3 раза.

Магний в межслоевое пространство смектита может попадать в результате разрушения металлокислородных октаэдрических сеток трехэтажных слоев силиката либо же непосредственно из порового раствора, где он постоянно присутствует. В кислых средах, характерных для приповерхностного горизонта, монтмориллонит постепенно разрушается с выходом алюминия, железа, магния в межслоевое пространство. После ионного обмена концентрации магния возрастают в 1.2—14.8 раза, но в среднем в 1.8 раза, при том, что даже дистиллированной водой магний из монтмориллонита вымывается довольно эффективно, возможно, из-за присутствия нейтральных комплексов магния $[Mg(SO_4)(H_2O)_x]$.

Кальцием, стронцием и барием обогащены термальные воды. Кальций охотно конкурирует с натрием в межслоевом пространстве смектита. Его концентрация в результате ионного обмена возрастает до 4.6 раза, в среднем в 1.9 раза. Стронций ведет себя аналогично кальцию после вытеснения натрием, в растворе концентрация стронция возрастает до 6 раз, но в среднем в 1.8 раза. Между тем возрастание содержания бария более существенно, до 200 раз, в среднем в 13.5 раза, т. е. барий плохо вымывается чистой водой, но быстро вытесняется из межслоевого пространства натрием.

Любопытно поведение ртути. Этот элемент трассирует геоактивные области, мигрируя из нагретых зон, обычно отлагаясь в виде киновари в приповерхностных горизонтах. В нескольких образцах содержание ртути в растворе после ионного обмена возрастало на 1—2 порядка, медианное возрастание концентрации примерно в 200 раз. Если до ионного обмена концентрация ртути в контактирующем растворе лежала в пределах 0.01—0.1 мкг/л, то после ионного обмена уже в пределах 0.5—150 мкг/л. Поэтому можно констатировать, что монтмориллонит приповерхностных горизонтов накапливает и ртуть, которую в том числе может высвобождать в ходе разложения или ионного обмена, что, вероятно, приведет к попаданию ртути в окружающую среду. Отметим, что катион ртути хороший комплексообразователь, и в самом поровом растворе он может связываться с органическими лигандами, сульфитом, хлоридом, сульфидом, образуя анионные комплексы, которые не должны проникать в межслоевое пространство монтмориллонита. В кислых же окислительных условиях горизонта сернокислотного выщелачивания с ртутью эффективно конкурирует гидроксоний, протонируя те из лигандов, с которыми ртуть образует прочные комплексы, кроме галогенидов и сульфата. Поэтому ртуть, накапливаясь в приповерхностных горизонтах, получает возможность иммобилизоваться монтмориллонитом, так как концентрация хлорид-ионов ничтожно мала и недостаточна для перевода значимых количеств ртути в анионные комплексы по схеме $Hg^{2+} + 4Cl^- = [HgCl_4]^{2-}$, что препятствовало бы проникновению в межслоевое пространство. Также интересно отметить, что в приповерхностных горизонтах глинистых плащей ртуть находится в катионной форме, что является следствием окислительной обстановки и кислотной в целом среды.

Железо в межслоевом пространстве монтмориллонита присутствует в обеих степенях окисления в сопоставимых количествах, что определяется содержанием этих форм в поровом растворе. Из порового раствора кристаллизовались соли двух- и трехвалентного железа, ссомольнокит и метавольтин, видимо, железо (III) дает метавольтиновую основу, а избыток железа (II) при повышенных температурах кристаллизуется в ссомольнокит. Содержание железа (III) в результате обмена возрастает примерно в 3.0 и более раз, в среднем в 3.6 раза. Содержание железа (II) возрастает в 1.5—30.0 раз, в среднем в 9.8 раза.

В результате ионного обмена значительно повышается концентрация алюминия. Она возрастает на 1—2 порядка, в среднем в 86 раз. Исходя из этого, можно сделать вывод, что алюминий активно входит в межслоевое пространство из поровых растворов, и, возможно, из разрушающихся октаэдрических сеток монтмориллонита. По данным инфракрасной спектроскопии, алюминий в межслоевом пространстве находится в гидратированной форме, о чем свидетельствует полоса около 2500 cm^{-1} на спектрах глинистых фракций. Алюминий может образовывать сложные полиядерные комплексы, аналогичные

тем, что используются в производстве пористых функциональных материалов на основе смектита [Butman et al., 2019], но их появление приводит к заметному увеличению межплоскостного расстояния, чего нами не установлено, поэтому полиядерные комплексы алюминия в исследованном монтмориллоните скорее отсутствовали.

Исходя из того, что в межслоевом пространстве монтмориллонита приповерхностных горизонтов термальных полей Камчатки располагаются катионы, которыми обогащены поровые растворы гидротермальных глин, можно сделать заключение об интенсивных ионообменных процессах между этими объектами, монтмориллонит выступает как концентратор металлов в подвижной форме, причем под подвижностью здесь понимается легкость извлечения с помощью катионного обмена. Ряд рассмотренных элементов обладает токсичностью, это стронций, барий, ртуть, и как видно, их переход в подвижную фазу осуществляется достаточно легко, при контакте с хлоридно-натриевыми растворами. Литий, являющийся одним из стратегически важных элементов, накапливается в монтмориллоните и легко извлекается из него, поэтому гидротермальные глины можно рассматривать как своеобразный ресурс данного элемента. Железо в монтмориллоните находится в двух степенях окисления (+2 и +3), что, в принципе, отражает окислительно-восстановительную обстановку точек отбора. В межслоевом пространстве железо может находиться в виде гидратированных катионов либо, что более вероятно, в виде гидролизованных катионов $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)]^{+}$. В пользу гидроксокомплексов железа (III) свидетельствует кристаллизация гидролизованных сульфатов железа (III) из поровых растворов, с которыми контактировал монтмориллонит. Склонность железа (III) к образованию полиядерных кластеров позволяет предположить, что и в межслоевом пространстве монтмориллонита возможно объединение гидролизованных катионов, кроме того, возможно участие в окислительно-восстановительных процессах [Olshansky et al., 2014; Kabadagi et al., 2020].

Магний активно вымывается из межслоевого пространства не только хлоридно-натриевым раствором, но и дистиллированной водой. А в межслоевое пространство он может проникать, скорее всего, не только из поровых растворов, но и из разрушающихся октаэдрических сеток. Аммоний, накапливающийся в кислых приповерхностных растворах, также иммобилизуется в межслоевом пространстве монтмориллонита, и в перспективе может сформировать аммонийсодержащий смектит, довольно редкую в природе фазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены соли, кристаллизующиеся из поровых растворов гидротермальных глин термальных полей Камчатки, и межслоевые катионы монтмориллонита, которые тесно связаны с кристаллизующимися солями и с солевым составом поровых растворов. Для исследования взяты образцы прогретых глинистых грунтов горизонта сернокислотного выщелачивания глинистых плащей Дачного и Верхнемутновского термальных полей Мутновского геотермального месторождения (Камчатка, Россия). В этом горизонте с глинистыми минералами контактируют наиболее концентрированные поровые растворы, обогащенные сульфатами ряда элементов. В межслоевом пространстве монтмориллонита присутствуют железо (II, III), алюминий, магний, кальций, стронций, барий, литий и аммоний, ртуть. Все эти катионы легко высвобождаются и поступают в раствор в результате ионного обмена с хлоридно-натриевыми растворами.

Из поровых растворов при высыхании в условиях, имитирующих прогретые грунты термальных полей, получены сухие солевые смеси, где доминируют метавольтин $K_2Na_6Fe^{+2}Fe^{+3}_6O_2(SO_4)_{12}(H_2O)_{18}$, ссомольнокит $FeSO_4(H_2O)$, присутствуют полигалит $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4(H_2O)_2$, леонит $K_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_2$, мелантерит $FeSO_4(H_2O)_7$, микасаит $Fe_2(SO_4)_3$, квасцы (Na , NH_4 , K) $Al(SO_4)_2(H_2O)_{12}$. На инфракрасных спектрах солевых смесей выделяются полосы малой интенсивности около 470 cm^{-1} , отвечающие колебаниям $[AlO_6]$ и $[FeO_6]$, и около 540 cm^{-1} , отвечающие $[FeO_6]$. Более интенсивные полосы соответствуют колебаниям сульфат-ионов, 598 — 630 cm^{-1} от $v_4[SO_4]$, 1102 — 1210 cm^{-1} от $v_3[SO_4]$, в то время как полоса $v_1[SO_4]$ около 995 cm^{-1} слабая и появляется из-за низкой локальной симметрии сульфат-ионов в кристаллах солей. На некоторых образцах сухих солевых остатков обнаруживаются полосы аммония в диапазоне 1430 — 1510 cm^{-1} , отвечающие присутствию чермигита $(NH_4)Al(SO_4)_2(H_2O)_{12}$. Полосы деформационных колебаний воды около 1640 cm^{-1} мало смещаются вне зависимости от структуры соли. Практически на всех спектрах присутствуют полосы около 2500 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний молекул воды, координированных к алюминию. Они типичны и для квасцов, и для гидратированного сульфата алюминия, который, наиболее вероятно, находится в рентгеноаморфном состоянии. Поглощение в высокочастотной области 3000 — 4000 cm^{-1} довольно интенсивно, полоса широкая, что свидетельствует о разнообразии состояний молекул воды в солях.

На спектрах глинистых фракций отмечаются полосы, характерные для диоктаэдрических слоистых силикатов, а по данным рентгеновской дифракции глинистые минералы представлены новообразо-

ванными каолинитом и монтмориллонитом. Помимо них, в составе в подчиненном количестве присутствуют аммониоярозит, пирит. На инфракрасных спектрах глин отметим присутствие полос около 2500 cm^{-1} и в диапазоне $2325—2365\text{ cm}^{-1}$, которые отвечают валентным колебаниям воды, координированной к алюминию и, скорее всего, Fe^{+3} соответственно. Последнее свидетельствует, что в межслоевом пространстве монтмориллонита катионы алюминия и железа находятся в гидратированном состоянии.

Элементы, находящиеся в межслоевом пространстве монтмориллонита, выстраиваются в следующий ряд по максимальному отношению концентраций после ионного обмена и до: $\text{Hg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^{+} > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^{+}$. Колоссальное извлечение ртути обусловлено, скорее всего, не только конкуренцией ртути и натрия, но и образованием прочных хлоридных комплексов, которое происходит при ионном обмене с хлоридно-натриевыми растворами. Подобное поведение ртути, находящейся в межслоевом пространстве монтмориллонита термальных полей, чревато мгновенными пиковыми повышениями ее содержания в природных водах в случае контакта с растворами хлоридов. Алюминий и Fe^{3+} также легко извлекаются, поэтому природные Al, Fe -формы монтмориллонита термальных полей могут принимать активное участие в минералообразовании, являясь источником или геттером этих катионов. Алюминий, судя по инфракрасным спектрам, в глинистых минералах находится в гидратированной форме. В целом монтмориллонит приповерхностных горизонтов термальных полей является концентратором катионов, которыми обогащены поровые растворы горизонта сернокислотного выщелачивания и они могут быть легко извлечены посредством ионного обмена.

Авторы выражают благодарность Е.А. Якимовой, С.М. Ивановой, В.М. Рагулиной, Н.И. Чебровой, О.В. Белоусу за качественные прецизионные аналитические работы. В.В. Крупской и анонимным рецензентам авторы признательны за содержательную дискуссию и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

Бортникова С.Б., Шарапов В.Н., Бессонова Е.П. Гидрогеохимический состав источников фумарольного поля Донного Мутновского вулкана (Южная Камчатка) и проблемы их связи с надкритическими магматическими флюидами // ДАН, 2007, т. 413, № 4, с. 530—534, EDN: IAANHL.

Бортникова С.Б., Гавриленко Г.М., Бессонова Е.П., Лапухов А.С. Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2009, № 6, с. 26—43, EDN: KYGHON.

Вакин Е.А. Общая характеристика Мутновского месторождения и прогнозная оценка ресурсов // Геотермические и геохимические исследования высокотемпературных гидротерм. М, Наука, 1986, с. 6—40.

Вакин М.Е., Наумова О.А. Состав и геолого-структурная позиция измененных пород вулкана Мутновский (Камчатка) // Руды и металлы, 1995, № 5, с. 46—53.

Калачева Е.Г., Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нуждаев А.А. Геохимия парогидротерм Кошелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2016, № 3, с. 41—56, doi: 10.7868/S0203030616030044.

Кирюхин А.В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф. Гидрогеология вулканогенов. СПб, Наука, 2010, 395 с.

Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М., Мир, 1991, 536 с.

Панова Л.А. Минералы геотермальных отложений Дачных источников вулкана Мутновский, Камчатка // Металлогения древних и современных океанов, 2012, № 1, с. 78—81.

Рычагов С.Н., Сандимирова Е.И., Чернов М.С., Кравченко О.В., Сергеева А.В. Минералообразование на Восточно-Паужетском термальном поле (Южная Камчатка) как отражение влияния глубинного щелочного флюида и эпiterмальной рудообразующей системы // Геология и геофизика, 2023, т. 64 (2), с. 255—279, doi: [10.1537/GiG2022211](https://doi.org/10.1537/GiG2022211).

Сандимирова Е.И., Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чубаров В.М. Цеолитовая минерализация в аргиллизитах Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2022, № 6, с. 42—62, doi: [10.31857/S0203030622060086](https://doi.org/10.31857/S0203030622060086).

Сергеева А.В. Инфракрасные спектры минералов группы алюнита, сформированных на термальных полях // Журнал прикладной спектроскопии, 2019, т. 86, № 3, с. 333—340.

Сергеева А.В., Денисов Д.К., Назарова М.А. Ассоциации глинистых минералов современных термоаномалий Южной Камчатки // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (11), с. 1589—1601, doi: [10.1537/GiG2019090](https://doi.org/10.1537/GiG2019090).

Сергеева А.В., Житова Е.С., Нуждаев А.А., Назарова М.А. Моделирование процесса минералообразования на термоаномалиях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (pH) // Вулканология и сейсмология, 2022, т. 16, № 1, с. 39—53.

Тюпина Е.А., Крупская В.В., Прядко А.В. Влияние термокислотного воздействия на удельную поверхность бентонитов месторождений Таганское и Дашковское // Материалы 5-й Российской школы по глинистым минералам. М., ИГЕМ РАН, 2017, с. 175—179.

Файзуллов Э.Ф. Процессы образования гидроксокомплексов железа (III): Автореф. дис.... к.х.н. Душанбе, 2015, 25 с.

Ханчук А.И., Иванов В.В. Мезо-кайнозойские геодинамические обстановки и золотое оруденение Дальнего Востока России // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (11), с. 1635—1645.

Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток, Дальнаука, 2003, 216 с.

Badathala V. Clay catalysts in organic synthesis // *Synlett*, 2004, v. 2, p. 388—389, doi: [10.1055/s-2004-815396](https://doi.org/10.1055/s-2004-815396).

Basciano L.C., Peterson R.C. Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy // *Am. Mineral.*, 2008, v. 93, p. 853—862, doi: [10.2138/am.2008.2731](https://doi.org/10.2138/am.2008.2731).

Bergaya F., Lagaly G. Handbook of clay science. Elsevier, 2013, 2069 p.

Brindley G.W., Robinson K. The structure of kaolinite // *Mineral. Mag.*, 1946, v. 27, p. 242—253.

Butman M.F., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Vinogradov A.V. Al_{30} -pillared montmorillonite with enhanced textural properties due to preliminary mechanical treatment // *ChemChemTech*, 2019, v. 62, p. 45—50, doi: [10.6060/ivkkt.20196212.5935](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196212.5935).

Caglar B., Afsin B., Tabak A., Eren E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement // *Chem. Eng. J.*, 2009, v. 149, p. 242—248, doi: [10.1016/j.cej.2008.10.028](https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.028).

Collins D.R., Catlow C.R.A. Energy-minimized hydrogen-atom positions of kaolinite // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1991, v. 47, p. 678—682, doi: [10.1107/S010876819100561X](https://doi.org/10.1107/S010876819100561X).

Gournis D., Lappas A., Karakassides M.A., Többens D., Moukarika A. A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites // *Phys. Chem. Miner.*, 2008, v. 35, p. 49—58, doi: [10.1007/s00269-007-0197-z](https://doi.org/10.1007/s00269-007-0197-z).

Idiart A., Laviña M., Cochebin B., Pasteau A. Hydro-chemo-mechanical modelling of long-term evolution of bentonite swelling // *Appl. Clay Sci.*, 2020, v. 195, 105717, doi: [10.1016/j.clay.2020.105717](https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105717).

Kabadagi A., Chikkamath S., Kobayashi S., Manjanna J. Organo-modified Fe-montmorillonite as a solid acid catalyst for reduction of nitroarenes and Biginelli reactions // *Appl. Clay Sci.*, 2020, v. 189, 105518, doi: [10.1016/j.clay.2020.105518](https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105518).

Komadel P. Acid activated clays: Materials in continuous demand // *Appl. Clay Sci.*, 2016, v. 131, p. 84—99, doi: [10.1016/j.clay.2016.05.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001).

Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Zhukhlistov A.P., Belousov P.E., Timofeeva M.N. Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions // *Minerals*, 2017, v. 7, p. 1—15, doi: [10.3390/min7040049](https://doi.org/10.3390/min7040049).

Lee S., Xu H. Using complementary methods of synchrotron radiation powder diffraction and pair distribution function to refine crystal structures with high quality parameters—a review // *Minerals*, 2020, v. 10 (2), p. 124, doi: [10.3390/min10020124](https://doi.org/10.3390/min10020124).

Moronta A., Luengo J., Ramírez Y., Quiñónez J., González E., Sánchez J. Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays // *Appl. Clay Sci.*, 2005, v. 29, p. 117—123, doi: [10.1016/j.clay.2004.12.002](https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.12.002).

Najorka J., Lewis J.M., Spratt J., Sephton M.A. Single-crystal X-ray diffraction study of synthetic sodium-hydronium jarosite // *Phys. Chem. Miner.*, 2016, v. 43, p. 377—386, doi: [10.1007/s00269-016-0802-0](https://doi.org/10.1007/s00269-016-0802-0).

Nishimura T., Yoshinaka T., Uemura S. Metal cation-exchanged montmorillonite-catalyzed addition of organic disulfides to alkenes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2005, v. 78, p. 1138—1141, doi: [10.1246/bcsj.78.1138](https://doi.org/10.1246/bcsj.78.1138).

Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., MacKenzie K.J. Solid acidity of 2: 1 type clay minerals activated by selective leaching // *Appl. Clay Sci.*, 2006, v. 31, p. 185—193, doi: [10.1016/j.clay.2005.10.014](https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.014).

Olshansky Y., Polubesova T., Chefetz B. Reconstitution of cutin monomers on smectite surfaces: Adsorption and esterification // *Geoderma*, 2014, v. 232—234, p. 406—413, doi: [10.1016/j.geoderma.2014.06.003](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.003).

Peng C., Wang G., Qin L., Luo S., Min F., Zhu X. Molecular dynamics simulation of NH_4 -montmorillonite interlayer hydration: Structure, energetics, and dynamics // *Appl. Clay Sci.*, 2020, v. 195, 105657, doi: [10.1016/j.clay.2020.105657](https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105657).

Qin A.-F., Hu H.-L. Swelling characteristics of Gaomiaozi Ca-bentonite saturated in alkaline solution and prediction // *Rock Soil Mech.*, 2020, v. 41, p. 123—131.

Ramesh S., Prakash B.S.J., Bhat Y.S. Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis // *Appl. Clay Sci.*, 2010, v. 48, p. 159—163, doi: [10.1016/j.clay.2009.11.053](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.053).

Reddy C.R., Ramesh S., Bhat Y.S., Nagendrappa G., Jai Prakash B.S. Synthesis of *p*-cresylpropionate over M^{n+} -montmorillonite catalysts: aspect of catalyst solvent interactions by DRIFTS study // *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2010, v. 100, p. 289—300, doi: [10.1007/s11144-010-0186-y](https://doi.org/10.1007/s11144-010-0186-y).

Roy A., Keesari T., Mohokar H., Pant D., Sinha U.K., Mendhekar G.N. Geochemical evolution of groundwater in hard-rock aquifers of South India using statistical and modelling techniques // *Hydrol. Sci. J.*, 2020, v. 65, p. 951—968, doi: [10.1080/02626667.2019.1708914](https://doi.org/10.1080/02626667.2019.1708914).

Semenkov I.N., Klink G.V., Lebedeva M.P., Krupskaya V.V., Chernov M.S., Dorzhieva O.V., Kazinskiy M.T., Sokolov V.N., Zavadskaya A.V. The variability of soils and vegetation of hydrothermal fields in the Valley of Geysers at Kamchatka Peninsula // *Sci. Rep.*, 2021, v. 11, 11077, p. 1—22, doi: [10.1038/s41598-021-90712-7](https://doi.org/10.1038/s41598-021-90712-7).

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, 102983, doi: [10.1016/j.vibspec.2019.102983](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102983).

Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Nuzhdaev A., Zolotarev A.A., Bocharov V., Ismagilova R. Infrared and Raman spectroscopy of ammoniovoltaite $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+} \cdot 5\text{Fe}^{3+} \cdot 3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ // *Minerals*, 2020, v. 10, 781, doi: [10.3390/min10090781](https://doi.org/10.3390/min10090781).

Stoffregen R.E. Stability relations of jarosite and natrojarosite at 150—250 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57, p. 2417—2429, doi: [10.1016/0016-7037\(93\)90406-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90406-M).

Stradioto M.R., Teramoto E.H., Chang H.K. Rock-solute reaction mass balance of water flowing within an aquifer system with geochemical stratification // *Appl. Geochem.*, 2020, v. 123, 104784, doi: [10.1016/j.apgeochem.2020.104784](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104784).

Thomas B., Ramu V.G., Gopinath S., George J., Kurian M., Laurent G., Drisko G.L., Sugunan S. Catalytic acetalization of carbonyl compounds over cation (Ce^{3+} , Fe^{3+} and Al^{3+}) exchanged montmorillonites and Ce^{3+} -exchanged Y zeolites // *Appl. Clay Sci.*, 2011, v. 53, p. 227—235, doi: [10.1016/j.clay.2011.01.021](https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.021).

Tomić Z.P., Antić Mladenović S.B., Babić B.M., Poharc Logar V.A., Đorđević A.R., Cupać S.B. Modification of smectite structure by sulfuric acid and characteristics of the modified smectite // *J. Agric. Sci. (Belgrade)*, 2011, v. 56, p. 25—35, doi: [10.2298/JAS1101025T](https://doi.org/10.2298/JAS1101025T).

Vezentsev A.I., Kormosh E.V., Peristaya L.F., Shamshurov A.V., Cherkasov R.A. Material composition and colloid-chemical properties of natural and modified montmorillonite clays // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, 2014, v. 9, p. 2358—2366, <http://dspace.bsu.edu.ru/handle/123456789/15681>.

Viani A., Gualtieri A.F., Artioli G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns // *Am. Mineral.*, 2002, v. 87, p. 966—975, doi: [10.2138/am-2002-0720](https://doi.org/10.2138/am-2002-0720).

Xing X., Lv G., Zhu W., He C., Liao L., Mei L., Li Z., Li G. The binding energy between the interlayer cations and montmorillonite layers and its influence on Pb^{2+} adsorption // *Appl. Clay Sci.*, 2015, v. 112—113, p. 117—122, doi: [10.1016/j.clay.2015.04.017](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.017).

Yan H., Zhang Z. Effect and mechanism of cation species on the gel properties of montmorillonite // *Colloids Surf., A*, 2021, v. 611, 125824, doi: [10.1016/j.colsurfa.2020.125824](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125824).