

АССОЦИАЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМОАНОМАЛИЙ ЮЖНОЙ КАМЧАТКИ

А.В. Сергеева, Д.К. Денисов, М.А. Назарова

*Институт вулканологии и сейсмологии,
683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9, Россия*

Рассмотрены факторы, определяющие минеральный состав гидротермальных глин современных термоаномалий Паужетско-Камбально-Кошелевского района, вулканов Эбеко (о. Парамушир) и Мутновский. На состав минеральных ассоциаций оказывает влияние ряд взаимообусловленных факторов: тип разгрузки (парогазовые струи, прогретые грунты, грязеводные котлы), температура, pH и E_h термального раствора.

На прогретых грунтах кратеров активных вулканов (Эбеко, Мутновский) формируются ассоциации, содержащие серу, опал, α -кварц, минералы группы алунита. Грязеводные котлы кратеров активных вулканов в основном содержат серу, опал, α -кварц.

На термальных полях Паужетско-Камбально-Кошелевского района, в грязеводных котлах с pH = 2—3 формируется ассоциация каолинита, опала, минералов группы алунита (незначительно), гетита. В грязеводных котлах с pH выше 3.5—4.0 формируется ассоциация новообразованного каолинита, смектита, пирита, марказита, возможен опал. При pH более 5 образуются смектит, пирит, опал.

Стенки парогазовых струй термальных полей Паужетско-Камбально-Кошелевского района, часто заливаемых водой и высыхающих, состоят из каолинита, смектита, опала, α -кварца, пирита, марказита, гетита. Стенки парогазовых струй, длительно не заливаемых водой, состоят из каолинита, опала, α -кварца, смектита (следы), минералов группы алунита, пирита и марказита в сопоставимых количествах.

Прогретые грунты термальных полей Паужетско-Камбально-Кошелевского района сложены каолинитом, минералами группы алунита, опалом, гетитом либо ассоциацией каолинита, смектита, опала, пирита, марказита.

Термальные поля, гидротермальные глины, монтмориллонит, каолинит, минералы группы алунита.

CLAY MINERAL ASSEMBLAGES IN RECENT THERMAL ANOMALIES OF SOUTHERN KAMCHATKA

A.V. Sergeeva, D.K. Denisov, and M.A. Nazarova

We consider the factors determining the mineral composition of hydrothermal clays in recent thermal anomalies of the Pauzhetka–Kambal'nyi–Koshelevskii region and Ebeko (Paramushir Island) and Mutnovskii Volcanoes. The composition of mineral assemblages is influenced by a number of interdependent factors: the type of discharge (steam–gas jets, heated grounds, and mud water pools), temperature, pH, and E_h of a thermal solution.

Mineral assemblages including sulfur, opal, α -quartz, and alunite group minerals form on the heated grounds of the craters of active volcanoes (Ebeko and Mutnovskii). Mud water pools of the craters contain mainly sulfur, opal, and α -quartz.

An assemblage of kaolinite, opal, alunite group minerals (in small amounts), and goethite forms in mud water pools with pH = 2–3 in the thermal fields of the Pauzhetka–Kambal'nyi–Koshelevskii region. An assemblage of newly formed kaolinite, smectite, pyrite, marcasite, and, sometimes, opal is specific to mud water pools with pH > 3.5–4.0. At pH > 5, smectite, pyrite, and opal are produced.

In the thermal fields of the Pauzhetka–Kambal'nyi–Koshelevskii region, the walls of steam–gas jets that are often flooded with water and dry out are formed by kaolinite, smectite, opal, α -quartz, pyrite, marcasite, and goethite. The walls of steam–gas jets that are not flooded with water for a long time consist of kaolinite, opal, α -quartz, smectite (traces), alunite group minerals, pyrite, and marcasite in close amounts.

The heated grounds of the thermal fields of the Pauzhetka–Kambal'nyi–Koshelevskii region are composed of kaolinite, alunite group minerals, opal, and goethite or an assemblage of kaolinite, smectite, opal, pyrite, and marcasite.

Thermal fields, hydrothermal clays, montmorillonite, kaolinite, alunite group minerals

ВВЕДЕНИЕ

Гидротермальные глины и аргиллизированные породы, формирующиеся на современных термальных полях Южной Камчатки, привлекают внимание в отношении многих аспектов. В ряде работ их исследуют в контексте минералообразования для решения задач инженерной геологии [Martinez et al., 2006; Frolova et al., 2016], изучается место аргиллизированных пород в структуре гидротермальных систем [Rychagov, 2014; Рычагов и др., 2017а,б,в], также существует интересный взгляд на толщи гидротермальных глин как на барьеры элементов, переносимых потоком гидротермального флюида [Rychagov et al., 2010].

В работах [Drits et al., 2011; Ogorodova et al., 2013; Krupskaya et al., 2017] образцы глинистых минералов исследуются как индикаторы условий их формирования. Минеральный состав гидротермальных глин, сформированных на современных термальных полях Исландии, изучен в работе [Geptner et al., 2007], при этом показано, что на современных фумарольных площадках наиболее характерными глинистыми минералами являются каолинит и смектит. В работе [Eroshchev-Shak et al., 2005] показано, что глинистые минералы, сформировавшиеся в современных гидротермальных системах, представлены мелкодисперсным, структурно неупорядоченным материалом. Исследуются минеральные ассоциации термальных полей в работе [Miyoshi et al., 2015], где с помощью данных бурения толщи глинистых плащей гидротермальных глин термоаномалий показано, как постепенно с глубиной каолинит-смектитовая ассоциация сменяется хлорит-смектитовой.

Преобразование вулканических пород в аргиллизированные происходит при их контакте с потоком гидротермального флюида. Как показано в [Ladygin et al., 2014; Frolova et al., 2016], при гидротермальной переработке происходит трансформация стекла изверженных пород в глинистые минералы, реже переработке подвергаются пироксены. Потому в местах выхода термального флюида развиваются глинистые толщи, в дальнейшем играющие собственную роль в структуре гидротермальной системы. Они активно взаимодействуют с потоком термального флюида, преобразуются, результат преобразования зависит и от состава контактирующего раствора, и от его температуры.

Изучение опорных разрезов [Рычагов и др., 2008] показало, что гидротермальные глины характеризуются локальной неоднородностью в масштабе 100 — 1 см, которая проявляется в сильной изменчивости минерального и элементного составов в пространстве как в нормальном, так и в тангенциальном направлении относительно дневной поверхности [Кравченко, Рычагов, 2017; Рычагов и др., 2017а,б,в]. Аномалии и сильный разброс в концентрациях Au, Ag, Pb, As, Hg и др. отмечаются в работе [Рычагов и др., 2002]. В цикле работ, посвященных поведению ртути в гидротермальных системах, отмечается, что содержание этого элемента варьирует и зависит от типа термопроявления, минерального состава образца, и типа месторождения [Rychagov et al., 2009а,б, Rychagov et al., 2012а, 2014]. На взаимосвязь минерального состава и локальных геохимических условий указывается в работах [Drits et al., 2013], где исследуется микрогетерогенность диоктаэдрических слюдистых минеральных образований. Упомянутая в работе микрогетерогенность, по мнению авторов, явилась следствием локального различия геохимических обстановок во время формирования минералов. Микроструктура гидротермальных глин исследуется в [Rychagov et al., 2010, 2012б], в контексте их взаимодействия с потоком термального флюида.

Локальные колебания геохимических условий на термальных полях определяются характером конкретной разгрузки, в этом отношении современные термальные поля представляют собой естественный полигон для наблюдений за формированием и преобразованием минералов глин. Благодаря повышенным температурам (до 100 °С) и наличию жидкой составляющей, скорости процессов образования и трансформации минералов достаточно высоки.

На современных термальных полях Паужетско-Камбально-Кошелевского района можно выделить несколько типов разгрузок, различающихся водным режимом и, как следствие, минеральным составом глин (рис. 1, 2).

1. Грязевые и грязеводные котлы. Общей чертой всех котлов является контакт нагретой парогазовой струи и водно-глинистой взвеси. Температура в грязеводных котлах около 100 °С и может длительное время сохраняться постоянной, pH в пределах 2—7, E_h , как правило, положительный (окислительные условия). Термальные озера имеют температуру в основном ниже 100 °С, в остальном их можно считать разновидностью грязеводных котлов.

2. Парогазовые струи. Они представляют собой поток пара, выходящий на дневную поверхность по относительно выраженному каналу. При выходе потока на поверхность его температура снижается до 100 °С, но в случае мощных высокотемпературных струй на выходе она может быть выше. Чаше всего парогазовая струя вырабатывает ложбину, периодически заливаемую метеорными водами, и превращается в грязеводный котел. При высыхании такой котел снова функционирует как парогазовая струя.

3. Участки прогретых грунтов. Они характеризуются температурой около или ниже 100 °С, отсутствием явно выраженного канала для выхода флюида, относительной сухостью. На активных участках термоаномалий температура прогретых грунтов может быть выше 100 °С. Они формируются при

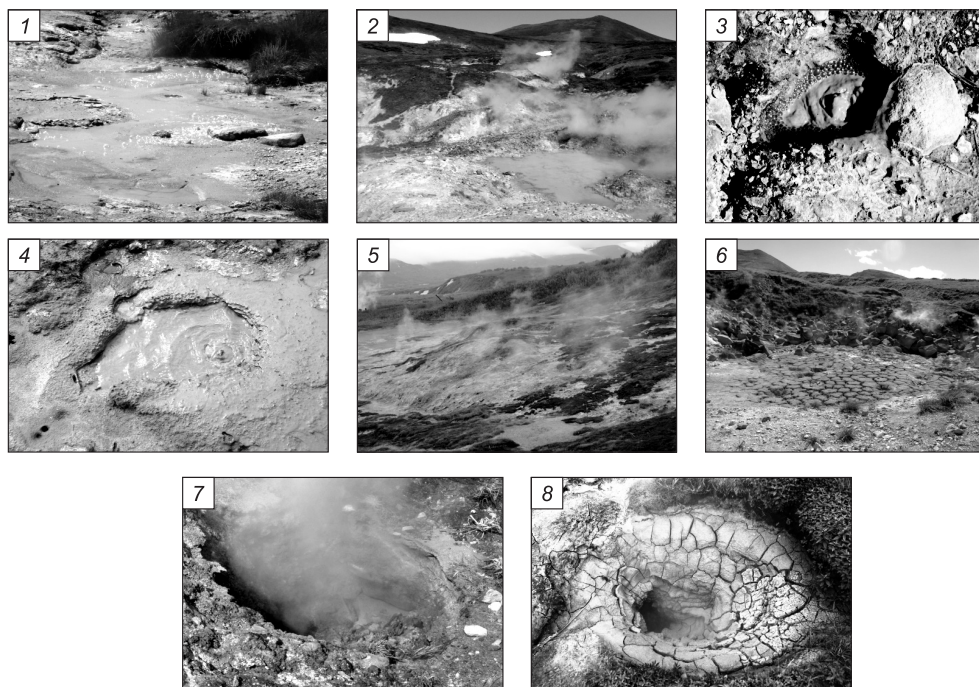


Рис. 1. Разнообразие термоявлений Паужетско-Камбально-Кошелевского района:

термальные озера (1, 2), грязеводные котлы (3, 4), участки прогретых грунтов (5, 6), парогазовые струи (7, 8), расположенные на Северо-Камбальных паровых струях (1, 3), Верхнекошелевской термоаномалии (2), Верхнепаужетском термальном поле (4, 5, 8), Нижнекошелевской термоаномалии (6, 7).

снижении потока флюида на конкретном участке, теплоноситель поступает на поверхность в основном по системе мелких трещин в толще глинистого грунта. Характерной особенностью прогретых грунтов является кристаллизация на поверхности различных солей, что доказывает наличие относительно спокойной инфильтрации гидротермального флюида [Zhitova et al., 2017].

Исследованы образцы, взятые на Нижнекошелевской, Верхнекошелевской, Южно-Камбальной Дальней, Южно-Камбальной Центральной термоаномалиях, Северо-Камбальных паровых струях, Восточно-Паужетском и Верхнепаужетском термальных полях. Котлы с pH, близким к нейтральному, распространены на Нижнекошелевской термоаномалии, более кислые растворы встречаются на Верхнекошелевском и Южно-Камбальном Дальнем термальных полях. Также исследованы образцы, взятые на термоаномалиях активных вулканов — Эбеко (о. Парамушир) и Мутновский.

Целью работы является исследование минерального (фазового) состава гидротермальных глин, сформировавшегося в разгрузках различного типа и с различными значениями физико-химических параметров (температура, состав раствора), и определение характерных черт, присущих термоявлениям каждого типа.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И ГЕОТЕРМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проведены на современных гидротермальных системах Курило-Камчатского региона. Основной материал получен на примере Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района Южной Камчатки (рис. 3). Район представляет собой длительно живущий (с олигоцена по голоцен) вулканогенно-рудный центр [Прогнозная оценка ..., 1977]. Его строение определяют три крупные геолого-гидрогеологические структуры: Паужетская гидротермальная система, Камбальный вулканический хребет и Кошелевский вулканический массив [Долгоживущий центр ..., 1980]. Современный (голоценовый) этап развития этих структур характеризуется образованием термоаномалий — зон разгрузки парогидротерм. Термоаномалии представляют собой одно или несколько термальных полей, локализованных в определенных геологических структурах: приподнятых тектонических (тектонимагматических) блоках, апикальных частях субвулканических интрузий, зонах повышенной трещиноватости над глубинными разломами, эрозионных кратерах древних вулканов и др. [Структура ..., 1993; Феофилактов и др., 2017]. Разгрузка геотермального тепла, парогазовой смеси и гидротермальных

		Активный кратер (влк. Эбеко, Мутновский)	Термоаномалии Паужетско-Камбально-Кошелевского района					
			Грязеводный котел, pH			Прогретый грунт	Парогазовая струя	
			2–3	3–4	4–7			
		Грязеводный котел	Прогретый грунт					
Опал, кварц								
Сера								
Минералы гр. алунита	Натро- алунит							
	Аммоний- ярозит							
Каолинит новообразованный								
Каолинит окристаллизованный								
Монтмориллонит								
Пирит								
Марказит								
Гетит								
Растворимые сульфаты, квасцы								

Рис. 2. Схема минеральных составов глин различных термопроявлений.

Показаны устойчиво встречающиеся, преобладающие минералы (1), встречающиеся в незначительном количестве минералы (2), редко встречающиеся, не преобладающие минералы (3), пустые ячейки отвечают отсутствию данного минерала в ассоциации термопроявления.

растворов происходит в форме парения грунтов, парогазовых струй, водных и грязеводных котлов, пульсирующих и др. напорных водных источников (см. рис. 1). Температуры грунтов, парогазовых струй и источников достигают 98—105 °С (на термальных полях Паужетской системы и Камбального хребта) и 120—150 °С (на термоаномалиях Кошелевского массива). В зоне разгрузки гидротерм (на дневной поверхности) преобладают слабокислые до нейтральных сульфатные аммониевые воды со сложным катионным составом и средней минерализацией 0.5—1.0 г/л [Калачева и др., 2016].

Материал для сравнительной характеристики минеральных ассоциаций получен также на Донном термальном поле влк. Мутновский (Южная Камчатка) и на Северо-Восточном фумарольном поле влк. Эбеко (о. Парамушир) (см. рис. 3). Оба вулкана являются действующими. Температуры парогазовых струй (фумарол) в периоды активизации могут превышать 500 °С [Котенко и др., 2012]. Отбор проб осуществлялся во время стационарной (обычной) газогидротермальной деятельности вулканов, когда температуры грунтов и парогазовых струй не превышали 100—105 °С. Водная среда в зоне разгрузки гидротерм характеризуется кислой и ультракислой реакцией. Карта района и местоположение термальных полей представлены на рис. 3.

Вулканогенные породы Паужетско-Камбально-Кошелевского региона сложены в основном андезибазальтами, базальтами, оливин-пироксеновыми базальтами, долеритобазальтами [Pozdeev, Nazhalova, 2008]. Состав пород всех объектов имеет некоторое сходство. Породы влк. Эбеко представлены андезитами и андезибазальтами, тогда как фундаментом являются сильноизмененные породы вулканических образований (поздний плейстоцен). Постройка Мутновского вулкана состоит из четырех слившихся конусов стратовулкана с вершинными кальдерами и дочерними внутрикальдерными постройками, сложена породами от базальтов до риодацитов. Преобладают высокоглиноземистые базальты, но тефра наиболее молодого кратера (Активная воронка) сложена высокоглиноземистыми андезибазальтами калиево-натриевой серии [Чашин и др., 2011; Frolova et al., 2016].

Рис. 3. Географическая (а) и геологическая (б) карты юго-западной части Камчатского полуострова.

1 — лавопирокластические отложения неогенового возраста; 2 — вулканогенно-осадочные отложения (туфы) паужетской свиты; 3 — игнимбриты (дациты, риодациты), 4 — лавовый комплекс Кошелевского вулканического массива; 5 — вулканические породы (лавы, пирокластические потоки, экструзии) Камбального хребта; 6 — дациты (пемзовые отложения); 7 — субвулканические и экструзивные тела базальтов и андезитов; 8 — экструзивные субвулканические тела контрастного состава; 9 — гидротермально переработанные породы: а — вторичные кварциты, б — аргиллизиты; 10 — геотермальные поля: 1 — первые горячие источники, 2 — Паужетское геотермальное месторождение, 3 — Северо-Камбальные паровые струи, 4 — Центрально-Камбальное, 5 — Южно-Камбальное, 6 — Верхнекошелевское, 7 — Нижнекошелевское [Rychagov et al., 2014; Zhitova et al., 2018].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Отбор глин из грязевых котлов осуществлялся с поверхности и из объема, поскольку глинистая взвесь непрерывно перемешивается в результате барботирования. На участках прогретых грунтов отбор проб производили при прохождении шурфов, закопашек с послойным отбором материала. Из стенок парогазовых струй отбор проб осуществлялся путем постепенной раскопки струи и отборе материала из ее стенок, непосредственно контактирующих с паром.

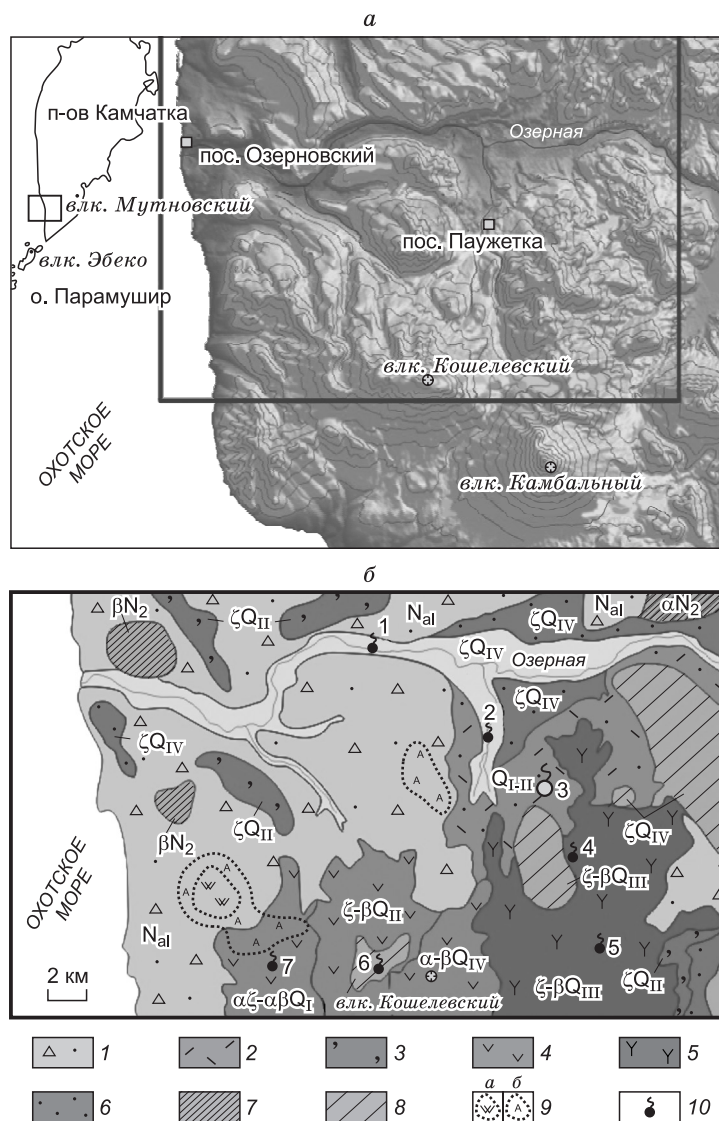
В ходе пробоотбора выполнялись замеры pH , E_h , T . Измерения pH и E_h проводились с помощью портативных pH - и E_h -метров (Hanna Instruments, HI 98121, HI 98129) с точностью ± 0.05 (pH) и ± 2 мВ (E_h). Измерения температуры проводились с помощью датчиков температуры (термопары и термосопротивления). Замеры показателей pH и E_h делались для грязевых и грязеводных котлов, температуру измеряли во всех случаях.

Многофазные образцы подвергались стандартным процедурам выделения глинистых, тяжелых, легких фракций, отжигу для приведения в воздушно-сухое состояние, переводу в моноионные формы с последующим отжигом. Выделенные фракции были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии.

Дифрактограммы записывали на рентгеновском дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu) в диапазоне $4\text{--}60^\circ 2\theta$ с шагом $0.05^\circ 2\theta$, в режиме непрерывного сканирования со скоростью 0.5 град./мин, что эквивалентно выдержке в точке 6 с. Образцы, содержащие смектит, были сняты в воздушно-сухом и насыщенном глицерином состояниях.

Инфракрасные спектры записывались с помощью инфракрасного спектрофотометра с Фурье-преобразованием IR Affinity. Диапазон волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, разрешение $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$, число сканов $60\text{--}80$. Воздушно-сухие образцы растирали в агатовой ступке с бромидом калия и прессовали в таблетки.

Идентификация глинистых минералов производилась на основании данных детальной рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии. Для выяснения характера замещений в смектите ряд образцов был подвергнут тесту Грин-Келли. Для этого смектит образцов перевели в литиевую форму с последующим отжигом при температуре 250°C в течение 6 ч. В результате выполнения тестовых процедур смектит потерял способность к расширению при интеркаляции глицерина, это свидетельствует о том, что заряд сосредоточен преимущественно в октаэдрическом слое [Минералы, 1992].



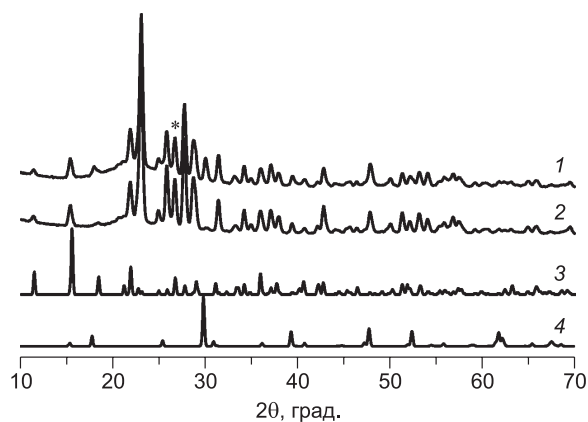


Рис. 4. Дифрактограммы глинистых взвесей грязеводных котлов кратеров вулканов Эбеко (1) и Мутновский (2), теоретические дифрактограммы серы (3) и натроалунита (4).

Звездочкой показано наложение рефлекса α -кварца.

Идентификация каолинита была осуществлена методами рентгеновской дифрактометрии в сочетании с ИК-спектроскопией. На дифрактограммах каолиниту отвечал пик базального отражения около $d(001) = 7.1 \text{ \AA}$. На ИК-спектрах каолинит фиксировался по ряду интенсивных полос, отсутствующих у монтмориллонита. Основное отличие наблюдалось в

высокочастотной области, в которой расположены полосы валентных колебаний воды и ОН-групп. На спектре каолинита присутствует острый пик около 3700 см^{-1} и чуть менее интенсивный, но узкий пик около 3625 см^{-1} [Минералы, 1992].

Для смектита межплоскостное расстояние $d(001)$ варьируется в пределах $14.3\text{—}15.5 \text{ \AA}$ в воздушно-сухом состоянии, а при интеркаляции глицерина оно увеличивается до $18.0\text{—}18.5 \text{ \AA}$. Параметры отвечают смектиту с кальцием в межслоевом пространстве [Минералы, 1992]. Тест Грин-Келли, проведенный с серией смектитовых образцов, показал, что замещен в первую очередь октаэдрический слой, а анализ инфракрасных спектров выявил, что наиболее распространены замещения алюминия железом ($3+$) и магнием (плечи около 840 и 880 см^{-1}), это дает основание для отнесения смектита к монтмориллониту [Madejova, Komadel, 2001; Madejova, 2003].

Идентификация опала и α -кварца. Опал на дифрактограммах фиксируется благодаря заметному гало в диапазоне $15\text{—}30^\circ 2\theta$, а на спектрах (рис. 4) он определяется по уширенным пикам около 1100 , 800 и 470 см^{-1} . Минералы группы алунита идентифицировались по данным дифрактометрии в комплексе с ИК-спектроскопией. Наиболее явные различия между образцами с различным составом наблюдаются в области валентных колебаний ОН-групп. Натроалунит определяется по характерным полосам поглощения 3460 и 3485 см^{-1} , а также по менее интенсивным полосам около 600 , 630 , 685 см^{-1} . Аммониярозит определяется по интенсивной полосе около 3416 см^{-1} , минамиит-2R — по полосам 3486 и 3510 см^{-1} , аммониаалунит имеет пик около 3514 см^{-1} [Pamela et al., 2009]. У аммонийных алунитовых минералов наблюдается полоса около 1430 см^{-1} $\nu_4(\text{NH}_4^+)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температуры участков исследованных прогретых грунтов варьируют в пределах $50\text{—}105^\circ \text{C}$, в парогазовых струях в среднем более высокие значения, в пределах $100\text{—}140^\circ \text{C}$, но в основном около 100°C . Для грязевых и грязеводных котлов характерны значения температуры $95\text{—}100^\circ \text{C}$, показатели pH изменяются в пределах 0 (термальные поля кратеров активных вулканов Эбеко и Мутновский) до

Таблица 1. Фазовый состав минеральных смесей, сформировавшихся на термальных полях

Разгрузка	Минеральный состав смеси
Прогретые грунты активных кратеров, после контакта с ультракислыми растворами	Сера, опал, α -кварц, минералы группы алунита, растворимые сульфаты
Грязеводный котел активного кратера	Сера, опал, α -кварц
Котел грязеводный с pH 2—3	Каолинит, опал, минералы группы алунита (немного), гетит
Котел грязеводный с pH выше 3—4	Каолинит, смектит, пирит, марказит, возможен опал, гетит, минералы группы алунита
Котел грязеводный с pH ~ 5	Смектит, пирит, опал, возможен кальцит, гетит
Парогазовые струи, часто заливаемые водой и высыхающие	Каолинит, смектит, опал, кварц, пирит, марказит, гетит
Парогазовые струи, длительно не заливаемые водой	Каолинит, опал, кварц, смектит (следы), минералы группы алунита, пирит и марказит в сопоставимых количествах
Прогретые грунты	Каолинит, минералы группы алунита, опал, гетит, возможен смектит (следы)
То же	Каолинит, смектит, опал, пирит, марказит

7—8 (разгрузки Нижнекошелевской термоаномалии). Заметные вариации наблюдаются для редокс-потенциала (E_h), от -240 мВ (восстановительные условия) до $+300$ мВ (окислительные условия). Корреляция между pH и E_h слабая, поскольку процессы, контролирующие pH, и потенциалопределяющие реакции часто не совпадают, редокс-потенциал (E_h) оказывает заметное влияние на состав рудной фракции. Помимо глинистых, на термальных полях формируется широкий спектр минералов: гипс, барит, кальцит, в том числе магнезиальный, арагонит, апатит, цеолиты (морденит, гейландит, ломонтит и стильбит), варисцит, метаварисцит, бинарные (пирит, марказит, киноварь и пр.), тройные (халькопирит) сульфиды и др. Отдельную группу представляют растворимые соли, кристаллизующиеся на поверхности глинистых плащей. В основном они представлены минералами группы квасцов, кристаллогидратами сульфатов алюминия и железа, встречаются редкие минералы группы вольтаита и др. В работе рассмотрены ограничивающиеся минералами, которые количественно преобладают над остальными.

Наиболее характерные минеральные ассоциации, обнаруженные на термоаномалиях, представлены в табл. 1 и в схематичном виде на рис. 2.

Практически во всех смесях присутствуют наиболее устойчивые минералы исходных пород, это, как правило, полевые шпаты (санидин, анортоклаз, плагиоклазы), пироксены (по составу приближающиеся к энстатиту и гиперстену либо к авгиту), амфиболы, близкие к роговой обманке.

Минеральные ассоциации прогретых грунтов и грязеводных котлов активных кратеров.

В грязевых котлах кратеров активных вулканов Эбеко (о. Парамушир) и Мутновский pH около 0, температура 100°C , они представляют крайний случай ассоциаций, сформированных под влиянием ультракислых растворов. Вследствие этого глинистая взвесь котлов, а также прогретые грунты состоят из опала, минералов группы алунита и серы (рис. 4). В составе грунтов на сухих прогретых участках возрастает содержание алунита по сравнению с взвесью котлов, но качественных отличий минерального состава не наблюдается. Тяжелой (рудной) фракции практически нет. На поверхности прогретых грунтов часто образуются налеты растворимых сульфатов, а также гипс.

Ассоциации подобного минерального состава формировались в результате контакта с кислыми растворами в условиях повышенной фумарольной деятельности (вулканы Мутновский и Эбеко). В обоих случаях в кратерах присутствуют фумаролы, устья которых обрамлены серой, а в составе фумарольных газов наблюдается высокое содержание SO_2 .

Минеральные ассоциации термальных полей Паужетско-Камбально-Кошелевского района.

На термальных полях условия более разнообразны, встречаются грязеводные котлы с pH в пределах $1.5\text{—}6.0$, прогретые грунты с температурой до $100\text{—}112^\circ\text{C}$, парогазовые струи различной мощности.

Минеральные ассоциации грязеводных котлов термоаномалий. На рисунке 5 представлены инфракрасные спектры глин, образованных в грязеводных котлах со значением pH растворов в пределах $1.5\text{—}6.0$. На спектрах наблюдаются полосы, характерные для слоистых силикатов, это сильные полосы в диапазонах $400\text{—}600$, $1000\text{—}1100$ и $2800\text{—}3700\text{ см}^{-1}$. В области $400\text{—}600\text{ см}^{-1}$ выделяются две интенсивные полосы с максимумами около 470 и 540 см^{-1} , остальные полосы менее интенсивны. Отнесение полос поглощения инфракрасных спектров приведено в табл. 2.

В грязевых котлах с pH растворов до 3 формируется ассоциация опала, новообразованного каолинита, в незначительных количествах могут встретиться минералы группы алунита и гетит, а смектит отсутствует. На рисунке 5 кривой 1 показан случай доминирования опала, кривые 2, 4 отвечают преобладанию новообразованно-

Рис. 5. Спектры глинистых фракций грязеводных котлов с pH в пределах $1.5\text{—}3.0$ (1—3) и $4\text{—}6$ (4, 5), отобранные на Южно-Камбальном Дальнем (2, 5) и Верхнекошелевском термальных полях (1, 3, 4).

I — диапазон $400\text{—}2000\text{ см}^{-1}$, II — диапазон $2800\text{—}4000\text{ см}^{-1}$.

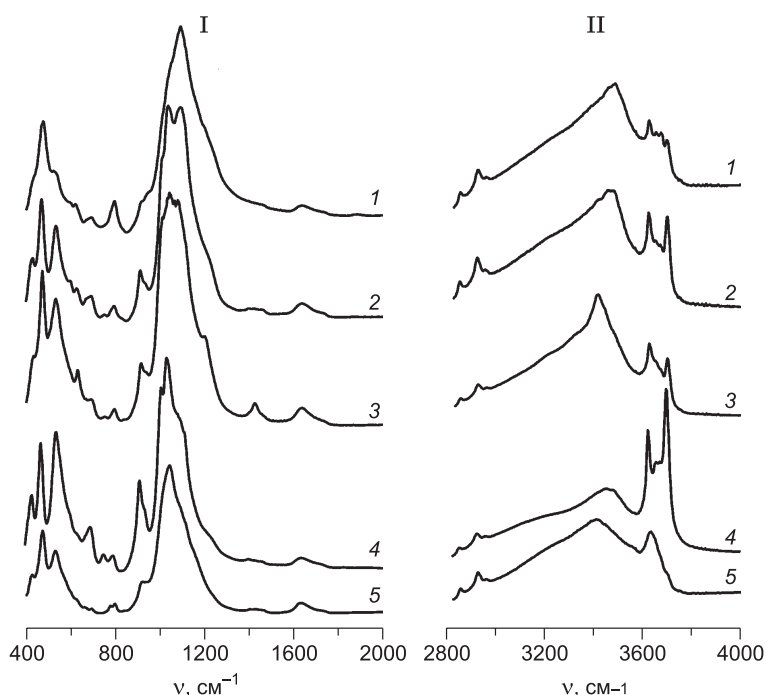


Таблица 2. Полосы поглощения слоистых силикатов

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение
430	$\nu_2(\text{Si-O})$
470	$\delta(\text{Si-O-Si})$
530	$\delta(\text{Me}^{\text{VI}}\text{-O-Si})$
580	$\gamma(\text{OH})$, минералы группы алунита
630	$\nu_4(\text{Si-O})$, смектит
695	$\nu_4(\text{Si-O})$
750	$\nu_4(\text{Si-O})$, каолинит
795	$\nu_1(\text{Si-O})$, α -кварц $\delta(\text{Mg-O(H)-Fe}^{3+})$
840	$\delta(\text{Al-O(H)-Mg})$
880	$\delta(\text{Al-O(H)-Fe}^{3+})$
915	$\delta(\text{Al-O(H)-Al})$
935	»
1010	$\nu_1(\text{Si-O})$
1035	$\nu_3(\text{Si-O})$
1110	»
1640	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
3220	Обертон $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и/или $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})$
3420	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})$
3625	$\nu(\text{OH})$ (водородно-связанный); $\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$
3650	$\nu(\text{OH})$
3675	»
3700	»

ции катионов в поровых растворах выше на 4—5 порядков. Таким образом, состав монтмориллонита коррелирует с составом термальных растворов.

Минеральные ассоциации парогазовых струй. После высыхания грязеводных котлов, глины продолжают прогреваться потоком пара при одновременной инфильтрации поровых растворов к стенкам канала струи. Результатом этого воздействия становится дальнейшее преобразование минерального состава глин, при этом уменьшается содержание смектита, увеличивается доля каолинита и минералов группы алунита. На обломках пород, находящихся в струе пара, на стенках канала часто образуются корочки минералов, например марказит-пиритовые, опаловые, алунитовые, аммонийорозит-гетитовые и пр. (рис. 7).

Отличием глин парогазовых струй от глин грязевых котлов является существенная доля марказита в тяжелой фракции (рис. 8). В легкой фракции доминируют полевые шпаты и кварц. В глинах, слагающих стенки парогазовых струй, возрастает количество новообразованного, плохо окристаллизованного каолинита, в то время как количество смектита снижается. Если парогазовая струя часто (несколько раз за сезон) заливается метеорными водами и высыхает, то ее каналы обычно сложены новообразованными каолинитом и смектитом в сопоставимых количествах, а в тяжелой фракции преобладают пирит и марказит.

В случае, если струя длительное время функционирует в своем режиме, то в составе глинистой фракции доминирует каолинит хорошего структурного совершенства, марказит и пирит находятся в сопоставимых количествах, иногда марказит доминирует над пиритом, встречается гетит. Минералы группы алунита встречаются в большем разнообразии, помимо аммонийорозита можно наблюдать натроалунит, аммонийалунит, минамит, натроязозит и ярозит. Аммонийорозит часто встречается уже на берегах, обрамляющих грязевые котлы. Его появление связано, вероятно, с окислением марказита и пирита, причиной которого является повышение E_h и смена обстановки с восстановительной на окислительную. Кристаллизация алунитовых минералов (минамит, натроалунит, аммонийалунит, алунит) протекает медленнее, так как для этого необходимо достижение определенной концентрации алюминия в поровом растворе глин, слагающих канал парогазовой струи. Остальные ионы, необходимые для кристаллизации алунитовых минералов, присутствуют в поровых растворах в достаточно высоких концен-

го каолинита, на кривой 3 в заметной степени представлен аммонийорозит.

При повышении pH примерно до 3—4 в составе смеси появляется смектит, в рудной фракции — марказит и пирит. Заметные количества марказита фиксируются в грязевых котлах с pH около 3.5, а уже при небольшом повышении показателя марказит из рудной фракции практически исчезает, доминирует пирит. В незначительных количествах может присутствовать гетит, минералы группы алунита, опал и кварц.

В котлах с pH, близким к нейтральному, каолинит практически не образуется либо присутствует в незначительных количествах, вместо него формируется смектит. Опал и гетит присутствуют в незначительном количестве. В рудной фракции абсолютно доминирует пирит, марказита не обнаружено.

Дифрактограммы глинистых фракций грязеводных котлов представлены на рис. 6. Уширенные рефлексы свидетельствуют о низком структурном совершенстве новообразованных филлосиликатов. У смектита октаэдрический слой в некоторой степени замещен железом и магнием ($\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$, Mg_{Al}), а в межслоевом пространстве расположены кальций и натрий. Примечательно, что в термальных растворах котлов выдерживаются следующие соотношения концентраций: $C(\text{K}^+) \leq C(\text{Mg}^{2+}) < C(\text{Ca}^{2+}) \sim C(\text{Na}^+)$, а сам диапазон концентраций 10^{-9} — 10^{-6} моль/л. Концентрации алюминия, железа, магния находятся в пределах 10^{-5} — 10^{-3} моль/л. Концентра-

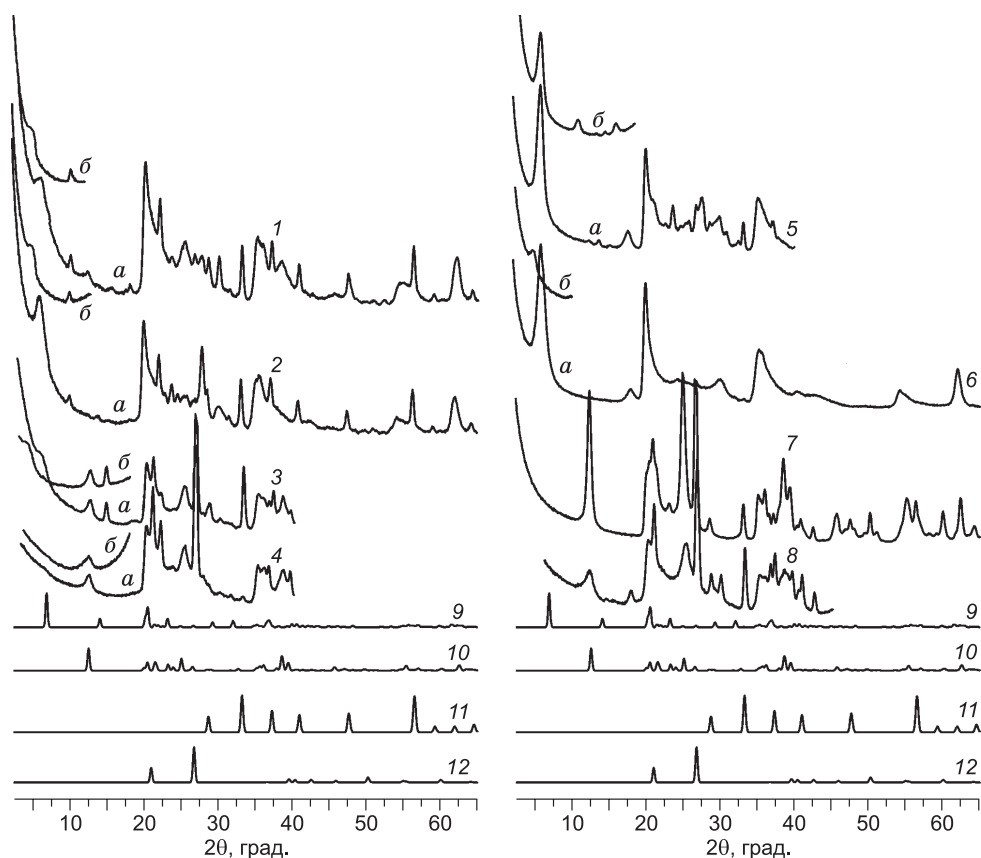


Рис. 6. Диффрактограммы глинистых фракций грязеводных котлов (1—4) и прогретых грунтов (5—8) Верхнепаужетского (1, 6), Нижнекошелевского (2, 3), Восточно-Паужетского (5, 7, 8) термальных полей в воздушно-сухом (а) и насыщенном глицерином (б) состояниях; теоретические диффрактограммы монтмориллонита (9), каолинита (10), пирита (11), α -кварца (12).

трациях, $C(\text{Na}^+)$, $C(\text{Ca}^{2+})$, $C(\text{SO}_4^{2-}) \sim 10^{-4}—10^{-1}$ моль/л, в то время как $C(\text{Al}^{3+}) \sim 10^{-5}—10^{-4}$ моль/л. Канал парогазовой струи служит испарительным барьером поровых растворов, вследствие чего концентрации компонентов локально повышаются, что приводит к кристаллизации натроалунита и минамиита.

При повышении активности термальных полей в парогазовых струях появляется сера (пр. гр. *Fddd*). В этом случае минеральная ассоциация глин напоминает ассоциацию активных кратеров: сера, опал, α -кварц, минералы группы алунита.

Минеральные ассоциации прогретых грунтов. На сухих прогретых грунтах преобладает каолинит различного структурного совершенства, но в целом более окристаллизованный, чем в грязеводных котлах и парогазовых струях, либо опал с минералами группы алунита. Образование минералов группы алунита характерно для приповерхностной зоны прогретых участков, где часто фиксируются их значительные количества, как правило, натроалунита и минамиита (натроалунит-2R), аммонийорозита, аммонийоалунита. Отличительной особенностью участков прогретых грунтов является образование налета легкорастворимых солей, обычно сульфатов [Zhitova et al., 2017].

Тяжелая фракция может отсутствовать, за исключением следовых количеств гетита, что характерно для прогретых грунтов, сложенных преимущественно минералами группы алунита и опалом. Если прогретый парящий грунт состоит преимущественно из каолинита, то в тяжелой фракции наблюдается заметное количество гетита, в незначительных количествах может встретиться пирит с переменным количеством марказита.

Смектит в составе прогретых грунтов встречается редко, лишь в тех случаях, когда участок периодически сильно увлажняется, хотя на небольшой глубине (до 0.5 м) таких участков монтмориллонит может находиться в заметном количестве. В этом случае он находится в ассоциации с новообразованным каолинитом, и состав смеси можно определить как переходный от грязеводного котла к прогретому грунту. Поэтому прогретые грунты в целом слагаются следующими ассоциациями: опал + минералы группы алунита + каолинит + гетит и каолинит + смектит + пирит $\pm$ марказит.

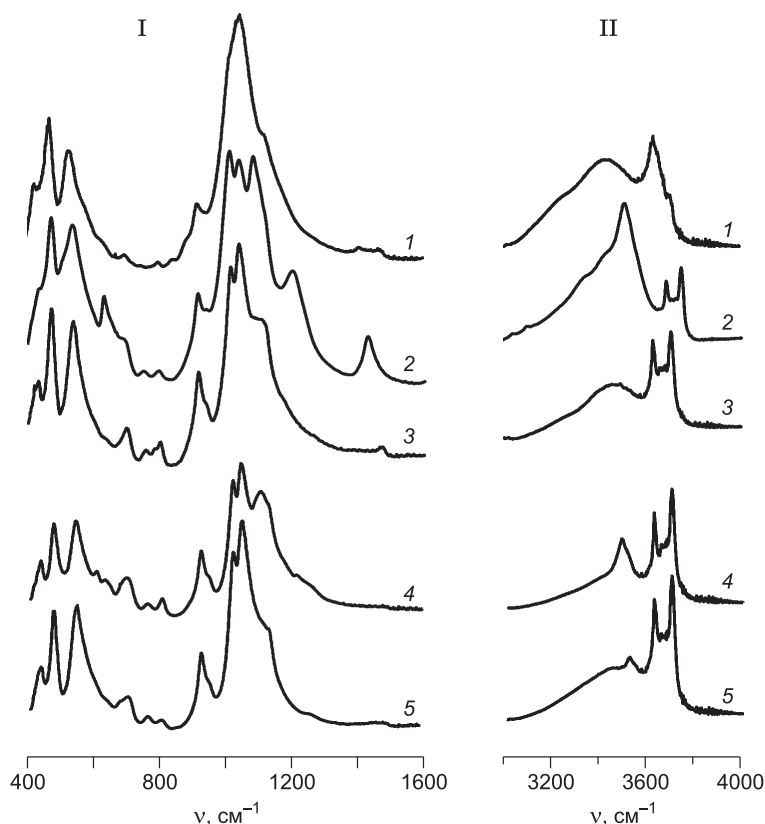


Рис. 7. Инфракрасные спектры глин, слагающих стенки парогазовых струй Восточно-Паужетского термального поля (1, 2), Северо-Камбальских паровых струй (3) и Нижнекошелевской термоаномалии (4, 5) в диапазоне 400—1600 см⁻¹ (I) и 3000—4000 см⁻¹ (II).

Причиной исчезновения монтмориллонита из приповерхностной зоны глинистых толщ служит более кислая среда поровых растворов, чему есть три причины:

- окисление серосодержащих соединений;
- концентрирование поровых растворов в результате испарения воды, гидролиз солей железа и алюминия и, как следствие, подкисление раствора;
- выделение минералов группы

алунита, например, по равновесию $2\text{Na}^+ + 6\text{Al}^{3+} + 10\text{SO}_4^{2-} = 2\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$.

Минералы группы алунита кристаллизуются из водного раствора, при этом в ходе процесса состав раствора смещается в сторону возрастания содержания серной кислоты. Поэтому термальный флюид, поступивший непосредственно на поверхность глинистого плаща, испаряясь, оставляет налеты легкорастворимых сульфатов, приводит к растворению монтмориллонита. При растворении монтмориллонита в раствор поступают алюминий, магний, железо, которые могут образовывать сложные сульфаты типа аммонивольтаита $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ [Zhitova et al., 2017] и минералы его группы.

Марказит кристаллизуется в стенках парогазовых струй и грязевых котлах с pH около 3.5, при более высоких pH кристаллизуется пирит. Для объяснения феномена привлечем данные по гидротермальному синтезу марказита [Murowchick, Barnes, 1986]. При образовании дисульфидов железа в гидротермальных условиях важную роль играют полисульфиды H_2S_n и их депротонированные формы HS_n^- . При преобладании депротонированной формы HS_n^- кристаллизуется пирит, в то время как для кристаллизации марказита благоприятным является преобладание H_2S_n . Недиссоциированные формы H_2S_n начинают преобладать при $\text{pH} < \text{p}K_1$, где K_1 — константа диссоциации по первой ступени. Величины $\text{p}K_1$ для $n = 2—5$ лежат в диапазоне 5.0—3.5, поэтому в кислых растворах, в условиях высокой активности серы, формируется преимущественно марказит. В эксперименте по гидротермальному синтезу марказита, описанном в рабо-

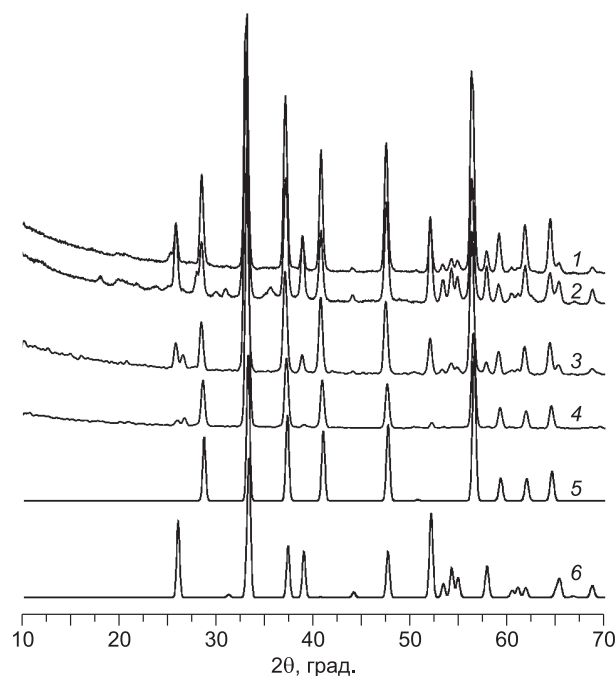


Рис. 8. Дифрактограммы рудных фракций глин грязеводных котлов со значением pH 3 (1) и 6 (2), парогазовых струй (3, 4), теоретические дифрактограммы пирита (5) и марказита (6).

те [Murowchick, Barnes, 1986], заметные количества минерала образовались в диапазоне pH 3.40—4.19, при более высоких pH формировался преимущественно пирит. По всей видимости, в этом причина возрастания доли марказита в кислых растворах, а также в стенках парогазовых струй.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В кратерах активных вулканов, в условиях работы фумарол, воздействие кислых термальных растворов (pH ~ 0) приводит к формированию ассоциации из кварца, опала, минералов группы алунита, серы. На прогретых сухих участках содержание минералов группы алунита выше, чем во взвеси грязевого котла. Тяжелая (рудная) фракция глин активных кратеров отсутствует, за исключением редких остатков пироксенов.

На термальных полях Паужетско-Камбально-Кошелевского района происходит постоянная смена обстановки в течение небольшого, по геологическим меркам, времени. В соответствии с этим меняется минеральный состав глин, находящихся в приповерхностной части глинистого плаща. По мере роста pH раствора, контактирующего с глинами, состав глинистой фракции изменяется в соответствии с упрощенной схемой: опал + алунит → опал + алунит + каолинит → опал + каолинит → опал + каолинит + смектит → опал + смектит. Состав новообразованной рудной фракции в значительной степени подвержен изменениям E_h , можно наметить следующую последовательность превращений: марказит + пирит (pH~3.5) → пирит → гидратированный гематит (лимонит).

В грязеводных котлах со слабокислой средой (pH = 2—3) формируется ассоциация новообразованного каолинита, опала, кварца, в рудной фракции присутствуют гематит, гетит. При повышении pH до 3.5 в рудной фракции встречаются марказит и пирит, причем марказита может быть значительное количество, но при дальнейшем повышении pH он исчезает из ассоциации.

В грязеводных котлах со средой, близкой к нейтральной, глинистая фракция представлена новообразованным смектитом, каолинит встречается редко и как незначительная примесь. Могут встречаться опал, кварц, в рудной фракции доминирует пирит. Минералов группы алунита нет. При высыхании такого котла содержание смектита снижается, а содержание каолинита возрастает, может появиться незначительное количество минералов группы алунита.

Каналы парогазовых струй сложены каолинит-монтмориллонитовой ассоциацией с тенденцией к возрастанию доли каолинита и минералов группы алунита. В рудной фракции возрастает содержание марказита, иногда встречается гетит.

На участках прогретых грунтов в глинах преобладает каолинит, часто более хорошо окристаллизованный, чем в грязеводных котлах. Велика доля минералов группы алунита, среди которых наиболее распространены натроалунит, аммонийрозит, аммонийалунит, минамиит (натроалунита-2R), в рудной фракции присутствует гетит. Прогретенные грунты слагаются следующими ассоциациями: опал + минералы группы алунита + каолинит + гетит и каолинит + смектит + пирит ± марказит.

Работа выполнена при поддержке НИР № 0282-2016-0001, грантов РФФИ 16-05-00007 и 18-35-00138.

ЛИТЕРАТУРА

- Белоусов В.И. Геология геотермальных полей. М., Наука, 1978, 176 с.
- Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки. М., Наука, 1980, 172 с.
- 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.
- Котенко Т.А., Котенко Л.В., Сандимирова Е.И., Шапарь В.Н., Тимофеева И.Ф. Эруптивная активность вулкана Эбеко (о. Парамушир) в 2010—2011 гг. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2012, № 1, вып. 19, с. 160—167.
- Кравченко О.В., Рычагов С.Н. Строение и литогенез толщи гидротермальных глин Нижнекошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Литосфера, 2017, № 2, с. 95—114.
- Минералы. Т. IV. Вып. 2. Слоистые силикаты / Ред. Ф.В. Чухров. М., Наука, 1992, 663 с.
- Прогнозная оценка рудоносности вулканогенных формаций. М., Недра, 1977, 296 с.
- Рычагов С.Н., Королева Г.П., Степанов И.И. Рудные элементы в зоне гипергенеза месторождения парогидротерм: распределение, формы миграции, источники // Вулканология и сейсмология, 2002, № 2, с. 37—58.
- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В., Королева Г.П. Характеристика приповерхностного горизонта гидротермальных глин Нижнекошелевского и Паужетского геотермальных месторождений // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2008, № 2, вып. 12, с. 116—134.

- Рычагов С.Н., Сандимирова Е.И., Сергеева А.В., Нуждаев И.И.** Состав пепла вулкана Камбаль-ный (извержение 2017 г.) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2017а, № 4, вып. 36, с. 13—27.
- Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чернов М.С.** Минеральные ассоциации основания толщи глин как индикаторы флюидного режима Паужетской гидротермальной системы (Камчатка) // Тихоокеанская геология, 2017б, т. 36, № 6, с. 90—106.
- Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чернов М.С.** Специфические минеральные ассоциации гидротермальных глин (Южная Камчатка) // ДАН, 2017в, т. 477, № 1, с. 81—86.
- Структура гидротермальной системы.** М., Наука, 1993, 298 с.
- Феофилактос С.О., Рычагов С.Н., Букатов Ю.Ю., Нуждаев И.А., Нуждаев А.А.** Новые данные о строении зоны разгрузки гидротерм в районе Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2017, № 5, с. 36—50.
- Чашин А.А., Мартынов Ю.А., Перепелов А.Б., Екимова Н.И., Владимирова Т.П.** Физико-химические условия формирования и эволюции позднеплейстоцен-голоценовых магм вулканов Горелый и Мутновский (Южная Камчатка) // Тихоокеанская геология, 2011, т. 30, № 4, с. 87—108.
- Drits V.A., Ivanovskaya T.A., Sakharov B.A., Zviagina B.B., Gorkova N.V., Pokrovskaya E.V., Savichev A.T.** Mixed-layer corrensite-chlorites and their formation mechanism in the glauconitic sandstone-clayey rocks (Riphean, Anabar uplift) // Lithol. Miner. Res., 2011, v. 46, № 6, p. 566—593.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Ivanovskaya T.A., Pokrovskaya E.V.** Crystal-chemical microheterogeneity of Precambrian globular dioctahedral mica minerals // Lithol. Miner. Res., 2013, v. 48, № 6, p. 489—513.
- Eroshchev-Shak V.A., Zolotarev B.P., Karpov G.A.** Clay minerals in present-day volcano-hydrothermal systems // J. Volcanol. Seismolog., 2005, № 4, p. 11—24.
- Frolova Y.V., Ladygin V.M., Luchko M.V., Chernov M.S., Rychagov S.N., Boikova I.A.** Variation in the physical and mechanical properties of rocks: the North Paramushir hydrothermal magmatic system, Kuril Islands // J. Volcanol. Seismolog., 2016, v. 10, № 3, p. 170—187.
- Geptner A.R., Ivanovskaya T.A., Pokrovskaya E.V., Lyapunov S.M., Savichev A.T., Gorbunov A.V., Gor'kova N.V.** Hydrothermally altered hyaloclastites at the Earth's surface in the rift zone of Iceland: problem of the biochemogenic accumulation of trace elements // Lithol. Miner. Res., 2007, v. 42, № 5, p. 453—476.
- Krupskaya V.V., Miroshnikov A.Y., Dorzhieva O.V., Zakusin S.V., Semenov I.N., Usacheva A.A.** Mineral composition of soils and bottom sediments in bays of Novaya Zemlya // Oceanology, 2017, v. 57, № 1, p. 215—221.
- Ladygin V.M., Frolova Y.V., Rychagov S.N.** The alteration of effusive rocks due to acidic leaching by shallow thermal waters: the Baranskii geothermal system, Iturup Island // J. Volcanol. Seismol., 2014, v. 8, № 1, p. 17—33.
- Madejova J.** FTIR techniques in clay mineral studies // Vib. Spectrosc., 2003, v. 31, p. 1—10.
- Madejova J., Komadel P.** Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: infrared methods // Clays Clay Miner., 2001, v. 49, p. 410—432.
- Martinez J.C., Dristas J.A., Massonne H.-J., Theye T.** Alunite and REE rich APS minerals associated to the hydrothermal clay deposits in the Barker Area, Tandilia, Argentina // Clay Sci., 2006, № 12, Suppl. 2, p. 15—20.
- Miyoshi Y., Ishibashi J.-I., Shimada K., Inoue H., Uehara S., Tsukimura K.** Minerals in an active hydrothermal field at Iheya-North-Knoll, Okinawa Trough // Res. Geol., 2015, v. 65, № 4, p. 346—360.
- Murowchick J.B., Barnes H.L.** Marcasite precipitation from hydrothermal solutions // Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, v. 50, p. 2615—2629.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Melchakova L.V., Krupskaya V.V., Vigasina M.F.** Thermochemical study of natural montmorillonite // Geochem. Int., 2013, v. 51, № 6, p. 484—494.
- Pamela J. M., Adrian M.L. S., Karen A. H.-E., William E. D., Kate W.** Raman and IR spectroscopic studies of alunite-supergroup compounds containing Al, Cr³⁺, Fe³⁺ and V³⁺ at the B site // Canad. Miner., 2009, v. 47, p. 663—681.
- Pozdeev A.I., Nazhalova I.N.** The geology, hydrodynamics, and the oil and gas potential of the Koshel'eva stream-water field in Kamchatka // J. Volcan. Seismol., 2008, v. 2, № 3, p. 170—183.
- Rychagov S.N.** Giant gas-rich hydrothermal systems and their role in the generation of vapor-dominated geothermal fields and ore mineralization // J. Volcan. Seismol., 2014, v. 8, № 2, p. 69—92.
- Rychagov S.N., Davletbaev R.G., Kovina O.V.** Hydrothermal clays and pyrite in geothermal fields: their significance for the geochemistry of present-day endogenous processes in Southern Kamchatka // J. Volcan. Seismol., 2009a, v. 3, № 2, p. 105—120.

Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. Behavior of mercury in the supergene zone of geothermal deposits, Southern Kamchatka // *Geochem. Int.*, 2009b, v. 47, № 5, p. 504—512.

Rychagov S.N., Sokolov V.N., Chernov M.S. Hydrothermal clays as a highly dynamical colloid-disperse mineralogical-geochemical system // *Dokl. Earth Sci.*, 2010, v. 435, № 2, p. 1684—1687.

Rychagov S.N., Davletbaev R.G., Kovina O.V., Sergeeva A.V., Sokolov V.N., Chernov M.S., Shchegolkov Y.V. Cation migration in hydrothermal clays: the problem of mineralization criteria in gas-hydrothermal fluids of hydrothermal fields in Southern Kamchatka // *J. Volcanol. Seismolog.*, 2012a, v. 6, № 4, p. 230—242.

Rychagov S.N., Sokolov V.N., Chernov M.S. Hydrothermal clays of the geothermal fields of South Kamchatka: a new approach and study results // *Geochem. Int.*, 2012b, v. 50, № 4, p. 344—357.

Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. Mercury as an indicator of modern ore-forming gas-hydrothermal systems, Kamchatka // *Geochem. Int.*, 2014, v. 52, № 2, p. 131—143.

Zhitova E.S., Siidra O.I., Belakovsky D.I., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Ismagilova R.M. Ammoniovoltaite, IMA 2017-022. CNMNC Newsletter № 38, August 2017, p. 1035.

Zhitova E.S., Siidra O.I., Belakovsky D.I., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Ismagilova R.M. 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 // *Miner. Mag.*, 2018, v. 82, № 5, p. 1057—1077, doi: 10.1180/minmag.2017.081.083.

*Рекомендована к печати 8 ноября 2018 г.
Н.Л. Добрецовым*

*Поступила в редакцию 23 мая 2018 г.,
после доработки — 22 октября 2018 г.*