

УДК 553.078.2:553.2

МАКРОКОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И ГЕНЕЗИС ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИН ПАУЖЕТСКОГО ГЕОТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Южная Камчатка)

С.Н. Рычагов[✉], А.В. Сергеева, О.В. Кравченко, А.А. Кузьмина

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
683006, Петропавловск-Камчатский, бул. Пийпа, 9, Россия*

Поступила в редакцию: 25.05.2024

Принята в печать: 12.11.2024

Опубликована онлайн: 15.11.2024

DOI: [10.15372/GiG2024172](https://doi.org/10.15372/GiG2024172)

EDN: [CGASBI](https://www.edn.ru/CGASBI)

Ссылка для цитирования:

Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Кравченко О.В., Кузьмина А.А. (2025). Макрокомпонентный состав и генезис поровых растворов гидротермальных глин Паужетского геотермального месторождения (Южная Камчатка) // Геология и геофизика, т. 66, № 5, с. 615–635, DOI: [10.15372/GiG2024172](https://doi.org/10.15372/GiG2024172), EDN: [CGASBI](https://www.edn.ru/CGASBI).

© С.Н. Рычагов, А.В. Сергеева, О.В. Кравченко, А.А. Кузьмина, 2025

[✉]E-mail: rychsn@ksnet.ru

Изучен основной состав поровых растворов гидротермальных глин, образующих протяженные и мощные толщи на термальных полях Паужетского геотермального месторождения. В вертикальных разрезах толщи гидротермальных глин выделены две зоны, отличающиеся физико-химическими характеристиками, составами и условиями формирования поровых растворов. Показана решающая роль pH в изменении макрокомпонентного состава растворов в зависимости от глубины разреза. Сделан вывод о формировании поровых растворов в результате прямого воздействия на матрицу гидротермальных глин инфильтрационных глубинных термальных вод, при котором происходят процессы перераспределения элементов между породой и контактным раствором. Наряду с общими закономерностями выявлены существенные отличия в условиях формирования состава поровых растворов на Верхне- и Восточно-Паужетском термальных полях, что определяется геологической обстановкой и гидрогеохимическим режимом конкретных участков геотермального месторождения.

Поровые растворы, водные вытяжки, гидротермальные глины, геотермальное месторождение, щелочной металлоносный флюид, минералообразование

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию состава поровых растворов горных пород, в том числе глинистых, а также рыхлых отложений, почв и минеральных образований, посвящены многие работы российских и зарубежных ученых [Затенецкая, 1963, 1974; Gieskes, 1975; Edmunds, Bath, 1976; Попов, Абдрахманов, 2013; Абрамов, 2014; Мальцев и др., 2014; Reinik et al., 2015; Казак и др., 2018б; Соколик и др., 2019]. Поровые растворы участвуют в формировании состава подземных вод, в диагенезе и катагенезе горных пород, в метаморфических и гидротермально-метасоматических процессах [Вернадский, 1965; Presley, Kaplan, 1968; Крюков, 1971; Perry, Hawer, 1972; Абрамов, 2015; Киреева, Казак, 2017; Макарова и др., 2019]. Одно из крупных направлений исследований связано с изучением роли этих растворов в формировании коллекторов нефтегазовых месторождений и других полезных ископаемых [Закс, Бурмистрова, 1956; Burst, 1969; Конторович, Трофимук, 1976; Киреева, Бочко, 1991; Reinik et al., 2015; Чистякова, 2018; Макарова и др., 2019; Новиков и др., 2022]. Исследование поровых растворов солеродных бассейнов осадочных пород позволило обратить внимание на чрезвычайно высокую минерализацию вод, насыщающих соленосные отложения, и рассматривать их с точки зрения формирования рассолов [Богомоллов и др., 1980; Носарева, 2007; Чайковский, 2018; Новиков и др., 2022].

Значительно менее изучены поровые растворы аргиллизированных пород и гидротермальных глин областей современного вулканизма [Набоко и др., 1965; Карпов, 1974; Огородова, 1974; Набоко, 1980; Sacchi et al., 2001]. Вместе с тем необходимо обратить внимание на их особую роль в формировании химического и минерального составов аргиллизитов [Рычагов и др., 2023].

Разгрузка термальных вод и парагазового флюида приводит к формированию мощных толщ аргиллизированных пород, представляющих собой гидротермальные глины на поверхности термальных полей [Hemley, Jones, 1964; Набоко, 1980; Коржинский, 1982; Пампура, 1985; Русинов, 1989; Reyes, 1990; Ерошев-Шак, 1992; Sillitoe, 2015; Коробов, 2019]. Установлено, что гидротермальные глины обладают особыми физико-механическими свойствами, химическим и минеральным составами и играют большую роль в формировании структуры геотермальных систем [Набоко и др., 1965; Коробов, 1994; Рычагов и др., 2009, 2012; Осипов, Соколов, 2013; Sillitoe, 2015]. В последние годы вследствие детального по-слойного изучения состава и строения гидротермальных глин Паужетско-Камбально-Кошелевского района Южной Камчатки показано, что эти глины представляют собой сложную минералого-геохимическую коллоидно-дисперсную систему, образующуюся под влиянием парагазового флюида и термальных вод различного состава [Рычагов и др., 2010].

В случае разгрузки щелочного флюида в основании толщи гидротермальных глин образуется широкий ряд высококремнистых цеолитов [Сандимирова и др., 2022], а также минеральные рудные ассоциации, включающие фосфаты редкоземельных элементов, сульфиды Fe, Cu, Pb, Zn и др. металлов [Сергеева и др., 2014; Рычагов и др., 2017а, 2017б, 2023; Rychagov et al., 2018].

Полученные данные вызывают повышенный интерес к водной фазе гидротермальных глин, несомненно активно участвующей в минералообразовании. Целью настоящей работы является определение зависимости формирования макрокомпонентного состава поровых растворов гидротермальных глин от геологического строения и гидрогеохимического режима зоны разгрузки парогидротерм в современной гидротермальной системе.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований являются термальные поля Паужетской гидротермальной системы, расположенной в Паужетско-Камбально-Кошелевском геотермальном (рудном) районе Южной Камчатки. Район входит в состав Южно-Камчатской геотермальной провинции [Аверьев, 1966; Сугробов, 1979]. Геологическое строение детально описано во многих работах [Паужетские..., 1965; Апрельков, 1971; Белоусов, 1978; Долгоживущий центр..., 1980; Кононов, 1983; Структура..., 1993; Рычагов и др., 2009, 2012; Феофилактов и др., 2021]. Поэтому лишь коротко напомним основные положения. Район расположен в Южно-Камчатском прогибе на его сочленении с двумя другими крупнейшими региональными структурами Южной Камчатки: Ункановичским и Прибрежным горстами [Апрелков и др., 1979, 2001]. Этот участок земной коры находится в зоне влияния глубинного магмовыводящего разлома северо-западного простирания (поперечного к основным камчатским структурам северо-восточного направления), отмечаемого многими авторами [Зубин, 1980; Геолого-геофизический..., 1987; Апрельков, Ольшанская, 1989; Леонов, 1989]. Сложное строение и высокая проницаемость самого южного регионального тектонического блока Камчатки, вероятно, явились причиной формирования длительно живущего вулканического (вулканогенно-рудного) центра [Прогнозная..., 1977; Долгоживущий..., 1980], который представляет собой субкольцевую тектономагматическую структуру – пологий аккумулятивно-тектонический свод размером 35 × 50 км, осложненный вулканотектонической депрессией диаметром 20 × 25 км. В развитии геотермального района выделяется три структурных яруса: нижний представлен вулканогенно-осадочными породами олигоцен-среднемиоценового возраста,

вмещающими многофазные интрузивные тела от габбро до плагиогранитов; средний образован вулканогенно-осадочными толщами среднего миоцена–плиоцена; верхний ярус отвечает за четвертичный этап развития района и сложен лавами, туфами и интрузивными породами плейстоцен-голоценового возраста от основного до кислого состава [Геолого-геофизический..., 1987]. Район включает три основные геолого-гидрогеологические структуры, определяющие его строение и контролирующие положение геотермальных месторождений: Паужетскую гидротермальную систему, Камбальный вулканический хребет и Кошелевский вулканический массив [Структура..., 1993]. Структуры образованы на четвертичном этапе развития Курило-Камчатской островной дуги, в их основании залегают породы среднего яруса, вмещающие рудопроявления золото-сульфидного типа.

Паужетская гидротермальная система приурочена к центральной части одноименной вулканотектонической депрессии [Долгоживущий..., 1980] (кальдере, по [Давыдова и др., 2022]) и отражает современный (голоценовый) этап развития длительно живущей Паужетской гидротермально-магматической системы, подробная информация о которой изложена в книге [Структура..., 1993]. Поэтому кратко остановимся на характеристике строения современной гидротермальной системы (рис. 1).

Согласно гидродинамическим представлениям в области геотермии [Иванов, 1961; Паужетские..., 1965; Маврицкий, 1971], Паужетская гидротермальная система относится к вододоминирующему типу. В ее структуре выделяется два водоносных горизонта: верхний ассоциирует с псефитовыми и крупнообломочными туфами средне- и нижнепаужетской подсевит, нижний приурочен к агломератовым туфам алнейской серии (рис. 2). Водоносные горизонты разделены двумя водоупорными толщами: верхний водоупор представлен туффитами верхнепаужетской подсевиты, нижний – голыгинскими игнимбритами. Роль водоупора, по-видимому, выполняют и анавайские песчаники, залегающие в основании разреза [Паужетские..., 1965; Белоусов, 1978; Структура..., 1993]. Считается, что водоносные горизонты связаны между собой отдельными субвертикальными разломами, по которым происходит смешение термальных вод на глубине и подъем к дневной поверхности [Белоусов и др., 1976].

На основании бурения скважин глубиной до 1200 м получены прямые данные о составе и свойствах гидротерм верхнего и нижнего водоносных горизонтов. В верхнем водоносном горизонте циркулируют нейтральные до щелочных сульфатно-хлоридные калий-натриевые гидротермы с высоким содержанием ортокремниевой (230–400 мг/л) и борной (130–180 мг/л) кислот [Паужетские..., 1965]. Температура достигает 160–190 °С, общая минерализация 2.5–3.5 г/л. На формирование состава и свойств

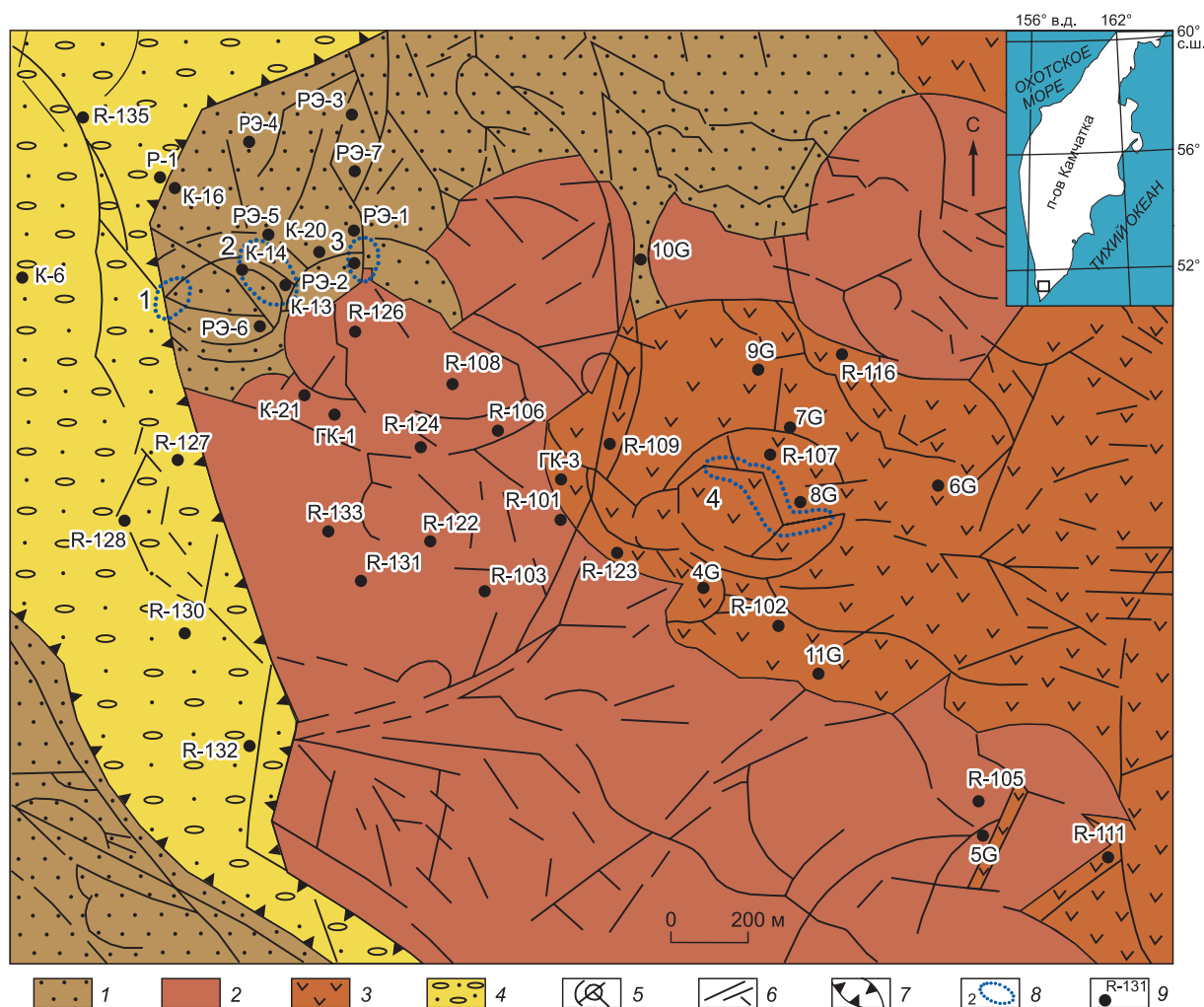


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Паужетской гидротермальной системы. Составлена С.Н. Рычаговым на основании обобщения данных поисково-разведочных работ и тематических научных исследований. 1 – туффы и туфы верхнепаужетской подсуиты, поздний неоген–раннечетвертичный возраст; 2 – лавозкструзивный комплекс пород кислого состава среднечетвертичного возраста; 3 – андезиты и андезибазальты среднечетвертичного возраста; 4 – аллювиальные валунно-галечные отложения; 5 – кольцевые тектонические нарушения, оконтуривающие приподнятые блоки пород и контролирующие положение т/п; 6 – система линейных тектонических нарушений; 7 – Паужетский грабен позднечетвертичного возраста; 8 – термальные поля: 1 – Южно-Паужетское, 2 – Верхне-Паужетское, 3 – Нижне-Паужетское, 4 – Восточно-Паужетское; 9 – скважины. На врезке показан район исследований.

растворов этого горизонта оказывает влияние их смешение с метеорными и конденсатными водами [Паужетские..., 1965; Пампура, Сандимирова, 1991]. Воды нижнего горизонта существенно более щелочные, хлоридно-натриевые с резко подчиненным содержанием сульфат-иона ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 6.5\text{--}10.5$), относительно низкими концентрациями K^+ и Ca^{2+} (до 60 и 40 мг/л соответственно), но высокими содержаниями H_4SiO_4 (280–350 мг/л) и H_3BO_3 (160–175 мг/л). Температура вод достигает 220–230 °C, общая минерализация – 4.5 г/л. Для них характерен меньший разброс значений основных анионов и катионов в сравнении с верхним водоносным горизонтом. В целом можно констатировать, что термальные воды обоих горизонтов имеют близкие характеристики и, по-види-

мому, поступают из одного глубинного источника. На это указывает также микроэлементный состав: воды месторождения обогащены Au, Ag, As, Sb, цветными и редкими металлами [Пампура, Сандимирова, 1991; Королева и др., 1993; Рычагов и др., 2017а, 2017б].

На основании детальных петрофизических, петрографических и минералого-геохимических исследований установлено, что структурами, контролирующими интенсивное смешение термальных и метеорных вод, а также разгрузку восходящих парогидротерм в районе термальных полей, являются приподнятые тектонические и (или) тектономагматические блоки [Пампура, Сандиминова, 1991; Структура..., 1993]. К таким блокам приурочены Верхне- и Восточно-Паужетское термальные поля.

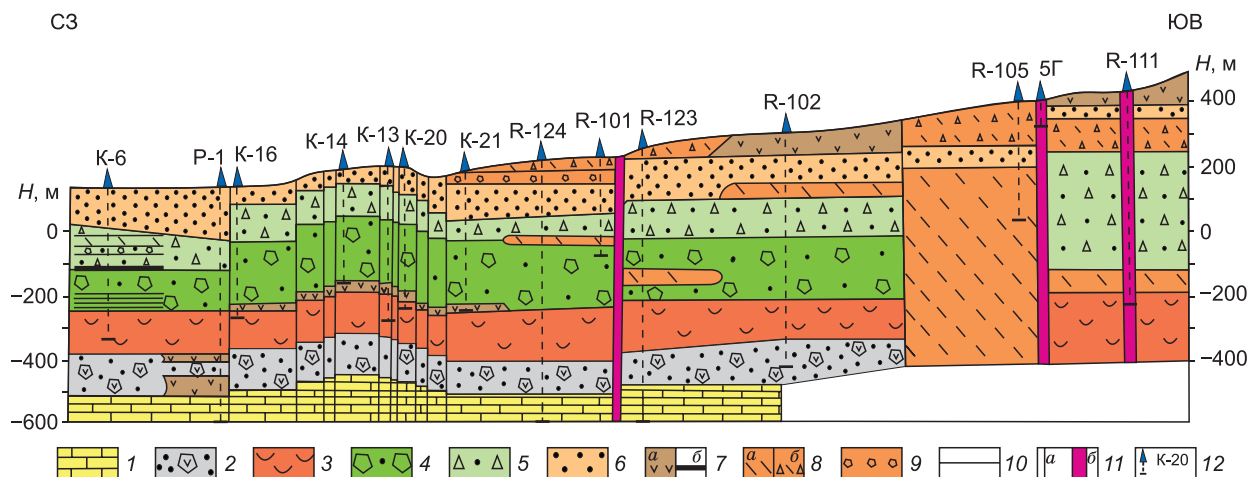


Рис. 2. Геологический разрез района Паужетской гидротермальной системы. Составлен С.Н. Рычаговым на основании обобщения данных поисково-разведочных работ и тематических научных исследований. 1 – вулканомитовые песчаники и туфопесчаники анавайской серии; 2 – агломератовые туфы (туфобрекчии) андезибазальтового состава, алнейская серия; 3 – риолитовые кристаллолитовитрокластические псефитовые туфы, голыгинская свита; 4 – грубообломочные литовитрокластические туфы андезитового состава, нижнепаужетская подсвита; 5 – псефитовые туфы андезидацитового состава, среднепаужетская подсвита; 6 – туфогенно-осадочные отложения дацитового и андезидацитового состава, верхнепаужетская подсвита; 7 – андезиты и андезибазальты предположительно плиоцен-раннечетвертичного возраста; а – крупные потоки лав и субинтрузивные образования (микродиориты), б – дайки; 8 – среднепозднечетвертичные экзтрузии (а) и лавы (б) дацитов; 9 – брекчии основания потоков лав; 10 – литологические и интрузивные границы; 11 – тектонические нарушения: а – разломы, б – зоны повышенной трещиноватости пород; 12 – поисковые и разведочные скважины.

Верхне-Паужетское термальное поле (ВхПП) расположено на абсолютных отметках 150–180 м на возвышенности, близкой к изометричной форме, (рис. 3). Термальное поле (т/п) имеет размеры в плане 150 × 200 м (граница т/п обозначена по 20-градусной изотерме на глубине 0.6–0.8 м) и вытянуто в СЗ направлении по пологопадающей поверхности. Термопроявления представлены грязеводными котлами, парогазовыми струями и парящими грунтами (под грунтами здесь и далее понимаются обломочные от-



Рис. 3. Верхне-Паужетское т/п. На переднем плане основной грязеводный пульсирующий котел. На среднем плане видны геотермальная станция и часть п. Паужетка. На дальнем плане – Голыгинский хребет по правому борту р. Озерная. Вид с юга на север. Фото С.Н. Рычагова.

ложения, чаще всего делювиального происхождения, образующие чехол аргиллизированных дисперсных пород на поверхности т/п [Вакин и др., 1976; Трофимов и др., 2005]). В центре поля выделяется крупный, диаметром 8–10 м, грязеводный пульсирующий котел. К центральной части также приурочены отдельные мелкие возвышенности (термальные бугры), характеризующиеся наиболее прогретыми грунтами (98–105 °С). Температуры водной фазы не превышают 98 °С, парогазовой – достигают 103–108 °С. Разгружающиеся на дневной поверхности термальные воды слабокислые (рН = 3.5–5.5) сульфатные и гидрокарбонатно-сульфатные сложного катионного состава (Ca–Na–Mg–K–NH₄–Fe–Al–...), общая минерализация не более 0.8–1.0 г/л. В свободном и растворенном газе преобладает углекислый газ. Вблизи дневной поверхности образуются гидротермальные глины в виде непрерывной толщи [Рычагов и др., 2009], границы которой не определены (выходят за пределы 20-градусной изотермы).

Восточно-Паужетское термальное поле (ВПП) приурочено к кольцевому тектономагматическому поднятию четвертичного возраста и трассирует разрывные тектонические нарушения внутри этого блока (см. рис. 1). Оно локализовано на пологом склоне в долине руч. Лучший на абсолютных отметках 280–300 м (рис. 4). Размеры Центрального участка составляют 100 × 200 м по 20-градусной изотерме, проведенной на глубине 0.6–0.8 м. Наиболее прогретая площадь размером 60 × 120 м (светлый участок на



Рис. 4. Восточно-Паужетское т/п. Вид с юга на север.
Фото С.Н. Рычагова.

рис. 4) выделяется парящими грунтами (до 105 °С на глубине 0.6–0.8 м), парогазовыми струями (от 100 до 108–109 °С на устьях), грязеводными кипящими котлами и мелкими теплыми озерами. На удалении 150–200 м от Центрального участка вниз и вверх по ручью отмечаются отдельные термальные площадки с грязеводными котлами, общий размер поля составляет около 250 × 500 м. Термальные воды на поверхности поля кислые сульфатные и слабокислые гидрокарбонатно-сульфатные с широким катионным составом, общая минерализация не превышает 0.8 г/л. Конденсат пара имеет близкий химический состав. Предполагалось, что гидротермальные глины, перекрывающие ВПП единым чехлом, имеют типичные для этого района характеристики [Пампура, 1977; Структура..., 1993]. Однако проведенные в последние годы исследования показали, что это т/п отличается от других т/п района аномальными значениями магнитного, гравитационного и электрического полей [Феофилакт и др., 2017]; литологическим строением [Рычагов и др., 2017а]; наличием зон, сложенных специфическими минеральными ассоциациями [Рычагов и др., 2017б]; высокой степенью сорбции золота кристаллами пирита [Таусон и др., 2015]; и др. В целом это обусловлено разгрузкой глубинного металлоносного щелочного раствора в основании толщи гидротермальных глин, перекрывающих зону разгрузки на большой площади [Рычагов и др., 2023]. Мы полагаем, что особенности строения и эволюции Восточно-Паужетского т/п обусловлены приуроченностью вмещающего его блока к геологической структуре резургентного тектономагматического поднятия Камбального вулканического хребта и влиянием одноименной газогидротермальной системы на водное и тепловое питание термоаномалии [Rychagov et al., 2017, 2018].

ЛИТОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТОЛЩИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИН

Толща гидротермальных глин Верхне- и Восточно-Паужетского т/п изучена с помощью проходки шурфов и скважин колонкового бурения. На ВхПП пройден один шурф (160 см) и девять скважин глубиной от 280 до 610 см. ВПП разбурено 19 скважинами, некоторые достигли отметок 10–13 м, и вскрыто тремя шурфами (один из них 4 м). Глубина проходки шурфов определялась температурным и физико-химическим режимом (уровнем загазованности) выбранных участков т/п, проходки скважин – необходимостью вскрыть основание толщи гидротермальных глин на максимально возможную мощность, а также техническими возможностями бурового станка (КМБ2-10) и давлением пара на нижних горизонтах разрез.

Литологические разрезы толщи гидротермальных глин ВхПП и ВПП имеют принципиальное сходство и в то же время существенные различия в составе и свойствах выделенных горизонтов (рис. 5, 6). Верхняя часть толщи сложена пестроцветными глинами зоны сернокислотного выщелачивания. Из глинистых минералов здесь преобладает каолинит, отмечается присутствие монтмориллонита в отдельных линзах и микропрослоях. Из других минералов распространены сульфаты ряда металлов (гипс, ярозит, алунит и др.), оксиды железа и титана, сульфиды железа (в основном пирит и марказит), отмечается самородная сера. К этому горизонту приурочен субаквальный (сульфидный) барьер [Пампура, 1985] на обоих т/п. В следующем горизонте происходит смена каолинита на монтмориллонит, а глубже преобладают смешанослойные минералы вплоть до иллит-сметита и хлорит-сметита, а также гидрослюда в аргиллизированных породах основания разрезов. Границы между горизонтами и слоями глин резкие (в интервале 1–10 см), что определяется структурой проницаемости и, соответственно, изменением температурного и геохимического режимов в толще аргиллизитов.

Литологический разрез ВПП выделяется наличием мощного и протяженного горизонта пластичных глин, обладающего свойствами водоупора и теплового экрана. Формирование этого горизонта послужило одним из факторов образования минеральных рудных ассоциаций: фосфатно-алюмосиликатно-сульфидной и кремнисто-карбонатно-сульфидной вследствие разгрузки в проницаемой зоне (подошве потока лав андезитов) щелочных металлоносных растворов с участием соединений фосфора, щелочных и редких металлов, что отражается в распределении основных химических компонентов на рис. 6. Другой особенностью разреза ВПП является устойчивый рост концентраций щелочно-земельных и щелочных элементов к основанию толщи глин. Ранее

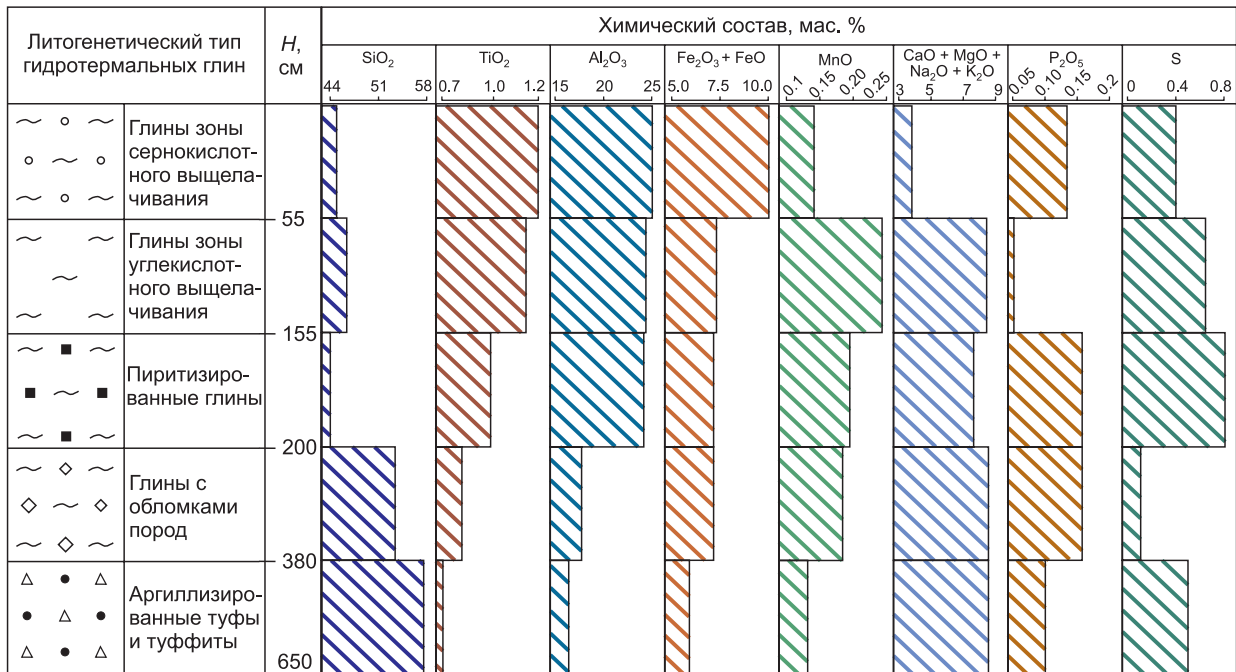


Рис. 5. Сводный литологический разрез и химический состав толщи гидротермальных глин ВхПП.

было установлено, что аргиллизированные андезиты ВПП интенсивно карбонатизированы и цеолитизированы за счет разгрузки напорных щелочных термальных вод [Рычагов и др., 2017а, 2017б; Сандимирова и др., 2022]. Соответственно, с этими процессами связан привнос во вмещающие породы Ca, Mg, K, Na, а также Mn. Различная гидродинамика на разных участках Паужетского геотермального месторождения отражает общую геологическую структуру: в

районе ВПП в одном из блоков Камбального вулканического хребта происходит внедрение в верхние горизонты напорных щелочных термальных вод; в приповерхностных горизонтах центральной части месторождения (район ВхПП) наблюдается латеральное растекание термальных вод верхнего водоносного горизонта, их смешение с метеорными водами и конденсатом кислого пара [Структура..., 1993; Феофилактов и др., 2020].

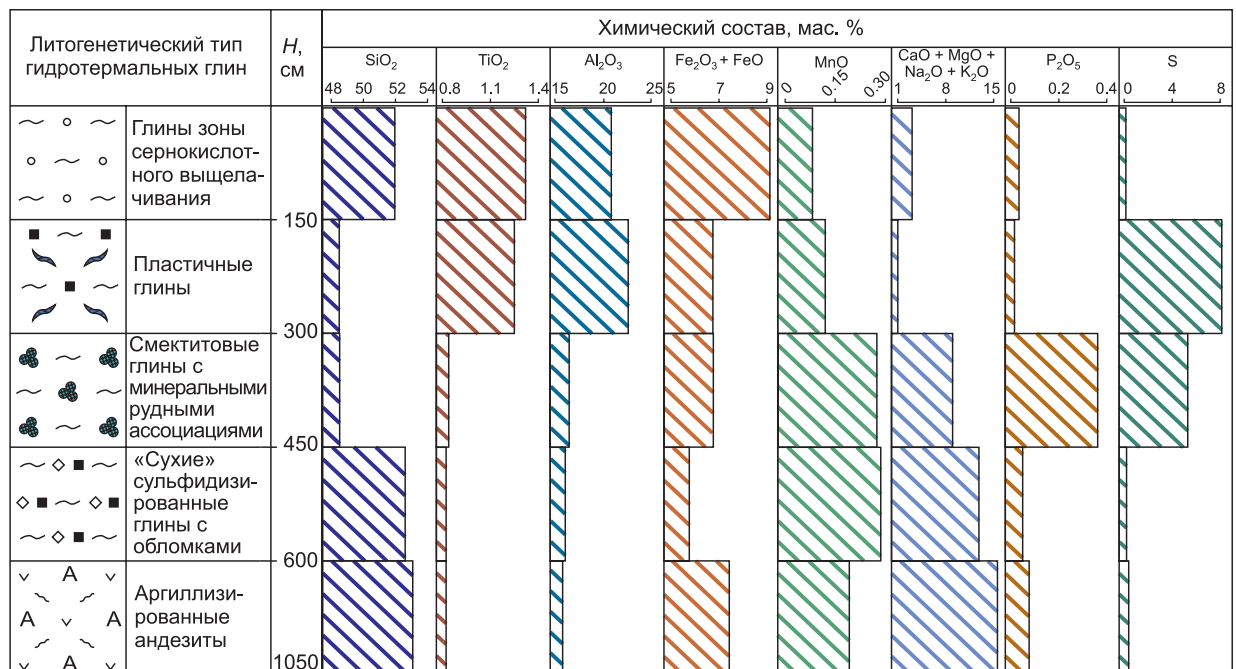


Рис. 6. Сводный литологический разрез и химический состав толщи гидротермальных глин ВПП.

ВОДНЫЕ ВЫТЯЖКИ И РЕАЛЬНЫЕ ПОРОВЫЕ РАСТВОРЫ: ВОЗМОЖНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Одним из принципиальных вопросов при изучении растворов, извлекаемых из пород, является решение проблемы – что мы анализируем, насколько эти воды можно отнести к «истинным (реальным) поровым растворам». Во многом решение вопроса зависит не только от методики выделения растворов, но и от типа горных пород и физико-химических условий (состояния среды), в которых они находятся. Рассмотрим этот аспект несколько подробнее.

Вопрос о корректности получения истинных поровых растворов обсуждался во многих работах. Для осадочных и других горных пород, в том числе глинистых, ответ получен достаточно однозначный – считается, что истинными поровыми растворами являются воды, отжатые с помощью прессования, а водные вытяжки существенно отличаются от поровых растворов [Крюков, 1971; Sacchi et al., 2001; Казак и др., 2018а, 2018б]. В то же время по ряду компонентов химического состава водные вытяжки и реальные поровые растворы, а также свободные воды обнаруживают высокую сходимость концентраций [Edmunds, Bath, 1976; Reinik et al., 2015; Чистякова, 2018]. Вероятно, во многих случаях это обусловлено единым источником формирования химического состава всех этих типов вод. Таким образом, даже для горных пород платформенных областей данная тема исследований остается актуальной.

Рассмотрим этот вопрос по отношению к гидротермальным глинам, находящимся в постоянном взаимодействии с парогазовым флюидом и инфильтрационными водами. Гидротермальные глины, прежде всего в приповерхностном горизонте толщи, содержат солевые отложения в многочисленных порах и микротрещинах [Сергеева и др., 2019]. При подготовке водных вытяжек их минерализация растет за счет перевода в раствор легкорастворимых солевых отложений, прежде всего, сульфатов алюминия, железа, натрия, калия, магния, аммония, кальция и др. металлов. Но и в процессе прессования вследствие инфильтрации отжимаемого раствора через матрицу глин также будет происходить растворение сульфатов, хотя, возможно, в меньшем объеме. Наши данные свидетельствуют, что перевод легкорастворимых минеральных соединений влияет на общую минерализацию растворов, извлекаемых из гидротермальных глин, и на соотношения между некоторыми ионами, но принципиально не меняет общей картины: водные вытяжки в значительной степени отражают химический состав поровых растворов, а также инфильтрационных вод.

Разбавление нелинейно влияет на pH водной вытяжки, этот показатель определяется протолитическими равновесиями, такими как гидролиз катионов железа (II, III), алюминия и др., диссоциацией сла-

бых кислот типа угольной, поэтому измерение pH водных вытяжек лишь условно характеризует pH исходного раствора. Что касается соотношения элементов, то при отсутствии выпадения/растворения осадков, выделения газов при разбавлении, пропорции остаются неизменными вследствие закона сохранения массы по каждому элементу. Растворение солей, а значит, и изменение солевого состава поровых растворов наиболее вероятны при подготовке водных вытяжек из глин приповерхностного горизонта, когда состав может искажаться за счет солевых выцветов, среди которых доминируют гидраты сульфатов железа, алюминия, кальция, натрия и др. Но при отжиме поровых растворов из приповерхностных глин растворение произойдет точно так же, поскольку поровые растворы зачастую оказываются ненасыщенными относительно солевых выцветов, кристаллизующихся на поверхности, и последние растворяются. Тем не менее принципиальной трансформации состава поровых растворов в процессе подготовки водных вытяжек не происходит. Проиллюстрируем это на примере соотношения основных компонентов состава водных вытяжек в сравнении с соотношениями компонентов в источниках термальных вод, кислых и щелочных (рис. 7). Водные вытяжки и источники характеризуются близкими (в пределах одного порядка) соотношениями основных компонентов химического состава, несмотря на в среднем существенное различие в уровнях концентраций компонентов.

Показательны соотношения гидрокарбоната и сульфата: сульфат закономерно превалирует в кислой среде, в щелочной резко возрастает роль гидрокарбоната (как в источниках, так и в вытяжках). То же происходит в распределении щелочных элементов, что свидетельствует о привносе K^+ напорными термальными водами одновременно и в источники, и в толщу гидротермальных глин. В щелочной среде устойчиво преобладает кальций над магнием как в вытяжках, так и в водах источников. Необходимо отметить высокое содержание аммония (от 3 до 24 % от общего солевого состава), а также ортокремниевой кислоты (до 30 %). Аммониевые минералы, за исключением аммонияроизита, хорошо растворимы и могут кристаллизоваться при очень высоких содержаниях, превышающих минерализацию поровых растворов, в то время как силикаты и минералы кремнезема не относятся к легкорастворимым соединениям. Эти компоненты водных вытяжек образуются в результате гидротермального метаморфизма пород и, вероятно, принадлежат истинным поровым растворам гидротермальных глин. Кроме того, хотя минерализация водных вытяжек в среднем превышает таковую источников в 2–3 раза, но во многих случаях разница в концентрациях незначительна. Изложенное свидетельствует о формировании растворов, заключенных в гидротермальных глинах, под воз-

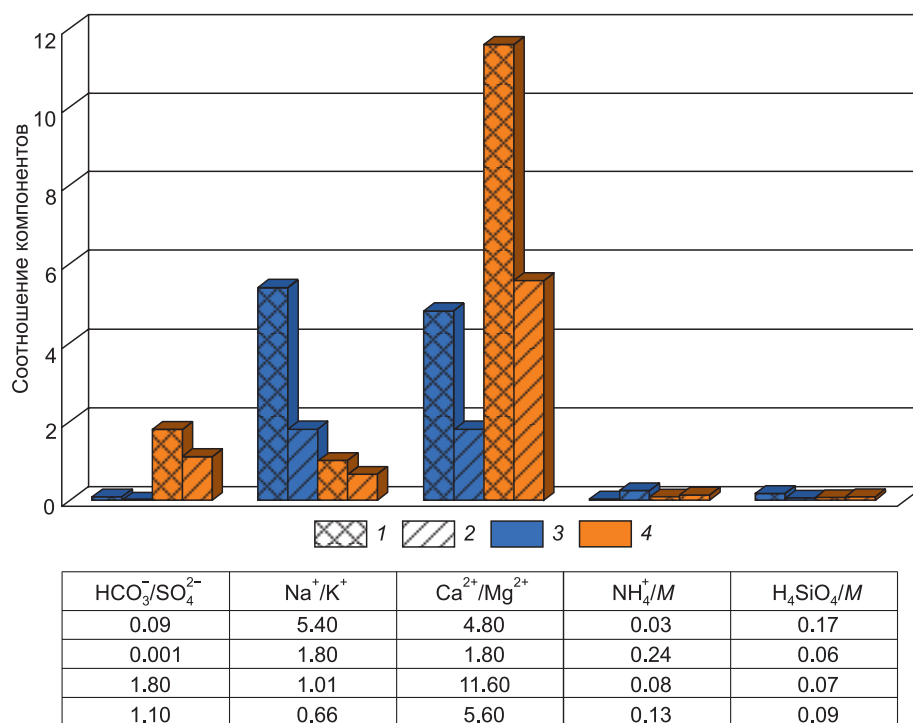


Рис. 7. Соотношения между основными компонентами (М – минерализация) поровых растворов и водных источников, на примере Восточно-Паужетского и Южно-Камбального Центрального т/п. 1 – вытяжка, 2 – источник, 3 – кислая среда, 4 – щелочная среда.

действием инфильтрационных вод как в зоне серно-кислотного выщелачивания, так и в основании толщи аргиллизитов. Соответственно, поровые воды гидротермальных глин находятся в постоянном взаимодействии с водами источников, просачивающимися сквозь толщу аргиллизитов. В этом заключается существенное и принципиальное отличие поровых растворов гидротермальных глин современных гидротермальных систем от поровых растворов консолидированных горных пород. Параметр, который может заметно меняться при переходе от поровых растворов к водной вытяжке, – это pH, так как он обусловлен протолитическими равновесиями растворенных солей и кислот, а при разбавлении раствора в несколько раз водородный показатель становится ближе к нейтральному.

На основании изложенного мы полагаем, что водные вытяжки из гидротермальных глин весьма близки к поровым растворам, в степени, достаточной для определения основных характеристик состава.

МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

Пробы гидротермальных глин для получения водных вытяжек отобраны при послыйном изучении разрез в шурфах и скважинах колонкового бурения. В полевых условиях с целью сохранения влажности материал упаковывался в двойные полиэтиленовые

пакеты и помещался в боксы объемом 1 л, которые плотно заворачивались в пищевую пленку. В химической лаборатории Паужетского геотермального стационара ИВиС ДВО РАН пробы подвергались стандартной процедуре подготовки водных вытяжек: 1) определение влажности с помощью взвешивания навески ~ 5 г до и после прокалывания в сушильном шкафу при температуре 105 °С; 2) замачивание другой навески (50 г) в определенном объеме дистиллята (обычно 500 мл); 3) использование магнитной мешалки для максимально полного извлечения трещинно-поровых вод из матрицы глин; 4) отделение водной фазы от твердой фазы в центрифуге; 5) разделение полученного раствора на виды анализов. После проведения аналитических исследований результаты пересчитывались на реальный состав поровых растворов с учетом коэффициента разбавления. Остальная часть проб глин использовалась на определение строения, химического и минерального составов твердого вещества.

Макрокомпонентный состав установлен по методикам, лежащим в области аккредитации лаборатории Аналитического центра ИВиС ДВО РАН. Содержание кальция и магния определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с неопределенностью 11 %, методика анализа соответствует ПНДФ 14:1:2:4.137-98. Концентрации натрия и калия выявляли методом пламенно-эмиссионной спектроскопии с неопределенностью 10–15 %, методика со-

ответствует ПНДФ 14:1:2:4.138-98, с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Thermo Electron SOLAAR. Алюминий определен фотометрическим методом с алюминоном, методика соответствует ПНДФ 14:1:2:4.166-2000, неопределенность составляет 20 %. Железо определяли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой по ПНДФ 14:1:2:4.50-96. Вначале установлено общее содержание железа, затем только железо (III), по разнице общего и железа (III) определяли железо (II) по методике ПНДФ 14:1:2:4.50-96, измерения проводились с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-Mini-1240.

Определение pH было выполнено потенциометрическим методом с использованием pH-метра, с неопределенностью 0.2 единицы pH по методике ПНДФ 14:1:2:3:4.121-97, использованы pH-метры/иономеры ИТАН и HANNA Instruments HI 2211. Гидрокарбонат был определен потенциометрическим титрованием с погрешностью 11 % (ПНДФ 14:1:2:3.99-97). Содержание кремнекислоты в растворе установлено фотометрическим методом путем измерения оптической плотности раствора после перевода кремнезема в кремнемолибденовую гетерополиокислоту. Неопределенность измерения 11 % (ПНДФ 14:1:2:4.215-06). Аммоний определяли фотометрически с реактивом Несслера с неопределенностью порядка 21 %, максимум поглощения комплекса ртути и азота расположен около 400 нм (ПНДФ 14:1:2:3.1-95). Содержание хлоридов установлено аргентометрическим методом с неопределенностью 16 % (ПНДФ 14:1:2:3.96-97). Содержание фторид-ионов измерено потенциометрическим методом с неопределенностью 18 % (ПНДФ 14:1:2:4.270-2012). Содержание сульфат-иона измерено турбидиметрическим методом с неопределенностью 15 % (ПНДФ 14:1:2:159-2000).

МАКРОКОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ

Макрокомпонентный состав поровых растворов толщи гидротермальных глин ВхПП определен на трех участках (табл. 1): наиболее прогретом центральном, южном и северном флангах. В целом для поровых растворов этого т/п характерна близ-нейтральная реакция, слабокислая отмечается в верхних или отдельных горизонтах толщи глин. Растворы сульфатные и гидрокарбонатно-сульфатные магний-кальциевые с невысоким содержанием аммония (рис. 8). Средние соотношения $\text{Ca/Mg} = 2.0/1.5$. Содержание ортокремниевой кислоты высокое (500–1500 мг/л) и достигает 2.4 г/л, что обусловлено как гидрогеохимическим режимом т/п, так и составом исходных аргиллизированных пород (кислых туфов и туффитов). Общая минерализация составляет 2.0–3.5 г/л, в отдельных горизонтах – до 7.0 г/л. На горячем участке выделяются горизонты с высокой кон-

центрацией хлора, что, по-видимому, связано с прямым воздействием на толщу гидротермальных глин восходящих парогидротерм хлоридно-натриевого состава. Повышение водородного показателя до 7.5 сопряжено с ростом гидрокарбоната, суммы щелочных элементов, кремнекислоты и, соответственно, общей солености. Вероятно, в некоторых интервалах геологического разреза центрального участка следует ожидать образование щелочной минерализации в форме карбонатов, цеолитов и др. В интервале 60–100 см разреза толщи гидротермальных глин происходит смена обстановки сернокислотного выщелачивания на углекислотное (см. табл. 1): поровые растворы интервала выделяются высокими значениями pH (7.4–7.7), минерализации (до 7 г/л), смещением равновесия $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в пользу, соответственно, гидрокарбоната и кальция; повышением роли растворенной H_4SiO_4 . По всей вероятности, к этому интервалу приурочен комплексный геохимический барьер. Обращают на себя внимание высокие значения концентраций NH_4^+ в зоне сернокислотного выщелачивания и особенно в верхнем интервале (до 540 мг/л), с чем связано образование на поверхности т/п сульфатов аммония при испарении поровых растворов.

Для флангов т/п характерно относительно ровное распределение химических компонентов, на северном (отличающемся невысокими температурами грунтов и отсутствием термопроявлений на поверхности поля) – низкая общая минерализация (600–1200 мг/л).

Следует также отметить повышение концентраций натрия и калия к основанию толщи глин и в целом средний рост суммы щелочных и щелочно-земельных элементов для поровых растворов ВхПП (см. табл. 1).

Макрокомпонентный состав поровых растворов толщи гидротермальных глин ВПП представлен в табл. 2. На Горячем участке преобладают слабокислые сульфатные и хлоридно-сульфатные натрий-кальциевые воды с минерализацией от 500–1000 до 3000 мг/л. Катионы представлены всеми основными породообразующими компонентами, постоянно присутствует аммоний (в среднем 25–40 мг/л) и ортокремниевая кислота (70–200 мг/л). Отмечается резкий рост общей минерализации к основанию разрезов и увеличение концентраций практически всех компонентов с одновременным повышением pH. В аргиллизированных андезитах основания толщи глин состав поровых растворов принципиально не меняется, но в отдельных разрезах Горячего участка они становятся нейтральными хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатными кальциевыми. Во всех разрезах основания толщи резко возрастают концентрации хлора, фтора, аммиака, щелочно-земельных и щелочных элементов; этой тенденции не подчиняется распределение двух- и трехвалентного железа, часто – магния.

Таблица 1. Химический состав поровых растворов Верхне-Паужетского термального поля, мг/л

№ пробы	Интервал, см	pH	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ А	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	NH ₄ ⁺	Al ³⁺	Σ К	H ₄ SiO ₄	М
Центральный (наиболее прогретый) участок																			
1/11-1	0–20	4.41	н.о.	н.о.	н.о.	2153.4	2153.4	н.о.	23.5	6.4	128.1	76.8	н.о.	н.о.	542.1	н.о.	776.9	448.2	3378.5
1/11-2	20–40	5.14	»	»	»	1112.7	1112.7	»	28.4	н.о.	81.2	99.5	н.о.	»	190.9	»	400.0	192.9	1705.6
1/11-3	40–60	4.3	»	»	»	1131.5	1131.5	»	9.5	»	38.0	93.0	208.8	»	121.5	»	470.8	799.3	2401.6
1/11-4	60–80	7.36	698.5	»	»	2438.4	3136.9	»	22.2	»	508.0	193.7	25.4	»	333.4	»	1082.7	1393.8	5613.4
1/11-5	80–100	7.65	1553.0	»	»	1894.9	3447.9	»	29.0	»	695.4	353.5	н.о.	»	11.6	»	1089.5	2375.8	6913.2
1/11-6	100–120	6.68	158.0	»	112.9	1209.4	1480.3	»	25.8	9.7	322.5	158.0	»	»	29.0	»	545.0	619.2	2644.5
1/11-7	120–140	6.52	53.7	»	78.4	817.1	949.2	»	17.9	6.7	134.3	136.6	»	»	29.1	»	324.6	523.5	1797.3
1/11-8	140–155	6.63	н.о.	»	38.0	626.3	664.3	»	13.0	8.7	87.0	106.6	15.2	»	28.3	»	258.8	226.2	1149.3
1/11-9	155–170	6.56	98.1	»	92.8	662.8	853.7	»	н.о.	н.о.	106.0	129.9	10.6	»	26.5	»	273.0	342.0	1468.7
1/11-10	170–190	6.71	191.6	»	н.о.	1278.9	1470.5	»	35.2	15.6	234.7	140.8	н.о.	»	70.4	»	496.7	1687.4	3664.6
1/11-11	190–210	6.92	176.2	»	»	967.5	1143.7	»	39.6	18.0	143.9	129.5	»	»	64.7	»	395.7	1420.6	2960.0
1/11-12	210–230	6.81	279.7	»	»	1176.2	1455.9	»	65.1	19.2	153.3	187.7	»	»	69.0	»	494.3	1578.5	3528.7
1/11-13	230–255	6.78	335.4	»	»	1250.9	1586.3	»	86.8	31.6	236.8	142.1	»	»	71.0	»	568.3	469.6	2624.2
1/11-14	255–275	6.48	305.7	»	»	1244.4	1550.1	»	122.3	36.0	215.8	129.5	»	10.8	46.8	»	561.2	924.3	3035.6
Южный фланг т/п																			
5/11-1	5–25	6.4	175.2	н.о.	н.о.	692.4	867.6	н.о.	30.9	н.о.	82.4	125.7	н.о.	н.о.	35.0	н.о.	274.0	2021.6	3163.2
5/11-4-1	65–75	6.4	128.6	»	»	790.5	919.1	»	25.3	»	84.3	128.6	»	»	52.7	н.о.	290.9	1205.8	2415.8
5/11-4-2	75–85	5.94	35.5	»	»	767.2	802.7	»	29.6	»	118.5	106.6	»	»	11.8	н.о.	266.5	1475.1	2544.3
5/11-7	125–145	6.61	116.3	»	»	754.5	870.8	»	35.2	»	162.3	97.4	»	»	н.о.	н.о.	294.9	1665.7	2831.4
5/11-10	185–205	6.64	67.0	»	»	556.0	623.0	»	36.2	»	108.7	65.2	»	»	н.о.	н.о.	210.1	512.5	1345.6
5/11-12	225–245	6.5	156.6	»	»	571.0	727.6	»	39.7	»	119.0	71.4	»	»	17.8	н.о.	247.9	723.6	1699.1
5/11-13	245–265	6.8	128.6	»	»	625.6	754.2	»	24.7	»	105.7	86.3	»	»	37.0	н.о.	253.7	2523.6	3531.5
5/11-14	265–285	6.59	132.3	»	»	700.8	833.1	»	7.9	7.9	118.4	96.7	»	»	49.4	н.о.	280.3	2605.8	3719.2
5/11-18	345–365	7.14	313.0	»	»	1067.2	1380.2	»	85.4	31.3	170.7	139.4	»	»	56.9	н.о.	483.7	868.0	2731.9
5/11-21	405–425	6.5	444.5	»	»	965.2	1409.7	»	97.4	57.8	182.7	149.2	»	»	н.о.	н.о.	487.1	904.2	2801.0
Северный фланг т/п																			
2/13-1	10–30	4.05	1.45	2.9	24.4	425.4	454.2	н.о.	39.4	21.8	116.9	42.1	2.9	2.9	1.45	н.о.	227.5	59.7	741.4
2/13-2	30–50	4.41	90.5	2.6	32.9	491.3	617.3	»	47.1	30.2	99.9	40.0	2.6	2.6	1.3	»	223.7	53.4	894.4
2/13-3	50–70	4.58	94.4	2.6	32.0	342.9	471.9	»	54.4	31.0	30.4	21.4	2.6	2.6	15.7	»	158.1	73.8	703.8
2/13-4	70–90	3.88	1.2	2.4	150.7	259.5	413.8	3.4	53.9	18.5	20.7	13.9	2.4	2.4	28.2	»	143.4	35.0	592.2
2/13-5	90–115	5.27	88.2	2.4	27.7	266.8	385.1	н.о.	54.0	11.6	65.1	12.5	2.4	2.4	39.0	»	187.0	25.1	597.2
2/13-7	130–150	6.13	130.0	2.1	18.1	99.0	249.2	»	27.7	2.1	7.9	2.1	2.1	2.1	22.6	»	66.6	92.4	408.2
2/13-8	150–170	3.88	0.99	2.0	70.3	322.7	396.0	2.8	66.1	4.8	10.9	4.8	41.8	2.0	55.2	»	188.4	85.5	669.9
2/13-10	190–210	4.23	1.4	2.7	1.4	786.0	791.5	н.о.	27.1	7.3	130.9	40.4	27.9	2.7	90.2	»	326.5	123.3	1241.3
2/13-11	210–230	5.66	111.8	2.3	16.7	515.9	646.7	»	20.6	7.1	90.7	23.4	2.3	2.3	91.6	»	238.0	116.3	1001.0
2/13-13	250–270	5.87	103.5	2.1	33.3	316.7	455.6	»	28.4	10.4	98.8	24.2	2.1	2.1	34.6	»	200.8	26.5	682.9
2/13-15	290–310	6.34	146.4	2.0	12.6	115.2	276.2	»	16.4	13.8	66.4	33.8	2.0	2.0	1.4	»	135.8	90.6	502.6
2/13-17	330–350	3.49	0.83	1.7	17.3	753.6	773.4	5.6	18.4	23.6	160.7	22.1	1.7	1.7	10.8	»	244.6	64.7	1082.7
2/13-19	370–390	6.28	144.6	2.4	48.1	321.6	516.7	н.о.	46.0	35.8	129.4	14.0	2.4	2.4	5.7	»	235.7	117.6	870.0
2/13-23	450–470	6.3	160.0	2.6	23.8	365.2	551.6	»	40.6	56.1	160.0	6.0	2.6	2.6	22.5	»	290.4	30.7	872.7
2/13-26	510–530	6.78	319.4	3.7	1.9	187.0	512.0	»	47.9	65.8	150.0	12.7	16.8	31.8	15.3	»	340.3	57.2	909.5

Примечание. Здесь и в табл. 2 определения выполнены в ИВиС ДВО РАН, аналитики: С.В. Сергеева, В.В. Дунин-Барковская, А.А. Кузьмина, Н.А. Соловьева; М – минерализация, н.о. – не определено, А – анионы, К – катионы.

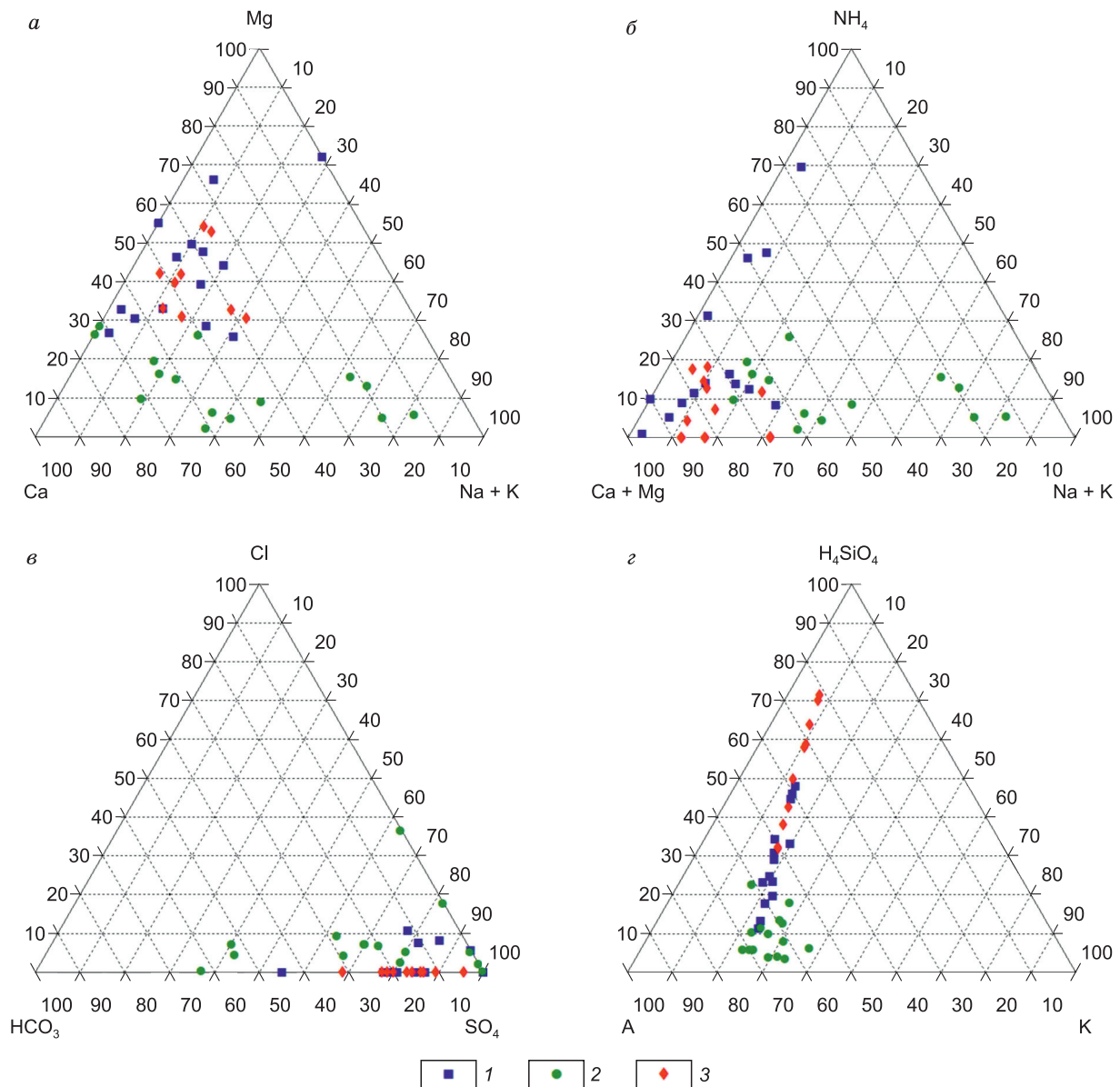


Рис. 8. Соотношения основных компонентов состава поровых растворов ВхПП, а: Ca–Mg–(Na + K); б: (Ca + Mg)–(Na + K)–NH₄; в: HCO₃–SO₄–Cl; г: сумма анионов (А)–сумма катионов (К)–H₄SiO₄. Номера горных выработок: 1 – 1/11, 2 – 2/13, 3 – 5/11.

Периферический участок характеризуется меньшими температурами грунтов. Поровые растворы кислые (pH = 3.7–3.9), хлоридно-сульфатные широкого катионного состава, более минерализованные. Концентрации значительной части компонентов увеличиваются постепенно сверху вниз по разрезу, резко возрастая к основанию толщи. На этом фоне обращают на себя внимание высокие значения К и Са (в сумме 1.3 г/л) при преобладании калия над кальцием. На данном интервале вскрыты «синие глины», формирующиеся вследствие разгрузки восходящих термальных вод и (или) конденсата парогазовой смеси. Таким образом, очевидно, что на солевой состав поровых растворов основания толщи глин как Горяче-

го, так и Периферического участка оказывают влияние высокотемпературные минерализованные воды свободной циркуляции.

Рудный участок охарактеризован наиболее полно. Здесь преобладают гидрокарбонатно-сульфатные (в основании толщи глин сульфатно-гидрокарбонатные) натрий-магний-кальций-аммониевые поровые растворы (рис. 9). Выдерживается основная, отмеченная для всего термального поля, тенденция в распределении химических компонентов: рост концентраций к основанию толщи глин в каждом из геологических разрезов (рис. 10). При этом чаще всего минерализация поровых растворов резко возрастает под горизонтом пластичных глин и остается таковой

Таблица 2. Химический состав поровых растворов Восточно-Паужетского термального поля, мг/л

№ пробы	Интервал, см	pH	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ А	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	NH ₄ ⁺	Al ³⁺	Σ К	H ₄ SiO ₄	М
Горячий участок																			
2/15-3	40–60	5.21	1.0	3.5	88.6	593.3	690.9	4.1	28.8	12.4	82.4	12.4	2.0	2.0	18.5	39.1	201.7	83.6	982.0
2/15-5	75–100	4.08	1.1	4.4	64.4	641.7	716.3	н.о.	41.4	16.1	110.4	82.8	2.3	2.3	20.7	н.о.	276.0	80.0	1078.7
2/15-7	120–140	4.0	1.3	4.9	18.1	1016.5	1046.1	»	31.0	15.5	61.9	49.0	2.6	2.6	33.5	105.8	301.9	117.6	1472.8
2/15-9	160–180	5.04	1.1	4.2	95.9	515.1	620.8	»	49.1	17.8	71.6	22.3	2.2	2.2	60.2	н.о.	225.4	214.7	1074.3
2/15-11	205–230	5.8	3.3	12.4	182.0	936.0	1146.8	»	130.0	97.5	104.0	3.3	6.5	6.5	175.5	»	523.3	288.6	2036.7
5/15-5	80–100	3.95	1.3	4.9	36.0	493.4	540.8	3.1	28.3	18.0	102.8	1.3	2.6	2.6	23.1	7.7	172.2	70.7	790.9
5/15-7	120–140	5.21	1.4	5.2	1.4	315.1	328.6	н.о.	13.7	19.2	87.7	1.4	2.7	2.7	24.7	н.о.	145.5	1.4	489.8
5/15-9	160–180	6.31	1.1	4.3	1.1	282.5	293.6	»	27.1	15.8	72.3	1.1	2.3	2.3	6.8	»	127.7	1.1	428.7
5/15-11	200–220	6.25	4.4	16.6	244.2	1342.9	1625.7	»	122.1	95.9	418.6	4.4	8.7	8.7	78.5	»	736.9	4.4	2391.4
5/15-13	240–260	7.13	1461.2	9.9	72.8	447.2	2079.6	»	83.2	98.8	499.2	2.6	5.2	5.2	78.0	»	772.2	2.6	2869.0
1/17-3	40–60	4.1	н.о.	4.18	125.4	358.6	488.18	»	24.2	8.8	26.4	8.8	15.4	28.6	13.2	39.6	165.0	129.8	783.0
1/17-5	80–100	4.07	»	20.0	107.5	347.5	475.0	»	42.5	10.0	45.0	10.0	7.5	12.5	32.5	27.5	187.5	92.5	755.0
1/17-7	120–140	4.11	»	4.56	84.0	506.4	595.0	»	43.2	7.2	33.6	12.0	16.8	н.о.	4.8	45.6	163.2	98.4	856.6
1/17-10	180–200	4.8	»	4.75	52.5	505.0	562.25	»	30.0	5.0	35.0	35.0	7.5	10.0	45.0	2.5	170.0	72.5	804.8
1/17-12	220–240	6.63	»	14.1	421.8	1028.6	1464.5	»	155.5	44.4	111.0	81.4	н.о.	н.о.	281.2	н.о.	673.4	325.6	2463.5
Периферический участок																			
2/17-3	40–60	3.78	н.о.	16.8	90.3	403.2	510.3	4.2	16.8	6.3	46.2	12.6	21.0	4.2	6.3	12.6	130.2	153.3	793.8
2/17-7	120–140	3.74	»	5.13	94.5	934.2	1033.8	5.4	35.1	5.4	64.8	18.9	10.8	8.1	8.1	72.9	229.5	364.5	1627.8
2/17-9	160–180	3.63	»	5.13	75.6	907.2	987.9	5.4	48.6	8.1	29.7	10.8	13.5	н.о.	8.1	64.8	189.0	270.0	1446.9
2/17-11	200–220	3.67	»	4.75	160.0	1680.0	1844.8	5.0	115.0	12.5	42.5	12.5	10.0	7.5	7.5	175.0	387.5	275.0	2507.3
2/17-14	260–280	3.61	»	6.46	47.6	2121.6	2175.7	8.84	71.4	74.8	30.6	78.2	17.0	23.8	10.2	156.4	471.2	561.0	3207.9
2/17-16	300–320	3.97	»	19.2	137.6	3718.4	3875.2	3.2	89.6	736.0	563.2	160.0	57.6	9.6	41.6	28.8	1779.6	441.6	6096.4
Рудный участок																			
3/17-2	35–55	5.97	21.0	6.65	98.0	234.5	360.2	н.о.	98.0	17.5	52.5	10.5	н.о.	н.о.	21.0	н.о.	199.5	115.5	675.2
3/17-4	75–95	6.03	н.о.	4.75	107.5	95.0	207.3	»	57.5	1.0	32.5	5.0	»	»	7.5	»	103.5	72.5	383.3
3/17-6	115–135	5.98	»	н.о.	107.5	95.0	202.5	»	67.5	10.0	30.0	5.0	»	»	7.5	»	120.0	85.0	407.5
3/17-10	195–215	5.46	»	»	67.2	300.0	367.2	»	33.6	9.6	79.2	21.6	»	»	7.2	»	151.2	62.4	580.8
3/17-12	235–255	5.52	»	»	70.0	360.0	430.0	»	47.5	12.5	90.0	25.0	»	»	7.5	»	182.5	122.5	735.0
3/17-15	295–315	5.63	»	»	87.5	265.0	352.5	»	57.5	10.0	50.0	15.0	»	»	32.5	»	165.0	50.0	567.5
3/17-17	335–355	6.28	»	»	107.5	432.5	540.0	»	47.5	15.0	62.5	42.5	»	»	77.5	»	245.0	112.5	897.5
3/17-19	375–395	6.17	»	»	150.5	1569.5	1720.0	»	116.1	34.4	227.9	163.4	»	»	176.3	»	718.1	322.5	2760.6
3/17-22	435–455	7.58	1553.3	»	137.2	847.7	2538.2	»	68.6	63.7	509.6	44.1	»	»	318.5	»	1005	274.4	3817.6
3/17-25	495–515	6.83	924.6	»	241.5	993.6	2159.7	»	169.1	82.8	220.8	262.2	»	»	110.4	»	845.3	365.7	3370.7
3/17-30	595–615	6.23	374.0	»	92.4	1056.0	1522.4	»	110.0	105.6	299.2	70.4	»	»	118.8	202.4	906.4	264.0	2692.8
3/17-33	655–675	6.14	н.о.	»	175.0	1585.0	1760.0	»	195.0	100.0	290.0	80.0	»	»	155.0	н.о.	820.0	320.0	2900.0
1/13-1	0–30	5.09	88.3	2.4	28.0	79.0	205.0	»	27.7	8.0	19.1	2.9	2.4	2.4	2.7	»	270.2	27.0	509.0
1/13-2	30–50	4.12	1.15	2.3	36.5	130.5	175.1	»	24.0	6.7	21.0	3.2	2.3	2.3	1.15	»	60.7	43.7	286.0
1/13-3	50–70	3.22	1.2	2.5	1.2	1805.4	1822.1	15.5	19.4	9.6	43.4	11.5	3.7	10.3	7.6	»	121.0	334.6	2284.6
1/13-4	70–90	3.44	1.1	2.2	15.8	1802.2	1832.4	8.5	17.2	10.7	12.0	9.4	14.0	24.7	1.1	»	97.6	421.3	2357.5
1/13-5	90–110	3.69	1.3	2.6	37.4	1865.8	1914.2	5.5	16.8	7.4	13.9	6.1	28.2	7.9	5.8	»	91.6	429.2	2442.4
1/13-6	110–135	3.62	1.3	2.5	99.2	1969.0	2080.1	6.3	35.6	14.4	17.2	5.8	2.5	2.5	2.3	»	86.6	387.0	2560.8
1/13-7	135–160	3.22	1.4	2.8	1.4	2088.0	2099.2	9.5	25.5	12.9	12.9	5.6	28.6	21.9	14.3	»	131.2	436.4	2674.6
1/13-8	160–180	3.52	1.3	2.6	18.6	1640.1	1667.8	8.4	24.1	13.1	16.0	5.5	40.8	2.6	14.6	»	125.1	375.1	2175.3
1/13-9	180–200	3.77	1.3	2.7	19.2	1766.8	1795.4	4.9	23.0	8.9	11.6	5.4	68.8	14.8	16.2	»	153.6	397.6	2354.2
1/13-10	200–220	3.62	1.4	2.8	39.8	1936.7	1986.3	7.3	22.7	9.2	13.2	5.0	61.9	2.8	15.1	»	137.2	338.8	2470.1
1/13-11	220–240	3.45	1.2	2.4	156.1	1685.5	1850.0	9.0	18.0	8.5	15.1	7.6	72.4	4.4	7.8	»	142.8	275.4	2275.0
1/13-12	240–260	3.72	1.2	2.4	1.2	1641.6	1651.2	4.9	16.1	16.4	27.3	16.6	41.2	5.9	12.0	»	140.4	255.1	2043.9
1/14-10	200–220	3.84	н.о.	5.0	37.6	810	852.6	н.о.	28.9	11.1	28.6	10.1	2.6	2.6	5.3	»	89.2	255.8	1205.0
1/14-11	220–245	3.85	»	4.5	33.7	731	769.2	»	18.5	8.5	19.5	10.7	2.4	2.4	2.4	»	64.4	265.7	1105.9

Окончание табл. 2

№ пробы	Интервал, см	pH	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ A	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	NH ₄ ⁺	Al ³⁺	Σ K	H ₄ SiO ₄	M
1/14-12	245–265	3.86	н.о.	4.9	1.3	817.3	823.5	н.о.	28.3	17.4	36.8	22.7	2.6	7.7	2.6	н.о.	118.1	280	1228.8
1/14-13	265–285	4.56	1.4	5.5	1.4	997	1005.3	»	32.4	69.2	128.6	60.6	2.9	2.9	2.9	»	299.5	248.0	1560.9
1/14-14	285–300	4.55	1.7	6.3	47.2	292.7	347.9	»	50.0	95.0	295.3	96.4	3.3	3.3	16.6	»	559.9	257.8	1174.9
1/14-15	300–325	7.25	690.8	8.3	2.2	95.8	797.1	»	56.6	105.8	325.3	124.6	4.4	4.4	555.3	»	1176	427.7	2413.0
1/14-16	325–345	5.7	2.5	9.5	70.7	473.0	555.7	»	64.7	108.0	389.8	193.6	5.0	5.0	5.0	»	771.1	1042.4	2383.1
1/14-17	345–370	7.09	588.9	10.2	76.2	311.1	986.4	»	103.5	134.6	390.0	200.6	5.4	5.4	21.5	»	861.0	1110.7	2973.1
4/15-7	155–180	6.18	18.8	6.0	134.6	194.1	359.9	»	87.6	34.4	50.1	1.6	3.1	3.1	9.4	»	189.3	328.7	886.7
4/15-10	230–260	6.41	36.6	5.8	173.9	323.3	545.8	»	137.3	48.8	73.2	1.5	3.0	3.0	39.7	»	306.5	402.6	1273.2
4/15-14	480–500	6.57	184.0	4.8	108.4	146.2	448.5	»	35.3	22.7	40.3	1.3	2.5	2.5	95.8	»	200.4	189.0	845.0
4/15-15	500–530	7.13	569.4	6.3	46.6	223.1	857.1	»	56.6	30.0	106.6	1.7	3.3	3.3	149.9	»	351.4	135.2	1353.0
4/15-18	550–565	7.66	2094.0	9.1	100.2	457.9	2674.5	»	85.9	33.4	343.4	71.6	4.8	4.8	429.3	»	973.2	152.2	3813.3
2/16-10	195–215	4.62	80.5	н.о.	15.6	209.0	305.1	»	19.4	18.5	36.7	20.7	6.6	6.6	12.1	»	120.6	63.8	489.5
2/16-13	255–275	5.43	76.9	»	14.9	193.2	285.0	»	18.3	12.0	24.8	18.3	6.3	6.3	36.8	»	122.8	88.0	495.8
2/16-16	315–335	6.9	341.6	»	19.9	112.0	473.5	»	19.9	7.3	8.7	10.6	8.4	8.4	84.0	»	147.3	261.2	882.0
2/16-19	375–395	7.6	1244.7	»	24.1	380.8	1649.6	»	27.2	24.8	103.7	65.3	10.2	10.2	255.0	»	496.4	424.7	2570.7
2/16-23	455–475	6.74	849.1	»	34.1	672.0	1555.2	»	69.6	54.7	29.8	10.1	14.4	14.4	300.0	»	493.0	139.2	2187.4
2/16-25	495–515	6.83	478.2	»	34.8	818.3	1331.3	»	84.8	78.9	63.2	15.2	14.7	14.7	306.3	»	577.8	301.8	2210.9
2/16-29	575–595	6.55	344.0	»	33.4	883.6	1261.0	»	87.4	107.6	138.2	19.3	14.1	14.1	211.5	»	592.2	402.3	2255.5

ниже, а аргиллизированные андезиты выделяются нейтральной или слабощелочной реакцией, высокими значениями гидрокарбоната, кальция и аммония. Но одновременно для Рудного участка характерно неравномерное распределение компонентов, а также показателя кислотности-щелочности по глубине и от разреза к разрезу. Обе тенденции свидетельствуют в пользу поступления в основание толщи глин этого участка металлоносных щелочных гидротерм и смешения их с кислыми водами, что приводит к формированию комплексных геохимических барьеров в проницаемых зонах.

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ–ЩЕЛОЧНОСТИ СРЕДЫ

Как было показано выше, формирование макрокомпонентного состава поровых растворов гидротермальных глин во многом происходит за счет инфильтрации термальных и других вод сквозь толщу глин. При этом происходят процессы, триггером которых служит контакт с кислородом воздуха, окисляющим соединения серы и двухвалентного железа. Как следствие, идет понижение pH, растворы из щелочных становятся кислыми. В связи с уменьшением pH в поровых растворах падает содержание гидрокарбоната, кремнекислоты, увеличивается концентрация трехвалентного железа и алюминия. Все эти процессы приводят к формированию специфических минеральных ассоциаций.

Усредненные формулы Курлова для состава поровых растворов (табл. 3) приведены для их классификации и иллюстрации смены геохимической обстановки, связанной с контактом напорных глубинных щелочных вод и вод метеорного происхождения. Поровые растворы ВхПП гидрокарбонатно-сульфатные в верхней части, с глубины примерно 3.5 м возрастает доля гидрокарбоната и он начинает доминировать в основании разрезов. На ВПП в верхней части разрезов толщи глин поровые растворы хлоридно-сульфатные, гидрокарбонатно-сульфатными они становятся на глубине около 3.0–3.5 м; в нижележащих горизонтах сульфат и гидрокарбонат находятся в сопоставимых количествах, в сумме давая более 90 % анионного состава. Анионный состав и его изменение по глубине отражают смену pH и окислительно-восстановительной обстановки, связанной с контактом глубинных щелочных и метеорных вод, насыщенных кислородом воздуха.

Изменение анионного состава связано с изменением состава катионной части, что в обобщенном виде также показано в табл. 3 и на рис. 11. В нижней части толщи глин разгружаются гидрокарбонатные аммонийные или гидрокарбонатные кальций-магниевого воды. Особенностью приповерхностной части глин является богатство катионного состава поровых растворов, которое проявляется в сопоставимых долях кальция, магния, натрия и калия, аммония, алюминия и железа. Это богатство обусловлено действием серной кислоты, которая образуется в данном горизонте, на вмещающие аргиллизированные породы. Окисление серосодержащих компонентов парогидротерм дает серную кислоту, контакт которой с вмещающими породами приводит к выщелачиванию

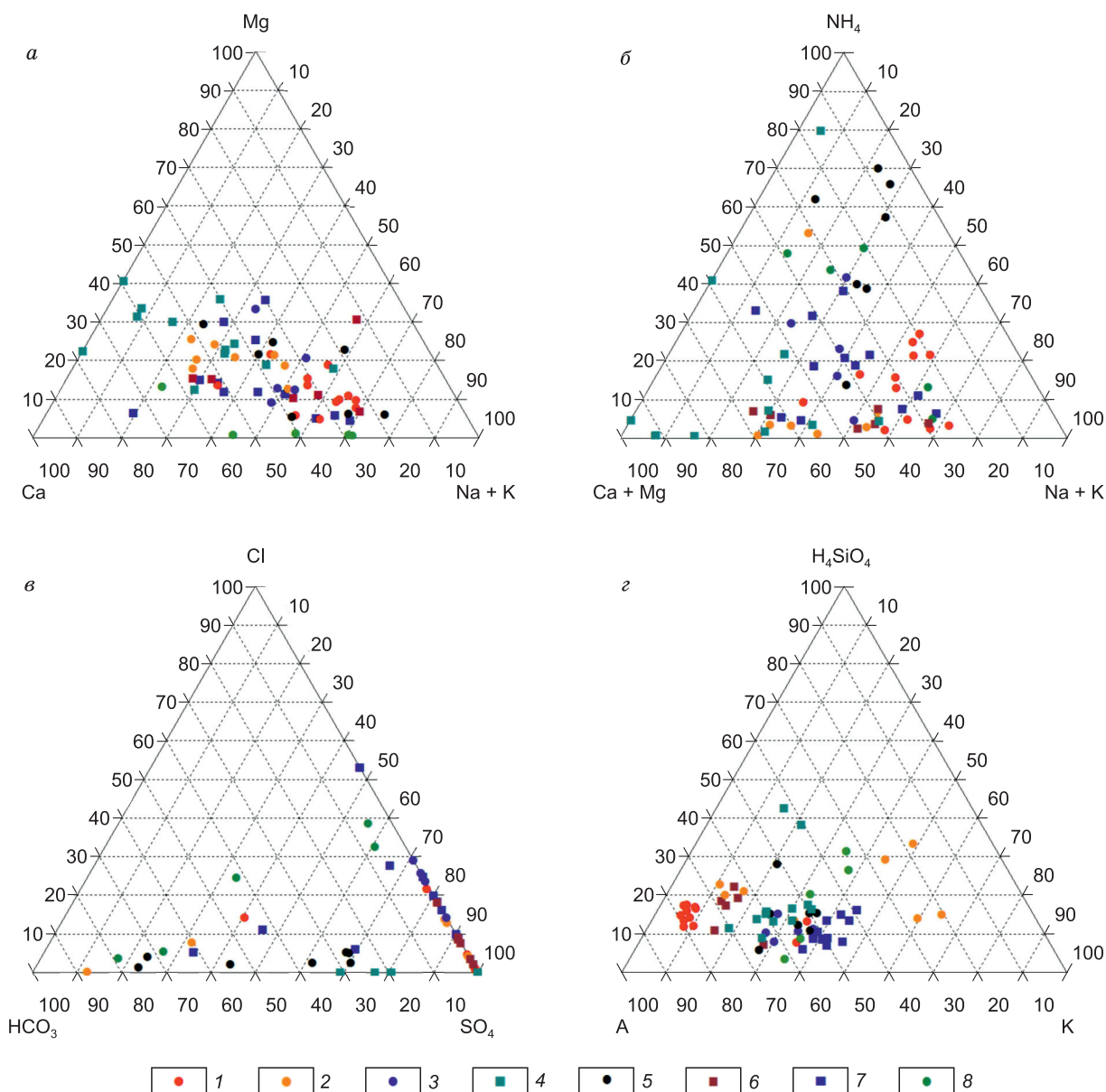


Рис. 9. Соотношения основных компонентов состава поровых растворов Рудного участка ВПП, а: Ca–Mg–(Na + K); б: (Ca + Mg)–(Na + K)–NH₄; в: HCO₃–SO₄–Cl; г: сумма анионов (А) – сумма катионов (К)–H₄SiO₄. Номера горных выработок: 1 – 1/13, 2 – 1/14, 3 – 1/17, 4 – 1/20, 5 – 2/16, 6 – 2/17, 7 – 3/17, 8 – 4/15.

ряда металлов, в том числе алюминия и железа, которые и контролируют pH поровых растворов в приповерхностном горизонте благодаря участию солей Al и Fe (III) в гидролитических равновесиях.

Наиболее близкие по обобщенному составу воды формируются в условиях кислотного дренажа угольных шахт, где также по мере окисления элементов возрастает доля алюминия и железа в растворах, а гидролитические процессы отвечают за понижение pH [Фетисова, 2021]. Богатство катионного состава поровых вод в верхних горизонтах толщи гидротермальных глин приводит к большому минеральному разнообразию на поверхности термальных полей.

Рассмотрим более подробно влияние pH на изменение состава поровых растворов (рис. 12). Наиболее четкая зависимость от этого параметра наблюдается для гидрокарбонат-иона, она обусловлена снижением растворимости уголекислоты при понижении pH. В растворе гидрокарбонат принимает участие в равновесии $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, которое отвечает за щелочную среду и, в частности, является причиной образования цеолитовой минерализации в основании толщи гидротермальных глин. При понижении pH вследствие окисления серосодержащих соединений равновесие сдвигается вправо и уголекислый газ уходит из раствора.

Таблица 3. Составы поровых растворов, выраженные через формулу Курлова

Интервал, см	ВхПП	ВПП
0–50	$\frac{\text{SO}_4 95 \text{ HCO}_3 3 \text{ Cl } 1}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 50 \text{ NH}_4 37 (\text{Na} + \text{K}) 7}$	$\frac{\text{SO}_4 71 \text{ Cl } 25 \text{ HCO}_3 3}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 37 (\text{Na} + \text{K}) 25 \text{ Al } 23}$
50–100	$\frac{\text{SO}_4 74 \text{ HCO}_3 23 \text{ Cl } 3}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 79 \text{ NH}_4 14 (\text{Na} + \text{K}) 6}$	$\frac{\text{SO}_4 93 \text{ Cl } 7}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 52 (\text{Na} + \text{K}) 21 \text{ NH}_4 10 \text{ Fe } 10}$
100–150	$\frac{\text{SO}_4 82 \text{ HCO}_3 9 \text{ Cl } 8}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 82 (\text{Na} + \text{K}) 9 \text{ NH}_4 8}$	$\frac{\text{SO}_4 93 \text{ Cl } 7}{\text{Al } 35 (\text{Ca} + \text{Mg}) 33 (\text{Na} + \text{K}) 18}$
150–200	$\frac{\text{SO}_4 88 \text{ HCO}_3 8 \text{ Cl } 4}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 72 \text{ NH}_4 16 (\text{Na} + \text{K}) 9}$	$\frac{\text{SO}_4 91 \text{ Cl } 8}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 35 (\text{Na} + \text{K}) 26 \text{ NH}_4 15 \text{ Al } 13 \text{ Fe } 11}$
200–250	$\frac{\text{SO}_4 83 \text{ HCO}_3 16 \text{ Cl } 1}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 73 \text{ NH}_4 15 (\text{Na} + \text{K}) 12}$	$\frac{\text{SO}_4 79 \text{ Cl } 13 \text{ HCO}_3 7}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 44 (\text{Na} + \text{K}) 24 \text{ NH}_4 18 \text{ Al } 9 \text{ Fe } 5}$
250–300	$\frac{\text{SO}_4 81 \text{ HCO}_3 17 \text{ Cl } 2}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 75 (\text{Na} + \text{K}) 13 \text{ NH}_4 11}$	$\frac{\text{SO}_4 95 \text{ Cl } 3 \text{ HCO}_3 1}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 55 \text{ Al } 19 (\text{Na} + \text{K}) 17 \text{ NH}_4 4 \text{ Fe } 4}$
300–350	$\frac{\text{SO}_4 97 \text{ Cl } 3}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 82 (\text{Na} + \text{K}) 12 \text{ NH}_4 5}$	$\frac{\text{SO}_4 79 \text{ HCO}_3 13 \text{ Cl } 9}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 56 \text{ NH}_4 21 (\text{Na} + \text{K}) 19}$
350–400	$\frac{\text{SO}_4 77 \text{ HCO}_3 20 \text{ Cl } 3}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 71 (\text{Na} + \text{K}) 19 \text{ NH}_4 9}$	$\frac{\text{SO}_4 56 \text{ HCO}_3 36 \text{ Cl } 8}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 63 \text{ NH}_4 22 (\text{Na} + \text{K}) 14}$
400–450	$\frac{\text{SO}_4 73 \text{ HCO}_3 27}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 79 (\text{Na} + \text{K}) 21}$	$\frac{\text{HCO}_3 54 \text{ SO}_4 38 \text{ Cl } 8}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 57 \text{ NH}_4 34 (\text{Na} + \text{K}) 9}$
450–500	$\frac{\text{SO}_4 70 \text{ HCO}_3 24 \text{ Cl } 6}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 64 (\text{Na} + \text{K}) 24 \text{ NH}_4 9}$	$\frac{\text{SO}_4 45 \text{ HCO}_3 45 \text{ Cl } 10}{\text{NH}_4 64 (\text{Na} + \text{K}) 19 (\text{Ca} + \text{Mg}) 13}$
500–550	$\frac{\text{HCO}_3 57 \text{ SO}_4 42 \text{ Cl } 1}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 55 (\text{Na} + \text{K}) 24 \text{ Fe } 15 \text{ NH}_4 5}$	$\frac{\text{SO}_4 51 \text{ HCO}_3 39 \text{ Cl } 11}{(\text{Ca} + \text{Mg}) 45 \text{ NH}_4 33 (\text{Na} + \text{K}) 20}$
550–600	–	$\frac{\text{HCO}_3 56 \text{ SO}_4 39 \text{ Cl } 5}{\text{NH}_4 44 (\text{Ca} + \text{Mg}) 40 (\text{Na} + \text{K}) 14}$

Примечание. Прочерк – нет данных.

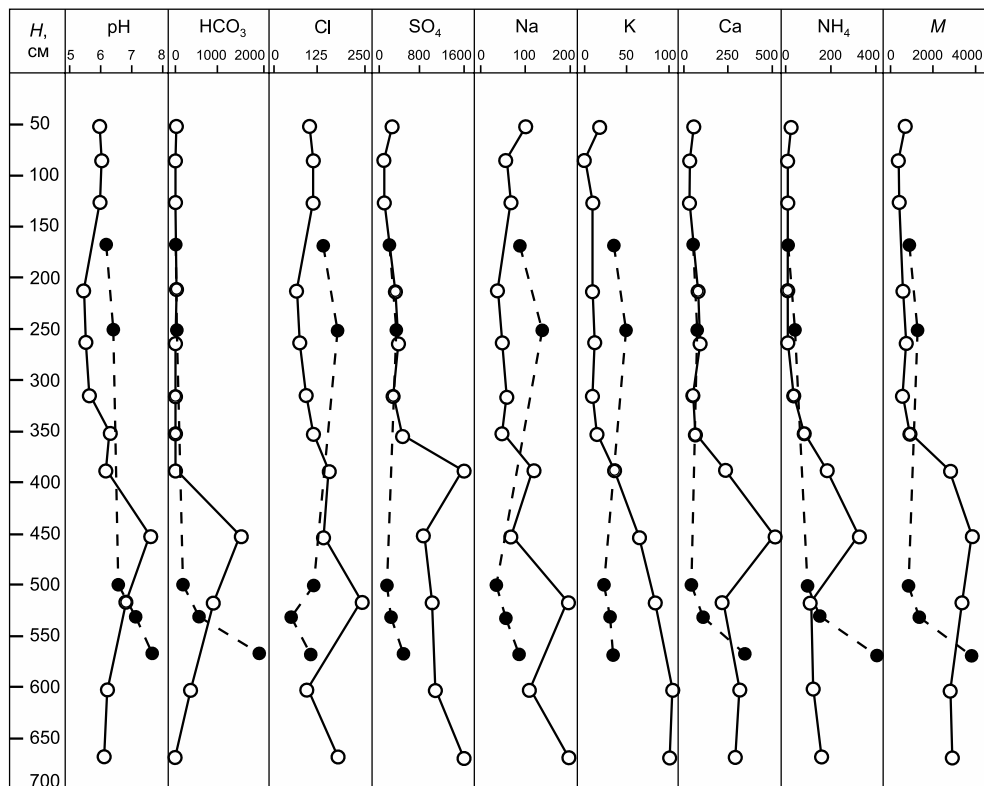


Рис. 10. Распределение pH, основных компонентов состава и общей минерализации (M, мг/л) поровых растворов гидро-термальных глин ВПП в зависимости от глубины на примере двух разрезов (см. табл. 2). Пробы: 1/17 – незалитые кружки, 4/15 – залитые кружки.

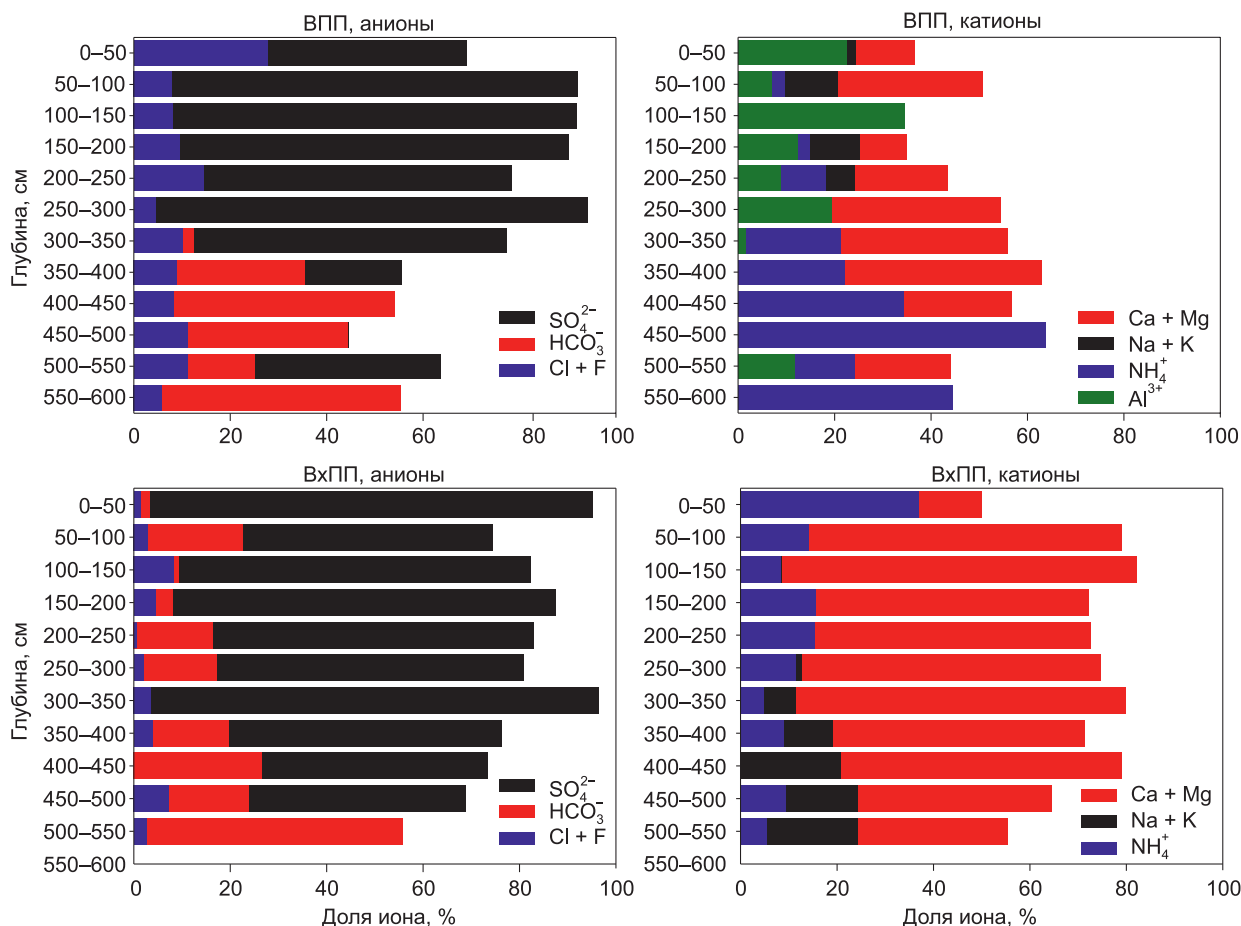


Рис. 11. Принципиальное изменение ионного состава поровых растворов в вертикальном разрезе толщи гидротермальных глин Паужетских т/п.

Содержание ортокремниевой кислоты возрастает в щелочных средах за счет ее участия в равновесиях $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$, $\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$, причем последнее равновесие смещается вправо в щелочных средах, чем и обусловлено повышение растворимости кварца (опала). При понижении pH кремнекислота из растворов будет выделяться, поэтому в зоне сернокислотного выщелачивания наблюдаются прослой и линзы опала и кварца, даже в изотермических условиях.

Суммарное содержание двух- и трехвалентного железа возрастает в кислой среде, что в целом обусловлено повышением растворимости гидроксидов железа с уменьшением pH, выщелачиванием железа из пород. Действительно, горизонт сернокислотного выщелачивания, в котором происходит окисление железа (II) до железа (III), окрашен в охристые тона, характерные для соединений Fe^{3+} . Растворимые соли трехвалентного железа контролируют pH поровых растворов. Особенно роль Fe^{3+} возрастает в горизонте сернокислотного выщелачивания [Сергеева и др., 2022], где концентрации сульфатов железа достигают десятков мг/л, а при испарении поровых раство-

ров на поверхности т/п кристаллизуются растворимые сульфаты на основе железа. При инфильтрации термальных вод сквозь толщу гидротермальных глин переход двухвалентного в трехвалентное железо сопровождается образованием малорастворимых соединений типа гетита и ярозита, но существенная доля Fe^{3+} остается в растворе и доходит до дневной поверхности.

Содержания кальция и магния уменьшаются по мере снижения pH. В щелочных средах доминируют растворимые гидрокарбонаты кальция и магния. По мере снижения pH эти металлы переходят в менее растворимые формы типа кальцита, гипса и бассанита; также они иммобилизуются монтмориллонитом (слоистым силикатом с высокой сорбционной емкостью), который образуется в растворах с близкнейтральным pH. Возможно осаждение гидратированных силикатов кальция и магния, например, окенита.

Весьма интересно поведение аммония. В щелочных средах его концентрация высока, но снижается в кислых растворах, хотя растворимость аммиака в кислых растворах высокая и аммоний не должен «покидать» поровые растворы. Возможная причина

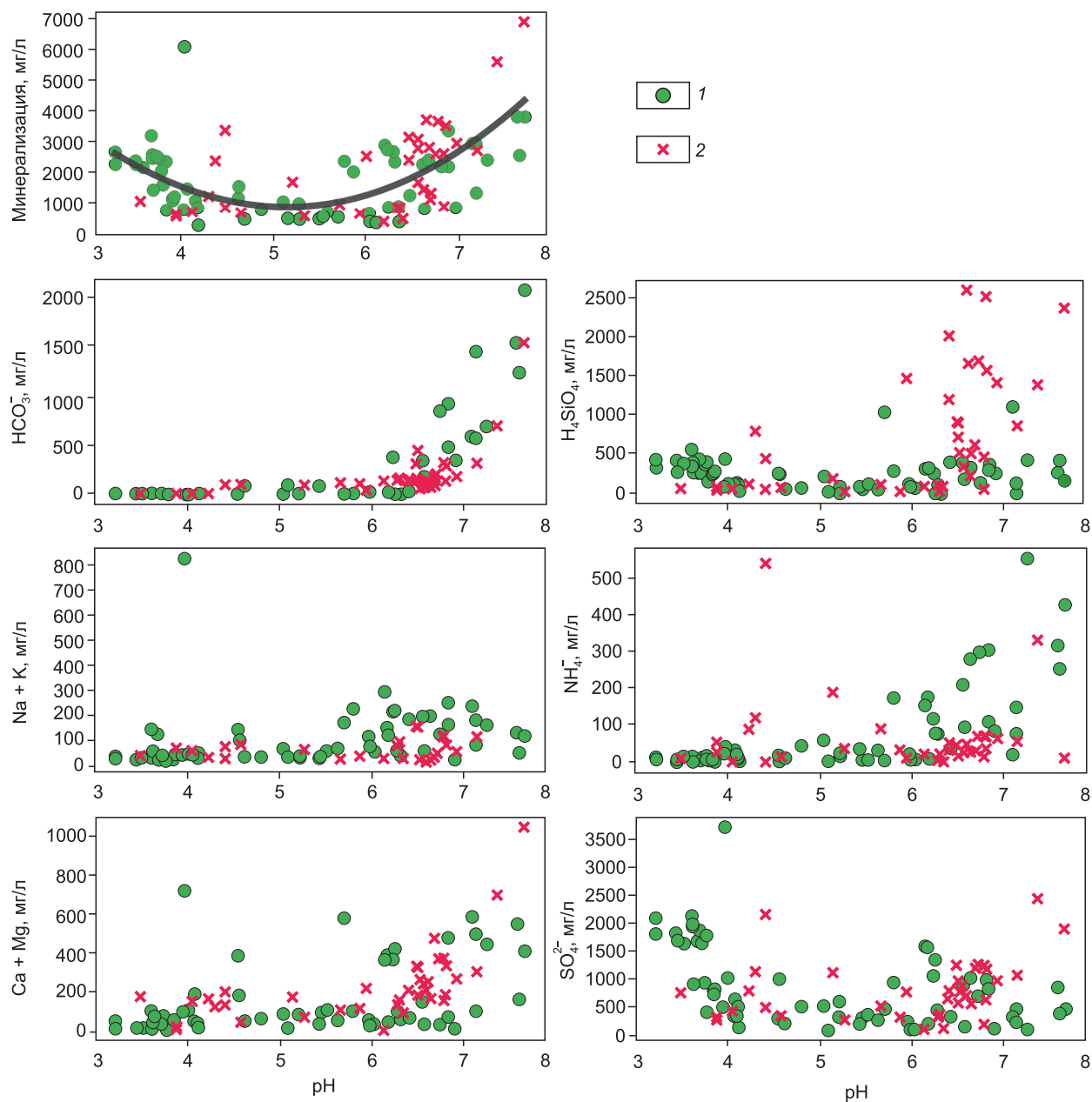


Рис. 12. Зависимость содержания отдельных ионов от pH порового раствора. Термальные поля: 1 – Восточно-Паужетское, 2 – Верхне-Паужетские.

уменьшения содержания аммония в кислых растворах – в окислении NH_4^+ по схеме: $4\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$. Процессы окисления интенсивно идут в горизонте сернокислотного выщелачивания и сопровождаются понижением pH. В кислой среде стандартный электродный потенциал процесса $[\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}]$ составляет 1.228 В, а процесса $[\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_4^+]$ – 0.275 В. Поэтому окисление аммония по реакции $[4\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+]$ потенциально может идти именно в горизонте сернокислотного выщелачивания, параллельно с окислением серосодержащих соединений и сопутствующего понижению pH. Таким образом, в толщах гидротер-

мальных глин меняется не только pH поровых растворов, но и окислительно-восстановительный потенциал. Восстановительная щелочная среда растворов в основании глинистых толщ, где локализован горизонт углекислотного выщелачивания, сменяется кислой средой горизонта сернокислотного выщелачивания. Геохимический барьер определяется границей двух горизонтов с диаметрально противоположными средами.

Схематично минералообразующие процессы и процессы преобразования состава поровых растворов показаны на рис. 13. Общая минерализация имеет минимум в близонейтральной области, которая от-

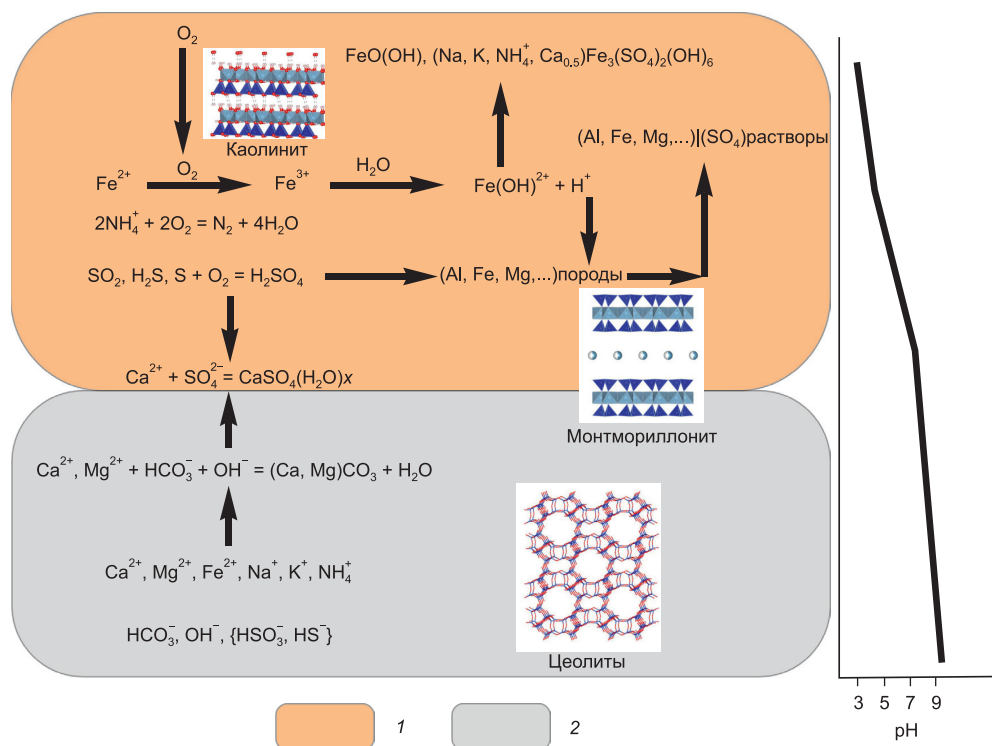


Рис. 13. Схема химических и минералообразующих процессов в толще гидротермальных глин под влиянием восходящих щелочных напорных вод и проникающих метеорных растворов, обогащенных кислородом: 1 – зона сернокислотного выщелачивания, 2 – зона углекислотного выщелачивания. Показаны характеристические вторичные силикатные минералы: цеолиты, монтмориллонит, каолинит и изменение pH.

вечает переходу от гидрокарбонатной минерализации к сульфатной. На смену выпадающим в осадок карбонатам, сульфатам кальция и опалу (кварцу), а также окисляющемуся аммонии приходят сульфаты железа и алюминия. На литологическом разрезе это геохимический барьер, который формируется на границе горизонтов углекислотного и сернокислотного выщелачивания. Содержание сульфата в целом растет по мере уменьшения pH, что соответствует окислению соединений серы в горизонте сернокислотного выщелачивания. Образующаяся серная кислота вступает в реакцию с минералами пород, что приводит к обогащению поровых растворов Fe и Al.

Таким образом, в пределах толщи гидротермальных глин происходит закономерное изменение состава поровых растворов. Восходящие инфильтрационные воды несут гидрокарбонаты натрия, аммония, калия, кальция, магния и железа и ортокремниевую кислоту. При контакте с кислородом воздуха происходит окисление серосодержащих соединений, двухвалентного железа, при этом понижается pH. Из раствора уходит гидрокарбонат, его сменяет сульфат, снижается концентрация аммония и кремниевой кислоты. Выделяются малорастворимые минералы кальция и магния. В раствор поступают железо и алюминий из пород, откуда они выщелачиваются серной кислотой. Окисляется аммоний, но часть его остается в раство-

ре, обуславливая формирование редких хрупких растворимых минералов аммония на поверхности т/п при испарении поровых вод. Самый верхний слой глин горизонта сернокислотного выщелачивания, где происходит испарение поровых растворов, обогащен сульфатами Fe, Al, Ca, Mg и других металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы макрокомпонентный состав и условия формирования поровых растворов гидротермальных глин основных т/п Паужетского геотермального месторождения: Верхне- и Восточно-Паужетского. Установлено, что состав поровых растворов полностью зависит от состава и условий циркуляции напорных термальных вод, поступающих в зону разгрузки парогидротерм из водоносных горизонтов месторождения. Образуется достаточно четкая стратификация в химическом составе поровых растворов, особенно характерная для горячих участков т/п (см. табл. 1, 2). В верхних частях разрезов толщи глин доминируют сульфатные воды с широким катионным составом, что происходит вследствие окисления соединений серы, образования серной кислоты и активного выщелачивания петрогенных элементов из матрицы аргиллизированных пород. Этот горизонт гидротермальных глин относится к зоне сернокислотного выщелачивания.

Ниже образуется зона углекислотного выщелачивания, поровые растворы которой гидрокарбонатно-сульфатные магний-кальциевые с участием хлора, фтора и более высоким содержанием аммония; воды от слабокислых до нейтральных и щелочных – в основании разрезов. Между этими зонами образуется буферная область с резким повышением pH (до 7.4–7.7), к которой приурочен геохимический барьер. Эта область пространственно тяготеет к гидротермальным глинам, характеризующимся особыми физико-механическими свойствами (пластичной консистенции). Здесь происходит смена каолинита на монтмориллонит, в поровых растворах доминирует гидрокарбонат, из катионов – кальций, резко возрастает уровень концентраций натрия, калия и аммония.

Основание разрезов толщи гидротермальных глин выделяется щелочной реакцией поровых растворов, повышением роли гидрокарбоната, высокими содержаниями щелочных и щелочно-земельных элементов, аммония. Обстановка меняется с окислительной на восстановительную, что свидетельствует о прямом воздействии на основание толщи глин напорных щелочных металлоносных термальных вод, поступающих из нижнего водоносного горизонта Паужетского месторождения. Сказанное в полной мере относится к Восточно-Паужетскому т/п. Верхне-Паужетское формируется в других геологических и гидрогеохимических условиях: здесь происходит растекание термальных вод, поступающих к дневной поверхности из верхнего водоносного горизонта месторождения, более низкотемпературных и менее соленых, с другим соотношением анионов и катионов. Для Верхне-Паужетского т/п отмеченные выше тенденции изменения основных параметров поровых растворов характерны для наиболее прогретого участка.

Таким образом, формирование состава и происхождение поровых растворов гидротермальных глин Паужетского геотермального месторождения определяются конкретной геологической обстановкой и гидрогеохимическим режимом участков разгрузки восходящих термальных вод.

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы глубоко признательны коллегам по экспедиционным работам за постоянную практическую помощь при изучении т/п Паужетского геотермального месторождения. Мы благодарны сотрудникам Аналитического центра ИВиС ДВО РАН за большой объем аналитических исследований, а также специалистам в области геологии и гидрогеохимии геотермальных систем за обсуждение основных положений работы.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИВиС ДВО РАН № FWME-2024-0005 «Исследование структуры и динамики геотермальных систем, выделение источников тепла и металлоносных флюидов, физико-

химическое моделирование минералообразования в зонах разгрузки парогидротерм».

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов В.Ю. (2014).** Криогенная метаморфизация химического состава подземных вод // Разведка и охрана недр, № 5, с. 16–20.
- Абрамов В.Ю. (2015).** Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях: автореф. дис.... д. г.-м. н. М., Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе, 50 с.
- Аверьев В.В. (1966).** Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. М., Наука, с. 118–128.
- Апрелков С.Е. (1971).** Тектоника и история вулканизма Южной Камчатки // Геотектоника, № 2, с. 47–61.
- Апрелков С.Е., Ольшанская О.Н. (1989).** Тектоническое районирование Центральной и Южной Камчатки по геологическим и геофизическим данным // Тихоокеанская геология, № 1, с. 53–66.
- Апрелков С.Е., Ежов Б.В., Оточкин В.В., Соколов В.А. (1979).** Вулканотектоника Южной Камчатки // Бюллетень Вулканологических станций, № 57, с. 72–78.
- Апрелков С.Е., Попруженко С.В., Богдан П.С., Касьянюк Е.Е. (2001).** Структуры фундамента и локализация вулканизма Южной Камчатки // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. Петропавловск-Камчатский, ИВГиГ ДВО РАН, с. 35–44.
- Белоусов В.И. (1978).** Геология геотермальных полей в областях современного вулканизма. М., Наука, 1978, 180 с.
- Белоусов В.И., Сугробов В.М., Сугрובה Н.Г. (1976).** Геологическое строение и гидрогеологические особенности Паужетской гидротермальной системы // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, ДВНЦ АН СССР, с. 23–57.
- Богомолов Г.В., Матвеева Л.И., Козлов М.Ф. (1980).** Поровые растворы осадочных пород солеродных бассейнов. Минск, Наука и техника, 142 с.
- Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П. (1976).** Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, ДВНЦ АН СССР, с. 85–114.
- Вернадский В.И. (1965).** Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., Наука, 374 с.
- Геолого-геофизический атлас Курило-Камчатской островной системы. (1987).** Под ред. К.Ф. Сергеева, М.Л. Краснова. Л., ВСЕГЕИ, 36 с.
- Давыдова В.О., Биндеман И.Н., Щеклеина М.Д., Рычагов С.Н. (2022).** Паужетская кальдера (Южная Камчатка): изучение временной эволюции и происхождения объемного кислого магматизма // Петрология, т. 30, № 5, с. 480–497, DOI: [10.31857/S0869590322050028](https://doi.org/10.31857/S0869590322050028).
- Долгоживущий центр** эндогенной активности Южной Камчатки. (1980). Ред. Ю.П. Масуренков. М., Наука, 172 с.
- Ерошев-Шак В.А. (1992).** Гидротермальный субповерхностный литогенез Курило-Камчатского региона. М., Наука, 132 с.
- Закс С.Л., Бурмистрова В.Ф. (1956).** К вопросу исследования состава и свойств связанной воды в нефтяных коллекторах // Труды Института нефти. М., Изд-во АН СССР, т. VII, с. 222–235.
- Затеневская Н.П. (1963).** Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. М., Изд-во АН СССР, 142 с.
- Затеневская Н.П. (1974).** Поровые воды осадочных пород. М., Наука, 158 с.

- Зубин М.И. (1980).** Геофизические поля и глубинное строение по геофизическим данным // Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки. М., Наука, с. 10–19.
- Иванов В.В. (1961).** Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма // Труды Лаборатории вулканологии АН СССР. М., Изд-во АН СССР, вып. 19, с. 53–68.
- Казак Е.С., Сорокоумова Я.В., Ахманов Г.Г., Корзун А.В., Преснякова В.М., Казак А.В. (2018а).** Изучение состава поровых растворов косвенным методом водных вытяжек // Вестник Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, № 4, с. 65–74, DOI: [10.33623/0579-9406-2018-4-65-74](https://doi.org/10.33623/0579-9406-2018-4-65-74).
- Казак Е.С., Харитонов Н.А., Казак А.В. (2018б).** Минерализация и макрокомпонентный состав поровых растворов баженовской, ачимовской и георгиевской свит (по данным водных вытяжек) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, № 5, с. 100–110, DOI: [10.33623/0579-9406-2018-5-100-110](https://doi.org/10.33623/0579-9406-2018-5-100-110).
- Карпов Г.А. (1974).** Гидротермальные растворы верхней зоны пропилитовой фации на примере месторождений современных гидротерм на Камчатке // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск, Наука, с. 185–189.
- Киреева Т.А., Бочко Р.А. (1991).** Водно-растворимые соли баженовской свиты как критерий выделения зон коллекторов // Геология нефти и газа, № 2, с. 23–26.
- Киреева Т.А., Казак Е.С. (2017).** Поровые растворы пород баженовской свиты Западной Сибири и их изменение в результате гидротермальной проработки // Геология нефти и газа, № 1, с. 83–92.
- Кононов В.И. (1983).** Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг) // Труды ГИН РАН. М., Наука, вып. 379, 216 с.
- Конторович А.Э., Трофимук А.А. (1976).** Литогенез и нефтегазообразование // Горючие ископаемые. Доклады 25-го Междунар. геол. конгресса. М., Наука, с. 73–83.
- Коржинский Д.С. (1982).** Теория метасоматической зональности. М., Наука, 104 с.
- Коробов А.Д. (1994).** Гидротермальный литогенез в областях наземного вулканизма: автореф. дис. ... д. г.-м. н. М., ГИН РАН, 50 с.
- Коробов А.Д. (2019).** Гидротермальный литогенез в областях наземного вулканизма. Саратов, Изд-во Сарат. ун-та, 120 с.
- Королева Г.П., Ломоносов И.С., Стефанов Ю.М. (1993).** Золото и другие рудные элементы в гидротермальной системе // Структура гидротермальной системы. М., Наука, с. 238–280.
- Крюков П.А. (1971).** Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск, Наука, 219 с.
- Леонов В.Л. (1989).** Структурные условия локализации высокотемпературных гидротерм. М., Наука, 104 с.
- Маврицкий Б.В. (1971).** Термальные воды складчатых и платформенных областей СССР. М., Наука, 244 с.
- Макарова М.А., Мамедов В.И., Алехин Ю.В., Шипилова Е.С. (2019).** Уникальная роль поровых растворов при образовании бокситов в латеритных корах выветривания (Гвинейская республика) // ДАН, т. 489, № 1, с. 65–69, DOI: [10.31857/S0869-5652489165-69](https://doi.org/10.31857/S0869-5652489165-69).
- Мальцев А.Е., Богущ А.А., Леонова Г.А. (2014).** Особенности химического состава поровых вод голоценового разреза сапропеля оз. Духовое (Южное Прибайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития, т. 22, № 5, с. 517–534.
- Набоко С.И. (1980).** Металлоносность современных гидротерм в областях тектономагматической активности. М., Наука, 198 с.
- Набоко С.И., Карпов Г.А., Розникова А.П. (1965).** Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование // Паужетские горячие воды на Камчатке. М., Наука, с. 76–118.
- Новиков Д.А., Ильин А.В., Каширцев В.А., Черных А.В., Пыряев А.Н., Дульцев Ф.Ф., Максимова А.А., Зуева И.Н., Чалай О.Н. (2022).** Геохимия рассолов и нефтепроявлений кимберлитовой трубки Удачная (Сибирская платформа) // Геология и геофизика, т. 63, № 2, с. 197–218, DOI: [10.15372/GiG2020205](https://doi.org/10.15372/GiG2020205), EDN: [FRXQJT](https://www.edn.ru/FRXQJT/).
- Носарева С.П. (2007).** Формирование и геохимические особенности рассолов Южного Предуралья: автореф. дис. ... к. г.-м. н. Пермь, Изд-во Пермского государственного ун-та, 20 с.
- Огородова А.С. (1974).** Особенности гидротермального процесса в зоне кислотного выщелачивания // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск, Наука, с. 173–184.
- Осипов В.И., Соколов В.Н. (2013).** Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М., ГЕОС, 576 с.
- Пампура В.Д. (1977).** Минералообразование в гидротермальных системах (физические и физико-химические условия). М., Наука, 204 с.
- Пампура В.Д. (1985).** Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. Новосибирск, Наука, 153 с.
- Пампура В.Д., Сандимирова Г.П. (1991).** Геохимия и изотопный состав стронция в гидротермальных системах. Новосибирск, Наука, 120 с.
- Паужетские горячие воды на Камчатке. (1965).** Ред. Б.И. Пийп. М., Наука, 208 с.
- Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. (2013).** Ионнообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа, Гилем, Башкирская энциклопедия, 356 с.
- Прогнозная оценка рудоносности вулканогенных формаций. (1977).** М., Недра, 296 с.
- Русинов В.Л. (1989).** Метасоматические процессы в вулканических толщах. М., Наука, 213 с.
- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В. (2009).** Гидротермальные глины и пирит геотермальных полей: значение в геохимии современных эндогенных процессов (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, № 2, с. 39–56.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. (2010).** Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералогическая-геохимическая система // ДАН, т. 435, № 6, с. 806–809.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. (2012).** Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований // Геохимия, № 4, с. 378–392.
- Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чернов М.С. (2017а).** Минеральные ассоциации основания толщи глин как индикаторы флюидного режима Паужетской гидротермальной системы (Камчатка) // Тихоокеанская геология, т. 36, № 6, с. 94–110.
- Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чернов М.С. (2017б).** Специфические минеральные ассоциации гидротермальных глин (Южная Камчатка) // ДАН, т. 477, № 1, с. 81–86, DOI: [10.7868/S0869565217310176](https://doi.org/10.7868/S0869565217310176), EDN: [ZRWDMF](https://www.edn.ru/ZRWDMF/).
- Рычагов С.Н., Сандимирова Е.И., Чернов М.С., Кравченко О.В., Сергеева А.В. (2023).** Минералообразование на Восточно-Паужетском термальном поле (Южная Камчатка) как отражение влияния глубинного щелочного флюида и эпитепиральной рудообразующей системы // Геология и геофизика, т. 64, № 2, с. 255–279, DOI: [10.15372/GiG2022211](https://doi.org/10.15372/GiG2022211), EDN: [BCHGTN](https://www.edn.ru/BCHGTN/).
- Сандимирова Е.И., Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чубаров В.М. (2022).** Цеолитовая минерализация в аргиллизитах Восточно-Паужетского термального поля как индикатор разгрузки щелочного флюида в современной гидротермальной системе (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, № 6, с. 42–62, DOI: [10.31857/S0203030622060086](https://doi.org/10.31857/S0203030622060086).
- Сергеева А.В., Рычагов С.Н., Чернов М.С. (2014).** Фосфаты гидротермальных глин Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка): характеристика и пути образования // Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы

- региональной научной конференции, посвященной Дню вулканолога (27–28 марта 2014 г.). Петропавловск-Камчатский, ИВиС ДВО РАН, с. 306–310.
- Сергеева А.В., Денисов Д.К., Назарова М.А. (2019).** Ассоциации глинистых минералов современных термоаномалий Южной Камчатки // Геология и геофизика, 2019, т. 60, № 11, с. 1589–1601, DOI: [10.15372/GiG2019090](https://doi.org/10.15372/GiG2019090), EDN: CROZWC.
- Сергеева А.В., Житова Е.С., Нуждаев А.А., Назарова М.А. (2022).** Моделирование процесса минералообразования на термоаномалиях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (pH) // Вулканология и сейсмология, № 1, с. 39–53, DOI: [10.31857/S0203030621060092](https://doi.org/10.31857/S0203030621060092).
- Соколик Г.А., Овсянникова С.В., Попеня М.В. (2019).** Изменение содержания кадмия, свинца и урана в почвенной поровой влаге в зависимости от температуры в условиях пониженной влажности почвы // Известия национальной Академии наук Беларуси. Серия химических наук, т. 55, № 2, с. 212–222, DOI: [10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222](https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222).
- Структура гидротермальной системы. (1993).** Под ред. В.И. Белоусова, И.С. Ломоносова. М., Наука, 298 с.
- Сугробов В.М. (1979).** Геотермальные ресурсы Камчатки, классификация и прогнозная оценка // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. М., Наука, с. 26–35.
- Таусон В.Л., Рычагов С.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Герасимов И.Н., Давлетбаев Р.Г., Логинов Б.А. (2015).** Роль поверхностных явлений в концентрировании некогерентных элементов: золото в пиритах гидротермальных глинистых полей Южной Камчатки // Геохимия, № 11, с. 1000–1014, DOI: [10.7868/S0016752515110072](https://doi.org/10.7868/S0016752515110072).
- Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.К., Зянгинов Р.С. (2005).** Грунтоведение. М., Изд-во МГУ, 1024 с.
- Феофилактос С.О., Рычагов С.Н., Букатов Ю.Ю., Нуждаев И.А., Нуждаев А.А. (2017).** Новые данные о строении зоны разгрузки гидротерм в районе Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, № 5, с. 36–50, DOI: [10.7868/S0203030617050030](https://doi.org/10.7868/S0203030617050030).
- Феофилактос С.О., Рычагов С.Н., Букатов Ю.Ю., Нуждаев И.А., Денисов Д.К. (2020).** Строение зоны разгрузки парогидротерм в районе Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Геология и геофизика, т. 61, № 9, с. 1194–1214, DOI: [10.15372/GiG2019163](https://doi.org/10.15372/GiG2019163), EDN: INRTEK.
- Феофилактос С.О., Рычагов С.Н., Логинов В.А., Букатов Ю.Ю., Нуждаев И.А., Клементьев М.А., Денисов Д.К. (2021).** Глубинное строение района Паужетской гидротермальной системы (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, № 1, с. 40–56, DOI: [10.31857/S020303062101003X](https://doi.org/10.31857/S020303062101003X).
- Фетисова Н.Ф. (2021).** Исследование форм миграции металлов в реках, подверженных влиянию шахтных вод Кизеловского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, т. 332, № 1, с. 141–152, DOI: [10.18799/24131830/2021/1/3007](https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/3007).
- Чайковский И.И. (2018).** Новый генетический тип рассолов Верхнекамского месторождения // Стратегия и процессы освоения георесурсов. Сборник научных трудов. Пермь, ГИ УрО РАН, вып. 16, с. 3–7.
- Чистякова Н.Ф. (2018).** Поровые растворы мезозойских отложений западно-сибирского нефтегазоносного бассейна // Нефть и газ, № 5, с. 84–88.
- Burst J.F. (1969).** Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration // AAPG Bull., v. 53 (1), p. 73–93, DOI: [10.1306/5D25C595-16C1-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/5D25C595-16C1-11D7-8645000102C1865D).
- Edmunds W.M., Bath A.H. (1976).** Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters // Environ. Sci. Technol., v. 10 (5), p. 467–472, DOI: [10.1021/es60116a002](https://doi.org/10.1021/es60116a002).
- Gieskes J.M. (1975).** Chemistry of interstitial waters of marine sediments // Annu. Rev. Earth Planet. Sci., v. 3, p. 433–453, DOI: [10.1146/annurev.ea.03.050175.002245](https://doi.org/10.1146/annurev.ea.03.050175.002245).
- Hemley J.J., Jones W.R. (1964).** Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis of hydrogen metasomatism // Econ. Geol., v. 59 (4), p. 538–569, DOI: [10.2113/gsecongeo.59.4.538](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.59.4.538).
- Perry E.A., Jr., Hower J. (1972).** Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments // AAPG Bull., v. 56 (10), p. 2013–2021, DOI: [10.1306/819A41A8-16C5-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/819A41A8-16C5-11D7-8645000102C1865D).
- Presley B.J., Kaplan I.R. (1968).** Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial water of near-shore sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, v. 32 (10), p. 1037–1048, DOI: [10.1016/0016-7037\(68\)90106-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90106-3).
- Reinik J., Irha N., Steinnes E., Piirisalu E., Aruoja V., Schultz E., Leppänen M. (2015).** Characterization of water extracts of oil shale retorting residues from gaseous and solid heat carrier processes // Fuel Process. Technol., v. 131, p. 443–451, DOI: [10.1016/j.fuproc.2014.12.024](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.024).
- Reyes A.G. (1990).** Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment // J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 43 (1–4), p. 279–309, DOI: [10.1016/0377-0273\(90\)90057-M](https://doi.org/10.1016/0377-0273(90)90057-M).
- Rychagov S.N., Sergeeva A.V., Chernov M.S. (2017).** Mineral ore formation in argillized rocks of Pauzhetka hydrothermal system of South Kamchatka, in: Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits. Proceedings of XXXIV International Conference, Miass, 4–9 August 2017. Moscow, GEOKhI RAS, p. 213–215.
- Rychagov S.N., Sandimirova E.I., Chernov M.S., Sergeeva A.V. (2018).** Formation of alkaline mineralization in acid leaching zone of Pauzhetka hydrothermal system (South Kamchatka), in: Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits. Proceedings of XXXV International Conference, Moscow, 3–7 September 2018. GEOKhI RAS, Moscow, p. 255–259.
- Sacchi E., Michelot J.-L., Pitsch H., Lalieux P., Aranyossy J.-F. (2001).** Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: Methods, processes and current understanding // Hydrogeol. J., v. 9, p. 17–33, DOI: [10.1007/s100400000113](https://doi.org/10.1007/s100400000113).
- Sillitoe R.H. (2015).** Epithermal paleosurfaces // Miner. Deposita, v. 50 (7), p. 767–793, DOI: [10.1007/s00126-015-0614-z](https://doi.org/10.1007/s00126-015-0614-z).