
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В АРГИЛЛИЗИТАХ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ЮЖНОЙ КАМЧАТКИ, РОССИЯ

© 2022 г. Е. С. Житова¹, *, А. А. Нуждаев¹, А. В. Сергеева¹, В. В. Шиловских²

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: zhitova_es@mail.com

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 20.08.2022 г.

В работе рассмотрены формы нахождения ртути в глинистой толще, в поровых растворах, условия вхождения ртути в сульфиды и глинистые минералы, распространенные на термальных полях Кошелевской, Камбальной и Паужетской гидротермальных систем. Показано, что при физико-химических условиях, характерных для изученных термальных полей, ртуть концентрируется преимущественно в сульфидах: пирите, марказите, киновари и на глинистых минералах: каолините и монтмориллоните в результате сорбции. В условиях термального поля, наиболее стабильной формой-концентратором ртути является киноварь, поскольку сульфиды железа нестабильны относительно процессов окисления. Оптимальный водородный показатель (рН) для сорбции ртути глинистыми минералами, в отсутствие хлоридов и сульфитов, составляет 3.15. В присутствии хлоридов, сульфитов и других анионов, связывающих ртуть, оптимальная сорбция ртути на слоистых силикатах начинается с рН > 5. В целом, сорбция ртути глинистыми минералами сильно зависит от локальной геохимической обстановки, имеющей высоко динамичный характер.

Ключевые слова: ртуть, термальное поле, пирит, каолинит, монтмориллонит, Камчатка, гидротермальная система, глина

DOI: 10.31857/S0869605522050082

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть является высокотоксичным элементом первого класса опасности, и по этой причине знания о механизмах переноса и концентрирования ртути востребованы в области экологии и рационального природопользования. Повышенные концентрации ртути, в основном, характерны для границ сочленения литосферных плит (Kokh et al., 2021). Так, давно известно, что вулканические извержения являются основным по объему природным источником поступления ртути к дневной поверхности. Увеличение концентрации ртути было отмечено в продуктах fumarольной деятельности во время активизации вулканов Мутновский (Камчатка, Россия) (Озерова, 1986), Толбачик (Камчатка, Россия) (Меняйлов и др., 1984), Сент-Хеленс (США) (Varekamp, 1980), Этна (Bagnato et al., 2007) и Миякедзима (Friedli et al., 2004). Примерные оценки общего поступления ртути в атмосферу, связанного с активным вулканизмом, составляют от 30 до 100 тонн в год (Nriagu, Becker, 2003; Blum et al., 2014). Поставка ртути осуществляется также гидротермальными растворами, связанными с активными вулканическими

постройками. Известно несколько примеров формирования такой ртутной минерализации: Кереванские и Апапельские горячие источники, кальдера вулкана Узон (все – Камчатка, Россия) (Озерова, 1986), Сульфур Бэнк, Вилбур и Амэдии в США (Varekamp, Buseck, 1986; Nacht et al., 2004). В редких случаях сульфиды ртути, образованные на поверхности термальных полей, могут представлять промышленный интерес. Примером такого объекта является палеотермальное поле Пухипухи (Нортленд, Новая Зеландия), которое разрабатывалось с 1907 до середины 1970-х годов (Hampton et al., 2004).

Существуют и техногенные источники ртути, такие как сжигание ископаемого топлива, добыча полезных ископаемых, выплавка цветных металлов, сжигание отходов, хлорщелочная промышленность (Fitzgerald et al., 1998; Zhang, Wong, 2007; Li et al., 2009; Sun et al., 2012). В природе ртуть, как правило, имеет степени окисления +1 и +2, связывание в неорганические соли значительно снижает ее токсичность (Sun et al., 2017). Однако в определенных условиях – при реминерализации, горении органического вещества, при выветривании ртутьсодержащих пород и, в частности, в вулканических процессах – ртуть может связываться в высокотоксичную метилртуть $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ (Rakociński et al., 2020), которая легко адсорбируется и накапливается живыми организмами, вызывая многочисленные заболевания и расстройства. Наиболее известный случай массового отравления соединениями ртути произошел в 1956 году в Японии в результате техногенного выброса этого элемента и его накопления морскими организмами, попавшими в рацион людей и домашних животных (“болезнь Минаматы”).

Эмиссия ртути в атмосферу в результате естественных процессов доминирует в глобальном цикле ртути. Однако, несмотря на постоянные усилия по проведению количественной оценки такой эмиссии (Edwards et al., 2020), масштабы распространения и выноса ртути все еще относительно слабо изучены (Mason, 2009). Для экологической оценки содержания ртути и ее опасности для окружающей среды необходимо понимать вклад природных источников поступления данного элемента в его круговорот.

Геохимия ртути является сопряженным вопросом при изучении гидротермальных систем, поскольку данный элемент маркирует прогретые и/или разломные зоны, что может быть использовано при разведке геотермальных ресурсов (VanKooten, 1987). Изучение поведения ртути на термальных полях Паужетской, Кошелевской и Камбальной гидротермальных систем показало, что, в целом, для полей характерны повышенные концентрации данного элемента (Рычагов и др., 2009, 2014), который переносится парогазовой фазой и накапливается в приповерхностной зоне. Наиболее высокие концентрации ртути оказались характерны для глинистых минералов, пирита, техногенного силикатного геля и органического вещества – торфа (Рычагов и др., 2009, 2014). Приповерхностный горизонт аргиллизитов, сложенных глинистыми минералами, является геохимическим барьером ряда элементов, в том числе и ртути. Широкий спектр минералов, формирующихся в этой зоне, приводит к потенциальному разнообразию форм, в которых иммобилизуется ртуть.

Цели настоящей работы – установить и охарактеризовать природные формы-концентраторы ртути в горных породах, окружающих гидротермальные источники Южной Камчатки. Особый интерес представляет вопрос о возможности сорбции ртути на двух самых распространенных здесь глинистых минералах (каолините и монтмориллоните) – продуктах изменений исходных вулканитов, и условиях такой сорбции. Впервые определена концентрация ртути в аргиллизитах термальных полей, относящихся к Камбальной, Кошелевской и Паужетской гидротермальным системам и установлены минералы-концентраторы ртути.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Данная работа основана на изучении природного материала, отобранного с поверхности термальных полей, относящихся к Паужетскому геотермальному месторождению, Камбальному вулканическому хребту и Кошелевскому вулканическому массиву – все расположены на Южной Камчатке (далее обозначены как Паужетская, Камбальная и Кошелевская гидротермальные системы) (рис. 1). В целом, данный район характеризуется проявлениям современного вулканизма и, сложен вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами, наиболее древние из которых имеют палеоген-неогеновый возраст (Белоусов, 1978). Вулканические породы четвертичного возраста имеют контрастный состав от базальтов до дацитов (Вакин, 1976). Новейшие центры извержений позднеголоценового возраста располагаются в непосредственной близости от кислых экструзий и современных термопроявлений Кошелевского и Камбального вулканов. Вулканы Кошелевский и Камбальный (последний расположен в южной оконечности Камбального хребта) считаются действующими (Действующие вулканы..., 1991). Историческое извержение вулкана Камбальный произошло весной 2017 года (Гирина и др., 2017) и сопровождалось выбросом пепла без излияния магм.

Термальные поля представляют собой участки с проявлениями гидротермальной активности на дневной поверхности: парогазовые струи (на Верхне-Кошелевском поле перегретый пар достигает температуры 170 °С, хотя в среднем температуры состав-

Рис. 1. Географическое положение (а) и геологическая схема (б) района работ (составлена на государственных геологических съемках масштаба 1 : 200000).

На рис. а: I – действующие вулканы; II – термальные поля, материалы по которым приведены в работе: 1 – Нижне-Кошелевское; 2 – Верхне-Кошелевское; 3 – Южно-Камбальное Центральное; 4 – Южно-Камбальное Дальнее.

На рис. б: 1 – Вулканиты алнейской серии (лавопирокластические нерасчлененные отложения фундамента неогенового возраста, Nal) и эталонской свиты (туфопесчаники, туфоалевролиты, туфы, гравелиты, конгломераты миоценового возраста, N1et); 2 – вулканогенноосадочные отложения паужетской свиты (туффиты нижнесреднечетвертичного возраста, QI–II); 3 – игнимбриты (дациты, риодациты среднечетвертичного возраста, ζQII); 4 – лавовые комплексы Кошелевского вулканического массива: нижнечетвертичный андезидацитов-андезибазальтов (αζαβQI), среднечетвертичный контрастного состава (от дацитов до базальтов, ζβQIII), верхнечетвертичный андезибазальтов (αβQIV); 5 – вулканиты Камбального хребта (лавы, пирокластические потоки, экструзии от кислого основного состава среднечетвертичного возраста, ζβQIII); 6 – пемзовые отложения дацитов верхнечетвертичного возраста (ζQIV); 7 – субвулканические и экструзивные тела базальтов и андезитов неогенового возраста (βN2, αN2), 8 – экструзивно-субвулканические тела среднечетвертичного возраста основного и контрастного состава (βQIII, ζβQIII) и верхнечетвертичного возраста кислого состава (ζQIV); 9 – поля гидротермально измененных пород: а – вторичных кварцитов, б – аргиллизитов; 10 – основные современные термоаномалии района: 1 – Первые Горячие Ключи (Пионерлагерь), 2 – Вторые Горячие Ключи (Паужетское месторождение), 3 – Северо-Камбальная, 4 – Центрально-Камбальная, 5 – Южно-Камбальная, 6 – Верхне-Кошелевская, 7 – Нижне-Кошелевская.

Fig. 1. а: Topographic scheme of the area of work. I – active volcanoes; II – thermal fields discussed in this paper: 1 – Nizhne-Koshelev; 2 – Verkhne-Koshelev; 3 – Yuzhno-Kambalny Central; 4 – Yuzhno-Kambalny Dalnee.

б: Geological map: (1) lava-pyroclastic sediments of Neogene age; (2) volcanogenic-sedimentary rocks (tuffites) of Pauzhetska suite; (3) ignimbrites; (4) lava complexes of Koshelev volcanic massif; (5) volcanic rocks (lavas, pyroclastic flows and extrusions) of Kambalny ridge; (6) pumice dacite; (7) subvolcanic and extrusive bodies of basalt and andesite; (8) extrusive subvolcanic bodies of contrast composition; (9) hydrothermally altered rocks: а – secondary quartzites, б – argillites; (10) geothermal fields: 1 – Pervye Goryachye Istochniki, 2 – Pauzhetsky, 3 – Severo-Kambalny (marked by red spot), 4 – Central'no-Kambalny, 5 – Yuzhno-Kambalny, 6 – Verhne-Koshelevsky, 7 – Nizhne-Koshelevsky.

ляют порядка 100 °С), пульсирующие водные и грязеводные котлы, грязевые котлы (различаются долей глинистой составляющей в гидротермальном растворе) различной мощности, термальные озера и участки парящего грунта. Температуры грунта на поверхности, как правило, не превышают 100–110 °С в наиболее прогретых частях. На поверхности всех термальных полей широко развиты аргиллизиты, мощность которых в пределах одного поля может колебаться от 0.5 до 10 м.

Разгружающиеся на термальных полях Кошелевской гидротермальной системы (Нижне- и Верхне-Кошелевское) термальные воды имеют температуру до 100 °С, и относятся к кислым и слабокислым (рН 1.7–6.8) сульфатным, аммониевым или Са(На)-аммониевым водам с повышенным содержанием кремнекислоты. Общая минерализация вод составляет 0.6–0.8 г/л (Калачева и др., 2016).

На термальных полях, связанных с Камбальной гидротермальной системой (Северо-Камбальное, Южно-Камбальное Дальнее и Центральное термальные поля), в основном аргиллизитов разгружаются щелочные/близнейтральные воды, в то время как близповерхностные разгрузки, в результате окисления серосодержащих соединений и двухвалентного железа, приобретают кислую реакцию (рН 3.6–7.5). На перечисленных термальных полях разгружаются гидрокарбонатно-сульфатные аммониевые (кальций-аммониевые) воды с высоким содержанием редких щелочных, цветных и черных металлов, бора, фосфора, редкоземельных элементов. Общая минерализация составляет 4 г/л (Рычагов и др., 2019).

Воды, разгружающиеся на термальных полях Паужетской гидротермальной системы (Восточно- и Верхне-Паужетское), имеют температуру до 98 °С и относятся к кислым, близнейтральным и слабощелочным (рН 2.2–7.9) сульфатным и гидрокарбонатно-сульфатным с широким катионным составом, и общей минерализацией, не превышающей 0.8–1 г/л (Феофилактов и др., 2020).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследования были отобраны с поверхности термальных полей, относящихся к Кошелевской, Камбальной и Паужетской гидротермальным системам. На Нижне-Кошелевском, Восточно- и Верхне-Паужетском термальных полях и Южно-Камбальном Центральном термальном поле отбирались аргиллизиты на глубине до 40–45 см от дневной поверхности, на Северо-Камбальном термальном поле отбор проб проводился из устьев парогазовых струй. Отдельно отбирались аргиллизиты и промывались до серого шлиха. Шлиховые пробы просматривались под биноклем для проверки наличия или отсутствия в них зерен киновари. Образцы отбирались при проходке шурфов и неглубоких скважин на площади термальных полей. Масса каждой из проб, отобранных для определения содержания ртути, составляла не менее 1.5 кг.

Пробоподготовка и определение содержаний ртути. После отбора образцы высушивались при комнатной температуре (не превышающей 30 °С). Затем проба измельчалась и проводилось ручное сокращение пробы методом многократного квартования. Полученная в результате навеска 100 ± 10 г истиралась в чугунной ступке и просеивалась (с помощью комплекта лабораторных сит, изготовленных из нержавеющей стали) для выделения фракции 0.1–0.2 мм. Данная размерность выбрана, так как ранее было показано (Фурсов, 1977; Рычагов и др., 2009, 2014), что из частиц такого размера удается при нагревании извлечь всю имеющуюся в них ртуть. В результате полученный материал массой 50 ± 5 г отправлялся на определение содержания ртути в лабораторию.

Определения содержания ртути выполнены в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, на ртутном анализаторе Люмекс РА-915. Принцип работы основан на дифференциальном атомно-абсорбционном способе измерения концентрации ртути, который реализуется с помощью зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии с

Таблица 1. Содержание ртути (г/т) в приповерхностной части глинистой толщи термальных полей Паужетской, Кошелевской и Камбальной гидротермальных систем**Table 1.** Mercury content (ppm) the near-surface part of the clay strata of the thermal fields of the Pauzhetka, Koshelev and Kambalny hydrothermal systems

	Нижне-Кошелевское	Южно-Камбальное Центральное	Восточно-Паужетское	Верхне-Паужетское
<i>N</i>	31	12	37	25
<i>X</i>	10.7	26.2	1.3	1.7
σ	16.2	26.5	1.7	2.2
Me	4.6	17.8	0.7	0.8
Min	0.7	1.5	0.1	0.1
Max	78	76	9.7	9.3

Примечание. Статистические характеристики: *N* – объем выборки, *X* – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, Me – медиана, Min – минимальные значения, Max – максимальные значения.

высокочастотной модуляцией. Управление процессом измерения в анализаторе осуществляется от персонального компьютера с помощью специального программного комплекса RA-915P. В качестве рабочих аналитических характеристик прибора заявлены пределы обнаружения равные 0.05 мкг/л для водных проб и 5–10 мкг/кг для твердых материалов. Относительная погрешность составляет 25–35% (Машьянов и др., 2001; Андрулайтис, 2013).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Исследование образцов, отобранных с площади выше указанных термальных полей, проводилось с полированных и неполированных препаратов в Ресурсном центре “Геомодель” СПбГУ с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max 20, условия съемки: $U = 20$ кВ, $I = 1.0$ нА, диаметр зонда 2 мкм. При измерениях задействованы следующие эталоны: Na, Al, Si, O ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Ca (CaSiO_3), Mg (MgO), Fe и S (FeS_2), K (KCl), Ti (Ti), Ni (Ni), Zn (Zn), Hg (HgTe).

Рентгенодифракционный анализ. Для нескольких зерен проводилось определение параметров элементарной ячейки с использованием монокристалльного рентгеновского дифрактометра Bruker Smart Apex, работающего при $U = 50$ кВ и $I = 40$ мА и оснащенном плоским детектором рентгеновских лучей типа ПЗС. Исследование проводили с помощью монохроматического излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ.

Глинистые фракции образцов были выделены седиментационным методом и исследованы на базе Аналитического Центра ИВиС ДВО РАН, с помощью рентгеновского дифрактометра XRD7000 Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$). Рентгенограммы были записаны в воздушно-сухом и насыщенном глицерином состоянии, в диапазоне углов 2θ от 4 до 60 град, с шагом 0.1 град по 2θ и скоростью сканирования 1 град/мин, что эквивалентно выдержке в точке 6 с. Так были идентифицированы минералы группы смектита и установлено отсутствие в рассмотренных образцах галлуазита (полиморфная модификация каолинита, у которого межслоевой пространство может расширяться). Дополнительное исследование локализации замещений, для отличия монтмориллонита (гетеровалентное замещение в октаэдрической сетке) от бейделлита (гетеровалентные замещения в тетраэдрической сетке), было сделано с помощью пробы Грин-Келли (Дриц, Косовская, 1990). Для этого образцы насыщали литием и отжигали при температуре 250 °С в течение 6 часов, а после отжига записывали порошкограммы в воздушно-сухом и в насыщенном глицерином состоянии. Монтмориллонит теряет способ-

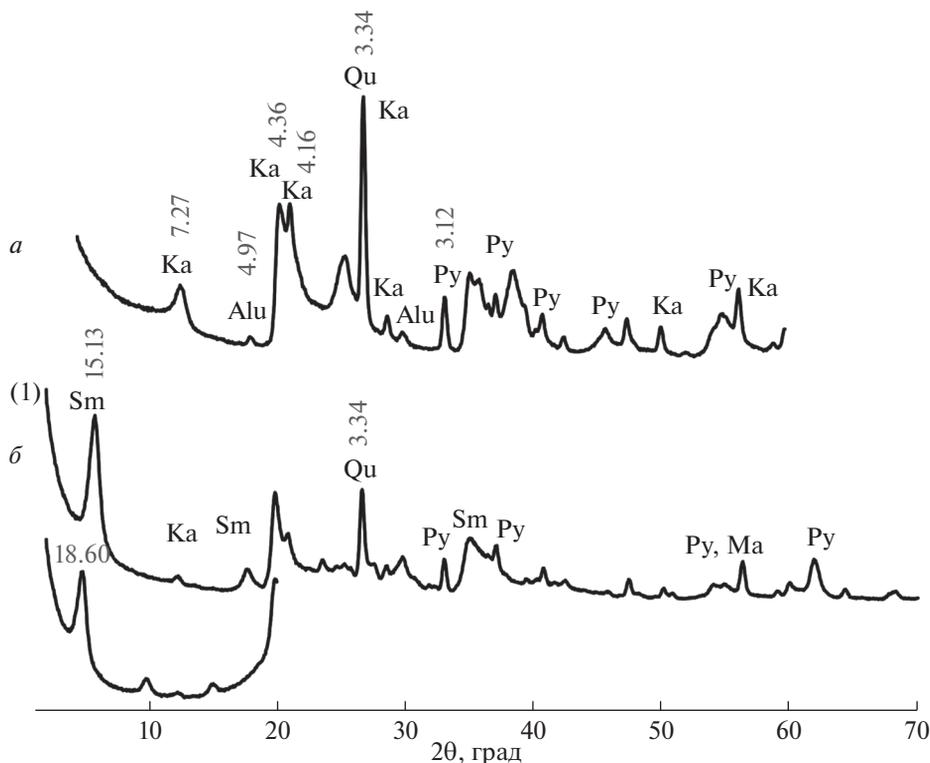


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$): (а) новообразованный каолинит в ассоциации с натроалуни- том, устье парогововой струи, Восточно-Паужетское термальное поле и (б) монтмориллонит в ассоциации с каолинитом, глубина отбора около 4 м, Восточно-Паужетское термальное поле: (1) в воздушно-сухом и (2) насыщенном глицерином состоянии. Серыми цифрами показаны межплоскостные расстояния основных рефлексов. Ka – каолинит, Alu – алунит, Py – пирит, Sm – монтмориллонит (сметтит) и Ma – марказит.

Fig. 2. Powder diffraction patterns: (а) newly formed kaolinite in association with natroalunite, the mouth of a steam-gas jet, Vostochno-Pauzhetskoe thermal field and (б) montmorillonite in association with kaolinite, Vostochno-Pauzhetskoe thermal field: (1) air-dry and (2) saturated with glycerol. Ka – kaolinite, Alu – alunite, Py – pyrite, Sm – montmorillonite (smectite) and Ma – marcasite. Gray numbers show d -values of main lines.

ность разбухать, бейделлит ее сохраняет. Потеря лабильности слоев для монтморилло- нита после отжига моноионной литиевой формы связана с миграцией Li^+ из межслоевого пространства в пустоты октаэдрического слоя, в результате чего заряд октаэдрической сетки компенсируется, и образуются нераздвижные слои пиррофилли- тового типа.

Инфракрасная спектроскопия. Ввиду близости порошковых рентгенограмм каоли- нита и его полиморфной модификации – диккита – для идентификации глинистых образцов была задействована инфракрасная спектроскопия. Спектры были записаны с помощью инфракрасного спектрофотометра с преобразованием Фурье IRAffinity-1, в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , число сканов 100. Для исследования воздушно-сухие образцы растирали в агатовой ступке с воздушно- сухим бромидом калия и прессовали в таблетки. Спектральные исследования прове- дены на базе Аналитического Центра ИВиС ДВО РАН.

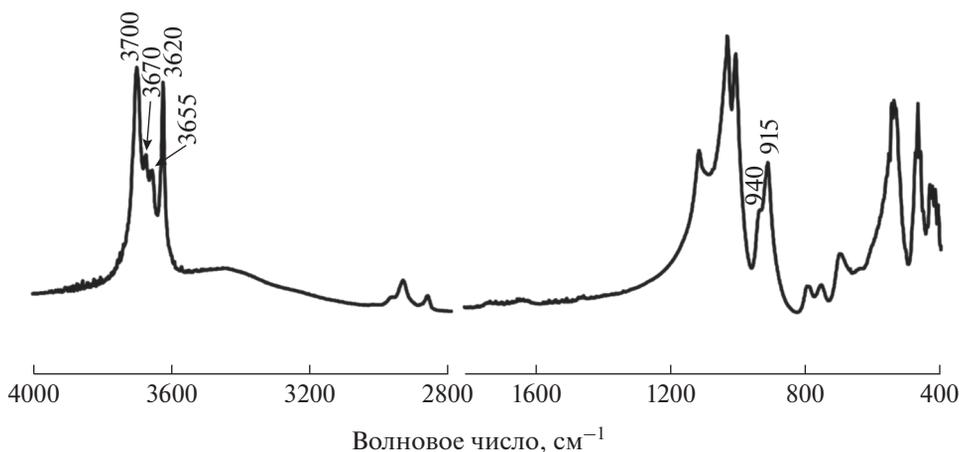


Рис. 3. Хорошо окристаллизованный каолинит, Восточно-Паужетское термальное поле.

Fig. 3. Well crystallized kaolinite, East Pauzhetskoe thermal field.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Содержание ртути в аргиллизитах. Результаты определения содержаний ртути в опробованных верхних слоях аргиллизитов на поверхности термальных полей приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что для всех термальных полей характерны широкие диапазоны этих содержаний, что объясняется неоднородностью распределения ртути в аргиллизитах. При этом фоновое содержание, определенное для неизменных горных пород, представленных в районе исследования четвертичными андезитами и андезитобазальтами и не участвующих в гидротермальном процессе, по нашим данным, составляет 0.02 г/т, что советует ранее опубликованной информации (Леонова, 1979). Наименьшие средние содержания ртути в аргиллизитах характерны для Восточно-Паужетского и Верхне-Паужетского термальных полей, относящихся к Паужетской гидротермальной системе. На Нижне-Кошелевском и Южно-Камбальном Центральном термальных полях в верхних слоях аргиллизитов содержания ртути более высокие. При этом, средние содержания ртути для Южно-Камбального Центрального термального поля вдвое превышают средние содержания для Нижне-Кошелевского термального поля.

Глинистые минералы. На рис. 2 показаны типовые порошковые рентгенограммы новообразованного каолинита в ассоциации с натроалунитом из устья парогазовой струи и монтмориллонит в ассоциации с каолинитом. Дифрактометрические данные позволили однозначно идентифицировать ряд минералов, и показывают диоктаэдрический закон заполнения октаэдрических листов у смектитовых филлосиликатов.

На рис. 3 представлен инфракрасный спектр хорошо окристаллизованного каолинита. Спектр каолинита имеет отличительные особенности в сравнении со спектрами диккита, накрита и галлуазита в области 3700–3400 и 1200–900 см^{-1} .

У каолинита в области 4000–3000 см^{-1} расположены два острых интенсивных пика с максимумами около 3700 и 3620 см^{-1} , между которыми прослеживаются два менее интенсивных пика около 3670 и 3655 см^{-1} . В области 1000–900 см^{-1} расположен четкий пик около 915 см^{-1} и плечо около 940 см^{-1} . У плохо окристаллизованных образцов каолинита пики при 3670 и 3655 см^{-1} могут быть размыты и неявно выражены.

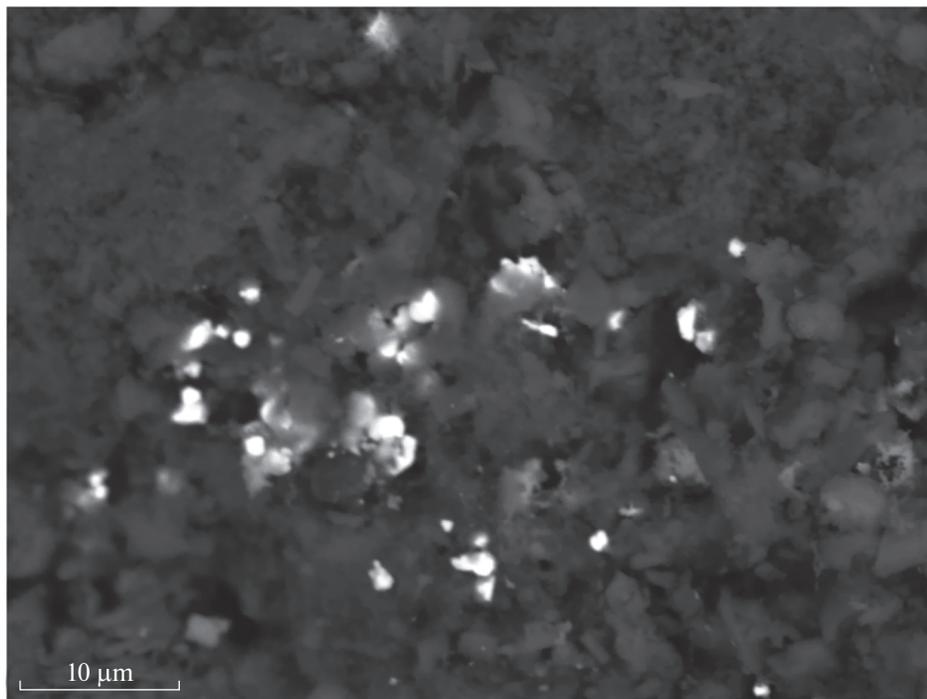


Рис. 4. Электронное изображение глинистой матрицы с зонами обогащенными Hg в образце с Нижне-Кошелевского термального поля.

Fig. 4. BSE image of clay with zones enriched in Hg; the sample from Nizhne-Koshelev thermal field.

У диккита в области $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ расположены три отдельных, четких, сравнимых по интенсивности пика с максимумами 3700 , 3655 и 3625 см^{-1} . Пики при 915 и 940 см^{-1} у диккита хорошо разрешены, на спектре есть экстремумы как у 915 , так и у 940 см^{-1} (940 не плечо).

У накрита пики около 3700 и 3655 см^{-1} сливаются в один интенсивный пик; второй пик расположен около 3640 см^{-1} . В диапазоне $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ виден четкий максимум около 915 см^{-1} , и слабое плечо около 940 см^{-1} (Madejova and Komadel, 2001; Madejová, 2003). Таким образом, на дневной поверхности и вблизи нее глинистые минералы представлены каолинитом, находящимся в ассоциации с марказитом, пиритом, минералами группы алунита. Монтмориллонит характерен для грязеводных котлов со слабокислым и близнейтральным pH, причем его особенностью является высокая дисперсность, поскольку его слои новообразованные и подвижные (Рычагов, 2009; Сергеева и др., 2019). Принадлежность смектитовых образцов к монтмориллониту подтверждена с помощью пробы Грин-Келли, которая показала отсутствие бейделлита.

Электронная микроскопия. Анализ химического состава образцов с Нижне-Кошелевского термального поля (рис. 4), свидетельствует, что главный глинистый минерал в них – каолинит (основные элементы Al, Si, O, Al : Si ~ 1 : 1), это подтверждается и данными рентгенофазового анализа (рис. 2). Ртуть обнаружена в сульфидной форме, в виде мелких вкрапленников, расположенных в глинистой матрице. Рассчитанная химическая формула сульфида ртути – $(\text{Hg}_{0.73}\text{Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.05})_{\Sigma 0.96}\text{S}_1$.

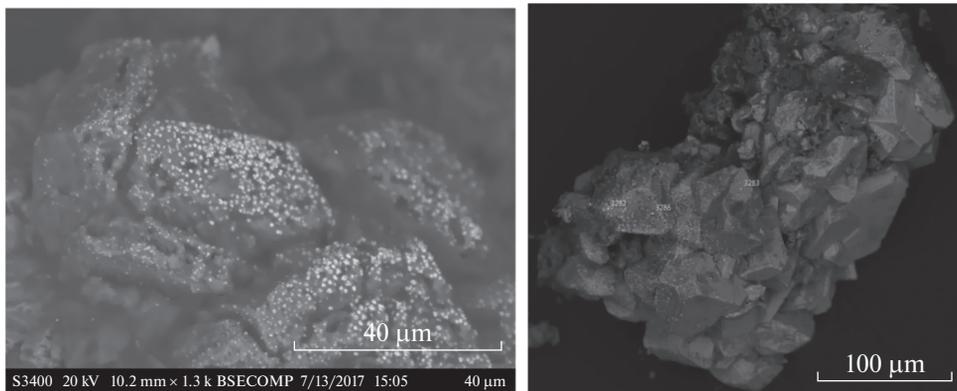


Рис. 5. Электронное изображение мелкой вкрапленности HgS (белого цвета) на кристаллах пирита из образца с Северо-Камбального термального поля.

Fig. 5. BSE image of fine dissemination of HgS (white) on pyrite crystals on a sample from the Severo-Kambalny thermal field.

Элементы, встреченные в химическом составе образцов глин с Нижне-Кошелевского термального поля (рис. 6, *a*), разделены следующим образом: Al, Si, O отнесены к глинистой составляющей, а Fe, Hg, Ni и Zn – к сульфидной. Не вполне понятна роль Ti: скорее всего, он образует мелкие включения собственной фазы, поскольку в глинистой толще встречаются зерна ильменита. Имеет место корреляция между суммой содержаний Ni + Zn + Hg и содержанием S с $R^2 = 0.94$, что подтверждает нахождение данных элементов в сульфидной форме.

Для проб с Северо-Камбального термального поля на поверхности сростков пирита и марказита обнаружены существенные концентрации ртути (рис. 5). Ртуть находится в сульфидной форме. Образцы с Северо-Камбального термального поля незначительно обогащены Mg, существенно обогащены N в аммонийной форме (Zhitova et al., 2018) и обеднены Ni по сравнению с пробами из Нижне-Кошелевского термального поля (рис. 6, *b*). Для глинистой матрицы основными элементами опять же являются Al, Si, O. В данных образцах сульфид ртути хорошо идентифицируется визуально на изображениях, полученных в обратно-рассеянных электронах (рис. 5).

Бинокулярный просмотр проб и рентгенодифракционный анализ. Серый шлик просматривался под бинокулярным микроскопом с целью визуальной идентификации зерен киновари. В шликке были встречены единичные зерна темно-красного цвета размером менее 100 микрон.

Для нескольких таких зерен рентгенодифракционными методами определены параметры элементарной ячейки: $a = 4.1\text{--}4.2$, $c = 9.45\text{--}9.55$ Å. Значительные вариации этих параметров вызваны низким качеством кристаллов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сульфиды. В результате исследования установлено, что ртуть, поступающая с перегретыми гидротермальными растворами к поверхности термальных полей Камбальной и Кошелевской гидротермальных систем, связывается серой с образованием сульфида ртути, HgS. Для сульфида ртути характерно несколько полиморфных модификаций, наиболее распространенными из которых являются киноварь и метациннабарит. В ходе просмотра проб под бинокуляром обнаружены зерна темно-красного цвета (характерного для киновари); определенные параметры элементарной ячейки ($a = 4.1\text{--}4.2$,

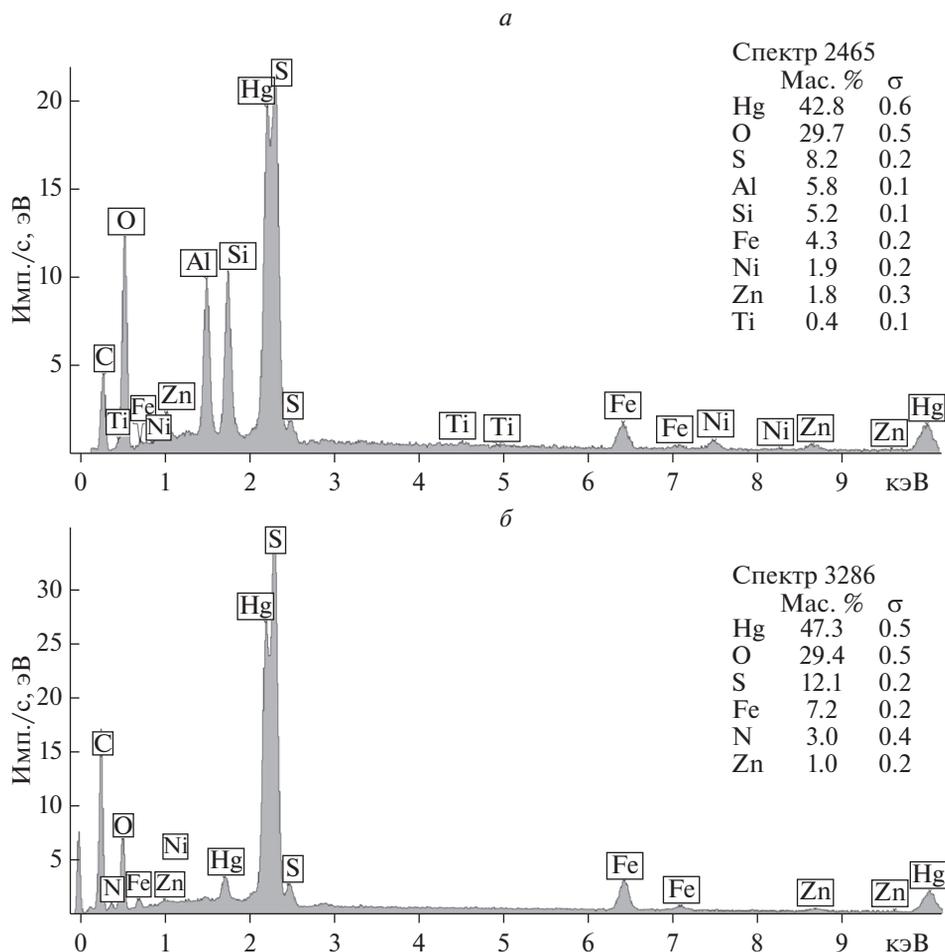


Рис. 6. Энергодисперсионные спектры, полученные для образцов с (а) Нижне-Кошелевского и (б) Северо-Камбального термальных полей.

Fig. 6. Energy-dispersive X-ray spectra obtained for samples from (a) Nizhne-Koshelev and (b) Severo-Kambalny thermal fields.

$c = 9.45\text{--}9.55 \text{ \AA}$) также соответствуют киновари. Кроме того, нельзя отрицать возможность изоморфного вхождения ртути в кристаллическую решетку пирита (на место Fe) как это показано в ряде предыдущих работ (Пшеничкин, 2010; Manseau et al., 2018). Наиболее обогащены киноварью образцы, отобранные из устья парогазовых струй. Стоит отметить, что сульфидная форма ртути является наиболее стабильной и практически не наносит экологического вреда, несмотря на существенные концентрации. С точки зрения экологической обстановки, киноварь наиболее надежный концентратор ртути в пределах термальных полей ввиду ее стабильности в интервале от комнатной температуры до $340 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dickson, Tunell, 1959) и значений водородного показателя (pH) в интервале от 3 до 9 (или 13 в зависимости от условий) (Svensson et al., 2006). Пирит является менее долговечным концентратором ртути ввиду процесса окисления серы, а затем двухвалентного железа (за счет гидротермальных растворов и атмосферного

Таблица 2. Формы ртути в гидротермальных растворах с разной величиной водородного показателя, с подчиненным и высоким содержанием хлора в растворе**Table 2.** Forms of mercury in solutions with varying pH and low or high content of Cl

	Кислая среда, pH < 2–3	Среднекислая, pH 3–4.5	Слабокислая, близнейтральная и слабощелочная среда, pH > 4.5
Без хлора, мол. %	$[\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n], >60$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{OH})_n]^{2-n}, <40$	$[\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n], <6$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{OH})_n]^{2-n}, >94$	$[\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n], <0.01$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{OH})_n]^{2-n}, >99.99$
С хлором, мол. %	$[\text{HgCl}_n]^{2-n}, >99.98$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n], <0.01$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{OH})_n]^{2-n}, <0.01$	$[\text{HgCl}_n]^{2-n}, >94$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n], <0.02$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{OH})_n]^{2-n}, <6$	$[\text{HgCl}_n]^{2-n}, <30$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n], <0.001$ $[\text{Hg}^{2+}(\text{OH})_n]^{2-n}, >70$

Примечание. Концентрация хлора 4×10^{-5} моль/л, ртути 10^{-5} моль/л. pH для каждого диапазона взят медианный, для близнейтрального 5.5.

кислорода), приводящего к разложению пирита и последующему образованию минералов трехвалентного железа. Подобные процессы также характерны для обстановок техногенного кислотного выщелачивания (Manseau et al., 2018).

Глинистые минералы. Для аргиллизитов изученных термальных полей характерны повышенные содержания ртути, однако открытым остается вопрос о минеральных формах ее нахождения. Однозначно можно заключить, что часть ртути представлена самостоятельной минеральной формой (крупные кристаллы киновари), но даже с привлечением современных аналитических методик сложно определить, сорбируется ли ртуть глинистыми минералами. В нашем исследовании с помощью электронной микроскопии обнаружены точки, где отдельные глинистые чешуйки отличаются повышенным содержанием ртути, однако это единичные анализы. Для того чтобы понять, возможна ли сорбция ртути глинистыми минералами, а именно каолинитом и монтмориллонитом, распространенными на изученных термальных полях, нами изучены литературные данные по сорбции ртути, а также проанализированы факторы, которые могут влиять на сорбцию ртути глинистыми минералами в условиях термального поля.

Каолинит и монтмориллонит принципиально отличаются кристаллической структурой, что определяет модели сорбции катионов этими минералами. Так, кристаллическая структура каолинита состоит из двухслойных пакетов OT (первый слой сложен октаэдрами $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$, второй слой сложен тетраэдрами SiO_4) без межслоевого слоя, в результате чего сорбция реализуется за счет большой удельной поверхности слоя и наличию на поверхности фрагментов Al–OH. Сорбируемые атомы/комплексы образуют водородную связь с OH группой, либо донорно-акцепторную с силоксановыми мостиковыми кислородами Si–O–Si (Sarkar et al., 2000). Кристаллическая структура монтмориллонита состоит из трехслойных пакетов (TOT), между которыми расположены межслоевые катионы, и сорбция ртути происходит путем ее внедрения в межслоевое пространство (Brigatti, 2005). При этом в обоих случаях (для каолинита и монтмориллонита) предпочтительной для сорбции является гидроксидная форма ртути. Сорбционная емкость для монтмориллонита достигает 150 мг Hg/1 г минерала, (Hristodor et al., 2010), а для каолинита – 30 мг Hg/1 г минерала (Sarkar et al., 2000) .

Очевидно, что образование HgS помимо наличия ртути зависит от концентрации серы в растворе. Произведение растворимости HgS равно $n \times 10^{-54}$ (Лурье, 2012), то есть, ничтожное количество серы способно осадить киноварь из ртутьсодержащего раствора. Далее рассмотрим влияние других анионов и водородного показателя (pH) на перенос ртути и ее сорбирование. В растворах применительно к термальным полям ртуть может образовывать гидрокомплексы $[\text{Hg}(\text{OH})]^+$ и $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$, находиться в

свободной форме в виде гидратированных ионов $[Hg^{2+}]$, а также связываться хлором в комплексы (табл. 2). Вхождение ртути в хлоридные комплексы препятствует сорбции ртути глинистыми минералами, поскольку они не способны связываться с группами $[Si-O,OH]$ и $[Al-O,OH]$ слоистых силикатов. Анализ ранее опубликованных данных по химическому составу вод, разгружающихся на термальных полях, задействованных в данной работе, показывает, что концентрация хлора в различных котлах варьирует от <0.7 до 14.2 мг/л в пределах Нижне-Кошелевского и от <0.7 до 7.8 мг/л в пределах Верхне-Кошелевского (Калачева и др., 2016). При этом распределение хлора не подчиняется какой-либо зональности в пределах термального поля. Соответственно, наличие хлора в контактирующем с глиной растворе будет иметь весьма локальный характер, который сложно отследить, но распределение хлора будет оказывать влияние на сорбцию ртути глинистыми минералами.

В наших предыдущих работах по минеральному разнообразию глин (Сергеева и др., 2019) и минеральному составу искусственно полученных солей, выпаренных из поровых растворов глин термальных полей, изучаемых в данной работе, показано, что существенное влияние на минералообразующие процессы термального поля, оказывает водородный показатель (Сергеева и др., 2022). Применительно к вопросу сорбции ртути глинистыми минералами водородный показатель будет иметь решающее значение в связи с формой ртути в растворе.

Кислая среда, $pH < 2-3$. На термальных полях эта обстановка отвечает доминированию каолинита (Сергеева и др., 2019). В растворе ртуть находится в виде гидратированных ионов (табл. 2), которые не столь эффективно сорбируются, как гидроксокомплексы. Незначительный процент гидроксокомплексов в этих кислых растворах конкурирует при сорбции с гидроксонием H_3O^+ , поэтому сорбция из кислых растворов идет в незначительной степени и в ультракислых растворах ртуть накапливается в жидкой фазе, выделяясь затем в виде самостоятельных минералов.

Среднекислая среда, $pH \sim 3-4.5$. Это оптимальная кислотность для сорбции ртути из безхлоридных растворов, так как доля гидроксокомплекса $[Hg(OH)]^+$ при данных условиях максимальна (табл. 2). На термальных полях эта кислотность отвечает каолинит-монтмориллонитовым смесям с преобладанием каолинита и присутствием марказита и пирита. Добавление хлора приводит к резкому падению доли гидроксокомплексов и затруднению сорбции. Поэтому в хлоридных растворах при $pH \sim 3-4$ ртуть будет накапливаться в растворе и выделяться в виде самостоятельных минералов. В экспериментальных работах по изучению сорбции ртути каолинитом наиболее активно процесс протекал в диапазоне pH от 3.4 (50-процентная сорбционная активность) до 4.4 (наиболее высокая сорбционная активность) (Sarkar et al., 2000).

Слабокислая, близонейтральная и слабощелочная среда, $pH > 4.5$. В отсутствии хлора при $pH > 4$ преобладают гидроксокомплексы ртути (табл. 2). Если общее содержание ртути в растворе мало и выпадения HgO не ожидается, то область оптимальна для сорбции. Но, наличие хлора приводит к связыванию ртути в галогенидные комплексы и уменьшению содержания гидроксокомплексов. В результате сорбция подавляется вплоть до $pH 6-7$ (точная граница зависит от концентрации ртути и хлора), когда начинают доминировать гидроксокомплексы. Из глинистых минералов этим условиям отвечает монтмориллонит с подчиненным количеством каолинита и присутствием пирита и гидроокислов железа.

Прочное связывание ртути происходит с органическими молекулами и ионами, присутствие которых в поровом растворе обусловлено наличием биоты (Singh et al., 1996). Наличие органической составляющей может блокировать образование гидроксокомплексов и приводить к подавлению сорбции ртути на глинистых минералах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью комплекса аналитических методов проведена идентификация глинистых минералов, слагающих поверхность термальных полей Кошелевской, Камбальной и Паужетской гидротермальных систем. Установлено что на поверхности термальных полей широко распространен каолинит, а монтмориллонит встречается более локально.

Определение содержания ртути в аргиллизитах, сложенных, в основном, каолинитом и монтмориллонитом, с поверхности термальных полей показывает, что они существенно обогащены ртутью: средние содержания для разных термальных полей могут превышать фоновые содержания на два-три порядка. Исследование образцов с помощью электронного микроскопа позволило установить, что ртуть, поступающая с перегретыми гидротермальными растворами к поверхности термальных полей, связывается серой с образованием сульфида ртути – киновари, HgS . Наиболее обогащены сульфидом ртути образцы из устьев парогазовых струй. При исследовании с помощью электронного микроскопа также обнаружены единичные скопления чешуек каолинита, обогащенных ртутью. Однако вопрос сорбции ртути собственно глинистыми минералами, распространенными на термальных полях (каолинит, монтмориллонит) остается открытым, поскольку минералы ртути могут находиться и в виде мельчайших кристаллитов в глинистой матрице.

На основе анализа литературных данных, предположено, что наиболее оптимальными для сорбции ртути глинистыми минералами являются безхлоридные растворы, имеющие pH от 3 до 4,5, что определяется доминирующей долей гидроксокомплекса $[\text{Hg}(\text{OH})]^+$ (предпочтительная форма ртути для сорбции глинистыми минералами) в растворе. Такие обстановки широко распространены на изученных термальных полях, для них характерно доминирование каолинита при подчиненном количестве монтмориллонита.

Сорбция ртути глинистыми минералами гипотетически возможна в условиях изученных термальных полей, однако, согласно аналитическим исследованиям, основная доля ртути концентрируется все же в сульфидной форме.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках НИР ИВиС ДВО РАН № АААА-А20-120121090008-4. Аналитические работы выполнены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель” в рамках Гранта Президента РФ для ведущих научных школ № НШ-1462.2022.1.5. Авторы выражают благодарность участникам полевых работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андрюлайтис Л.Д., Рязанцева О.С. Использование современного ртутного анализатора РА-915+ для мониторинга водных объектов Приангарья / Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней. **2013**. С. 462–464.

Белоусов В.И. Геология геотермальных полей в областях современного вулканизма. Москва: Наука, **1978**. 174. с.

Вакин Е.А., Декусар З.Б., Серезников А.И., Спиченкова М.В. Гидротермы Кошелевского вулканического массива / Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, **1976**. С. 58–84.

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

Действующие вулканы Камчатки. Под. ред. Федотова С.А., Масуренкова Ю.П. Москва: Наука, **1991**. Т. 1. 302 с.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. Москва: Наука, **1990**. 214 с.

Калачева Е.Г., Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нурдаев А.А. Геохимия парогидротерм Кошелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. **2016**. Т. 3. С. 41–56.

Леонова Л.Л. Геохимия четвертичных и современных вулканических пород Курильских островов и Камчатки // Геохимия. **1979**. № 2. С. 179–197.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Книга по требованию, **2012**. 440 с.

Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915⁺ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах // Аналитика и контроль. **2001**. № 4. С. 375–378.

Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности вулканических газов. Большое Трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг., Камчатка). Ред. Федотов С.А., Флеров Г.Б., Чирков А.М. Москва: Наука, **1984**. С. 368.

Озерова Н.А., Лаверов Н.П. Ртуть и эндогенное рудообразование. Москва: Наука, **1986**. 242 с.

Пишеничкин А.Я. О форме нахождения элементов-примесей в пирите // Разведка и охрана недр. **2010**. № 11. С. 46–49.

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка) // Геохимия. **2009**. № 5. С. 533–542.

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы // Геохимия. **2014**. № 2. С. 145–157.

Рычагов С.Н., Кравченко О.В., Нуждаев А.А., Чернов М.С., Карташева Е.В., Кузьмина А.А. Южно-Камбальное Центральное термальное поле: структурное положение, гидрогеохимические и литологические характеристики / Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы”. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, **2019**. С. 213–216.

Сергеева А.В., Денисов Д.К., Назарова М.А. Ассоциации глинистых минералов современных термоаномалий Южной Камчатки // Геология и геофизика. **2019**. Т. 60. № 11. С. 1589–1601.

Сергеева А.В., Житова Е.С., Нуждаев А.А., Назарова М.А. Моделирование процесса минералообразования на термальных полях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (pH) // Вулканология и сейсмология. **2022** (в печати).

Феофилактов С.О., Рычагов С.Н., Букатов Ю.Ю., Нуждаев И.А., Денисов Д.К. Строение зоны разгрузки парогидротерм в районе Верхне-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 9. С. 1194–1214.

Фурсов В.З. Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. Москва: Недра, **1977**. С. 144.

Mineral Forms of Mercury in Argillites of Thermal Fields of South Kamchatka, Russia

E. S. Zhitova^{a,*}, A. A. Nuzhdaev^a, A. V. Sergeeva^a, and V. V. Shilovskikh^b

^a*Institute of Volcanology and Seismology Far East Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

*e-mail: zhitova_es@mail.com

The paper considers the forms of mercury in the clay strata, in pore solutions, the conditions for the incorporation of mercury into sulfides and clay minerals, common at the thermal fields of the Koshelev and Kambalny hydrothermal systems. It is shown that under physico-chemical conditions typical for the studied thermal fields, mercury is concentrated mainly in sulfides (pyrite, marcasite, cinnabar) and on clay minerals (kaolinite and montmorillonite) as a result of sorption. In this regard the most stable form-concentrator of mercury is cinnabar, since iron sulfides are unstable with respect to oxidation processes. The optimum pH value for the sorption of mercury by clay minerals, in the absence of chlorides and sulfites, is 3.15. In the presence of chlorides, sulfites, and other anions that bind mercury, the optimal sorption of mercury on layered silicates begins at pH > 5. In general, the sorption of mercury by clay minerals strongly depends on the local geochemical setting, which has a highly dynamic character.

Keywords: mercury, thermal field, pyrite, kaolinite, montmorillonite, Kamchatka, hydrothermal system, clay

REFERENCES

Active volcanoes of Kamchatka. Eds. Fedotov S.A., Masurenkov Yu.P. Moscow: Nauka, **1991**. Vol. 1. 302 p. (*in Russian*).

- Andrulaitis L.D., Ryazantseva O.S.* The use of a modern mercury analyzer RA-915+ for monitoring water bodies near the Angara. In: *Development of the mineral resource base of Siberia: from Obruchev V.A., Usov M.A., Urvantsev N.N. to the present day.* **2013.** P. 462–464 (in Russian).
- Bagnato E., Aiuppa A., Parello F., Calabrese S., D'Alessandro W., Mather T.A., McGonigle A.J.S., Pyle D.M., Wangberg I.* Degassing of gaseous (elemental and reactive) and particulate mercury from Mount Etna volcano (Southern Italy). *Atmosph. Envir.* **2007.** Vol. 41. P. 7377–7388.
- Belousov V.I.* Geology of geothermal fields in areas of modern volcanism. Moscow: Nauka, **1978.** 174 p. (in Russian).
- Blum J.D., Sherman L.S., Johnson M.W.* Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **2014.** Vol. 42. P. 249–269.
- Brigatti M.F., Colonna S., Malferrari D., Medici L., Poppi L.* Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Appl. Clay Sci.* **2005.** Vol. 28(1–4). P. 1–8.
- Dickson F.W., Tunell G.* The stability relations of cinnabar and metacinnabar. *Amer. Miner.* **1959.** Vol. 44(5–6). P. 471–487.
- Drits V.A., Kossovskaya A.G.* Clay minerals: smectites, mixed-layer formations. Moscow: Nauka, **1990.** 214 p. (in Russian).
- Edwards B.A., Kushner D.S., Outridge P.M., Wang F.* Fifty years of volcanic mercury emission research: knowledge gaps and future directions. *Sci. Total Envir.* **2020.** P. 143800.
- Feofilaktov S.O., Rychagov S.N., Bukatov Yu.Yu., Nuzhdaev I.A., Denisov D.K.* The structure of the discharge site for steam hydrothermal fluids in the area of the Verkhne-Pauzhetsky thermal field (South Kamchatka). *Russian Geol. Geophys.* **2020.** Vol. 61. N 9. P. 1194–1214.
- Fitzgerald W.F., Engstrom D.R., Mason R.P., Nater E.A.* The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Envir. Sci. Tech.* **1998.** Vol. 32. P. 1–7.
- Friedli H.R., Radke L.F., Prescott R., Li P., Woo J.-H., Carmichael G.R.* Mercury in the atmosphere around Japan, Korea, and China as observed during the 2001 ACE-Asia field campaign: measurements, distributions, sources, and implications. *J. Geophys. Res.* **2004.** Vol. 109. P. D19S25.
- Fursov V.Z.* Mercury as an indicator in geochemical prospecting of ore deposits. Moscow: Nedra, **1977.** 144 p. (in Russian).
- Girina O.A., Melnikov D.V., Manevich A.G., Nuzhdaev A.A.* Eruption of the Kambalny volcano in 2017. In: *Modern problems of remote sensing of the Earth from space.* **2017.** Vol. 14. N 2. P. 263–267 (in Russian).
- Hampton W.A., White G.P., Hoskin P.W.O., Browne P.R.L., Rodgers K.A.* Cinnabar, livingstonite, stibnite and pyrite in Pliocene silica sinter from Northland, New Zealand. *Miner. Mag.* **2004.** Vol. 68(1). P. 191–198.
- Hristodor C., Copcia V., Lutic D., Popovici E.* Thermodynamics and kinetics of Pb (II) and Hg (II) ions removal from aqueous solution by Romanian clays. *Revista de chimie.* **2010.** Vol. 61. N 3. P. 285–289.
- Kalacheva E.G., Rychagov S.N., Koroleva G.P., Nuzhdaev A.A.* Geochemistry of steam hydrotherms of the Koshelevsky volcanic massif (South Kamchatka). *Volcanol. Seismol.* **2016.** Vol. 3. P. 41–56.
- Kokh S.N., Sokol E.V., Gustaytis M.A., Sokol I.A., Deviatiiarova A.S.* Onshore mud volcanoes as a geological source of mercury: Case study from the Kerch Peninsula, Caucasus continental collision zone. *Sci. Total Envir.* **2021.** Vol. 751. P. 141806.
- Leonova L.L.* Geochemistry of Quaternary and modern volcanic rocks of the Kuril Islands and Kamchatka. *Geochemistry.* **1979.** Vol. 2. P. 17–197 (in Russian).
- Li P., Feng X.B., Qiu G.L., Shang L.H., Li Z.G.* Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials.* **2009.** Vol. 168. P. 591–601.
- Lurie Yu.Yu.* Handbook of Analytical Chemistry. Moscow: Kniga po trebovaniyu, **2012.** 440 p. (in Russian).
- Madejová J.* FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibr. spectroscopy.* **2003.** Vol. 31. N 1. P. 1–10.
- Madejová J., Komadel P.* Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and clay minerals.* **2001.** Vol. 49. N 5. P. 410–432.
- Manceau A., Merkulova M., Murdzek M., Batanova V., Baran R., Glatzel P., Saikia B.K., Paktunc D., Lefticariu L.* Chemical forms of mercury in pyrite: implications for predicting mercury releases in acid mine drainage settings. *Envir. Sci. Tech.* **2018.** Vol. 52(18). P. 10286–10296.
- Mash'yanov N.R., Pogarev S.E., Ryzhov V.V., Sholupov S.E.* Capabilities of the RA-915⁺ atomic absorption spectrometer with Zeeman correction for the determination of mercury in various media. *Analytics and Control.* **2001.** Vol. 4. P. 375–378 (in Russian).
- Mason R.P.* Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle. In: *Mercury fate and transport in the global atmosphere.* Boston, MA: Springer, **2009.** P. 173–191.
- Menyailov I.A., Nikitina L.P., Shapar V.N.* Geochemical features of volcanic gases. In: *Big Fissure Tolbachinskoe eruption (1975–1976, Kamchatka).* Ed. By Fedotov S.A., Flerov G.B., Chirkov A.M. Moscow: Nauka, **1984.** P. 368.
- Nacht D., Gustin M.* Mercury emissions from background and altered geologic units throughout Nevada. *Water, Air, and Soil Pollution.* **2004.** Vol. 151. P. 179–193.

Nriagu J., Becker C. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Sci. Total Envir.* **2003**. Vol. 304. P. 3–12.

Ozerova N.A., Laverov N.P. Mercury and endogenous ore formation. Moscow: Nauka, **1986**. 242 p. (in Russian).

Pshenichkin A. Ya. On the form of finding trace elements in pyrite. *Prospect and protection of mineral resources.* **2010**. Vol. 11. P. 46–49 (in Russian).

Rakociński M., Marynowski L., Pisarzowska A., Bełdowski J., Siedlewicz G., Zatoń M., Perri, M.C., Spalletta C., Schönlaub H.P. Volcanic related methylmercury poisoning as the possible driver of the end-Devonian Mass Extinction. *Scientific Reports.* **2020**. Vol. 10(1). P. 1–8.

Rychagov S.N., Kravchenko O.V., Nuzhdaev A.A., Chernov M.S., Kartasheva E.V., Kuzmina A.A. Yuzhno-Kambalnoe Central thermal field: structural position, hydrogeochemical and lithological characteristic. In: *Mat. of the annual conf. dedicated to the Volcanologist's Day "Volcanism and related processes"*. Petropavlovsk-Kamchatsky: IVS FEB RAS, **2019**. P. 213–216.

Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. Behavior of mercury in the supergene zone of geothermal deposits, southern Kamchatka. *Geochem. Int.* **2009**. Vol. 5. P. 504–512.

Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. Mercury as an indicator of modern ore-forming gas–hydrothermal systems, Kamchatka. *Geochem. Int.* **2014**. Vol. 2. P. 131–143.

Sarkar D., Essington M.E., Misra K.C. Adsorption of mercury (II) by kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **2000**. Vol. 64(6). P. 1968–1975.

Sergeeva A.V., Denisov D.K., Nazarova M.A. Clay mineral assemblages in recent thermal anomalies of South Kamchatka. *Russian Geol. Geophys.* **2019**. Vol. 60. N 11. P. 1589–1601.

Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A. Modeling of the process of mineral formation in thermal fields with ammonium sulfate thermal waters: the role of pH. *J. Volcanol. Seismol.* **2022** (In press).

Singh J., Huang P.M., Hammer U.T., Liaw W.K. Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury (II) by kaolinite under various pH conditions. *Clays and Clay Minerals.* **1996**. Vol. 44. N 1. P. 41–48.

Sun M., Hou J., Tang T., Lu R., Cheng L., Xu X. Stabilization of mercury in flue gas desulfurization gypsum from coal-fired electric power plants with additives. *Fuel Proc. Technol.* **2012**. Vol. 104. P. 160–166.

Sun Y., Lv D., Zhou J., Zhou X., Lou Z., Baig S.A., Xu X. Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: A comparative study. *Chemosphere.* **2017**. Vol. 185. P. 452–461.

Svensson M., Düker A., Allard B. Formation of cinnabar – estimation of favourable conditions in a proposed Swedish repository. *J. Hazardous Mater.* **2006**. Vol. 136(3). P. 830–836.

Vakin E.A., Dekusar Z.B., Serezhnikov A.I., Spichenkova M.V. Hydrotherms of the Koshelev volcanic massif. In: *Hydrothermal systems and thermal fields of Kamchatka*. Vladivostok: FE SC USSR Acad. Sci., 1976. P. 58–84 (in Russian).

Van Kooten G.K. Geothermal exploration using surface mercury geochemistry. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **1987**. Vol. 31(3–4). P. 269–280.

Varekamp J.C. The geology of the Vulsinian area, Lazio, Italy. *Bull. Volcanologique.* **1980**. Vol. 43. P. 489–503.

Varekamp J.C., Buseck, P.R. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Appl. Geochem.* **1986**. Vol. 1. P. 65–73.

Zhang L., Wong M.H. Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. *Environment Int.* **2007**. Vol. 33. P. 108–121.

Zhitova E.S., Siidra O.I., Belakovskiy 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**. Vol. 82. N 5. P. 1057–1077.