

УДК 549.549.6(571.66),553.078.2

ЦЕОЛИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В АРГИЛЛИЗИТАХ ВОСТОЧНО-ПАУЖЕТСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ КАК ИНДИКАТОР РАЗГРУЗКИ ЩЕЛОЧНОГО ФЛЮИДА В СОВРЕМЕННОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

© 2022 г. Е. И. Сандиминова^а, *, С. Н. Рычагов^а, **, А. В. Сергеева^а, В. М. Чубаров^а

^аИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пуйна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: sand@kscnet.ru

**e-mail: rychn@kscnet.ru

Поступила в редакцию 06.12.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

В аргиллизированных отложениях Восточно-Паужетского термального поля Паужетской гидротермальной системы выявлена зона интенсивной цеолитизации, которая представлена средне- и высококремнистыми кальциевыми разновидностями цеолитов – ломонтитом, морденитом, гейландитом-Са и стильбитом-Са. Наибольшее распространение среди них имеет стильбит-Са. Цеолиты хорошо различаются как по соотношению Si и Al, входящих в каркас цеолитов, так и по содержанию внекаркасных катионов (Ca, Mg, Na, K, Sr, Ba). Образование цеолитов происходит преимущественно в нижних горизонтах гидротермальных глин и в подстилающих аргиллизированных андезитах при разгрузке глубинных щелочных хлоридно-натриевых гидротерм и смешении их с конденсатами кислого (до нейтрального) пара. Формирующаяся последовательность цеолитообразования в приповерхностной зоне разгрузки щелочных растворов в определенной степени отражает смену фаций цеолитов в глубоких горизонтах системы: от среднекремнистого ломонтита – к высококремнистому стильбиту-Са. Тем самым подтверждается общий вывод о регрессивной направленности процессов гидротермального метаморфизма в структуре Паужетской системы – от среднетемпературных пропицитов палеоэтапа к современным низкотемпературным аргиллизитам.

Ключевые слова: гидротермальная система, аргиллизиты, разгрузка щелочных гидротерм, средне- и высококремнистые цеолиты

DOI: 10.31857/S0203030622060086

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты (с греческого “кипящие камни”) представляют собой гидратированные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов с открытой каркасно-полостной структурой [Бетехтин, 1950; Сендеров, Хитаров, 1970; Ферсман, 1952; Barth-Wirching, Holler, 1989; Passaglia, Sheppard, 2001; Smith et al., 1963]. К настоящему времени известно более 80 минеральных видов природных цеолитов [Годовиков, 1975; Дистанов и др., 1990; Лазаренко, 1971; Минералогическая энциклопедия, 1985; Челищев, 1980; Coombs et al., 1997; Gottardi, 1989; Marantos et al., 2011]. До середины XX в. этим минералам не уделялось особого внимания. Но в связи с обнаружением их уникальных физико-химических свойств (ионообменных, адсорбционных, каталитических и др.) и, как следствие этого, активного практического использования, в последние десятилетия цеолитам стали посвящать огромное количество публикаций

[Коссовская, 1975; Пеков и др., 2004; Супрычев, 1978, 1980; Челищев и др., 1987; Aoki, 1978; Boles, 1977; Mumpton, 1999; Ortiz et al., 2011; Sheppard, 1973 и др.].

Цеолиты широко распространены на платформах, в океанических и озерных осадках, в вулканических породах, в почвах и других обстановках. Они образуются в результате проявления гипергенеза, эпигенеза, диагенеза, регионального метаморфизма, позднемагматических и гидротермально-метасоматических процессов [Коссовская и др., 1980; Природные цеолиты, 1980; Сендеров, Хитаров, 1970; Супрычев, Кирикилица, 1980; Jijima, Utada, 1972; Sheppard, Gude, 1973; Zozulya et al., 2018]. Наиболее значительными запасами цеолитов и разнообразием их минеральных видов выделяются вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы, подвергшиеся гидротермально-метасоматическим изменениям [Набоко, Главатских, 1978; Наседкин и др., 1988;

Петрова, 2005; Супрычев, 1978; Шевчук, 2008; Coombs et al., 1959]. В областях современного и четвертичного вулканизма цеолитизация пород происходит при относительно низких температурах и давлениях в зонах разгрузки гидротермальных систем и поэтому ассоциирует с процессами аргиллизацией [Набоко, 1980; Rochler, 1972; Moncure et al., 1981]. Типичным примером одновременного проявления цеолитизации и аргиллизацией пород является Паужетская гидротермальная система (ГС) [Набоко, 1963; Паужетские ..., 1965; Структура ..., 1993].

Цеолитообразование в структуре Паужетской ГС имеет широкое распространение как по площади, так и на глубину до основания изученного разреза (800–1000 м) [Коробов и др., 1992; Набоко, 1963; Пампура, 1977, 1980; Структура ..., 1993], а Паужетское геотермальное месторождение рассматривается в качестве перспективного объекта на цеолитовое сырье – его прогнозные ресурсы оцениваются в 200 млн т [Буров и др., 1992; Набоко, 1980]. С.И. Набоко и, в дальнейшем, А.Д. Коробов выделяют два этапа цеолитообразования: палео (по-видимому, плейстоцен-нижнеолоценового возраста) и современный [Коробов, 2019; Набоко и др., 1965]. На первом этапе цеолитизация развивалась по всем типам пород. Наиболее интенсивно – в верхних горизонтах ГС в наиболее проницаемых для теплового потока туфах ниже- и среднепаужетской подсвет, формируя мощные (на глубину до нескольких сотен метров) зоны цеолитизации [Структура ..., 1993]. К современному этапу относят цеолитовую минерализацию, наложенную на ранее цеолитизированные породы разреза, и проявляющуюся в виде мономинеральных и более сложных по составу прожилков, выполнения пор и пустот, а также отмеченную в осадках термальных источников, в трубопроводах и других технических сооружениях, в том числе и полученную в процессе экспериментальных исследований по выращиванию минералов в геотермальных скважинах [Ерошев-Шак, 1992; Карпов, 1976; Лебедев, 1979; Набоко, Лебедев, 1964; Набоко и др., 1965].

Современное цеолитообразование Паужетской ГС мало исследовано. Изучение минеральных ассоциаций в пределах термальных полей с применением более совершенных современных методов исследования позволило выявить новые аспекты в формировании цеолитовых минералов. Так, авторами в основании толщи гидротермальных глин Восточно-Паужетского термального поля была выделена необычная по химическому и минеральному составу зона карбонатизации–цеолитизации аргиллизированных андезитов, включающая новообразованные сульфиды, титано- и цирконосиликаты, фосфаты кальция и редких металлов [Рычагов и др., 2017], а также были получены первые характеристики цеолитов из

этой зоны [Rychagov et al., 2018]. Дальнейшие исследования показали, что в разрезе Восточно-Паужетского термального поля в очень узком интервале глубин встречаются разные виды цеолитов, а их распределение закономерно подчинено вертикальной метасоматической зональности [Сандимирова и др., 2021].

В настоящей работе представлены результаты изучения цеолитовой минерализации из аргиллизированных пород Восточно-Паужетского термального поля Паужетской ГС. Охарактеризованы морфология и внутреннее строение цеолитовых минералов, их химический и видовой состав, индивидуальные особенности каждого минерального вида и распределение цеолитов в разрезе отложений термального поля, а также дана оценка физико-химических условий их формирования.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИАГНОСТИРОВАННЫХ РАНЕЕ ЦЕОЛИТАХ ПАУЖЕТСКОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

В литературных источниках упоминается одиннадцать видов цеолитов, которые встречаются в гидротермально измененных породах Паужетской ГС: анальцит, вайрацит, гармотом, гейландит (клиноптилолит), десмин, ломонтит (β -леонгардит), птилолит, сколецит, томсонит, филлипсит и шабазит (табл. 1). Из них наиболее распространены анальцит, десмин, ломонтит и птилолит. И только шесть видов цеолитов (вайрацит, гейландит, десмин, ломонтит, морденит и томсонит) имеют подробное описание морфологических особенностей, для них указаны оптические и рентгенометрические характеристики, а также представлены единичные анализы химического состава [Набоко, 1963, 1980; Набоко и др., 1965; Лебедев, 1979; Коробов, 2019]. Названия некоторых минералов к настоящему времени устарели. Согласно номенклатуре, утвержденной Международной цеолитовой ассоциацией, леонгардит является маловодным ломонтитом, десмин соответствует стильбиту, птилолит – мордениту, а клиноптилолит ($Si/Al \geq 4$) и гейландит ($Si/Al < 4$) образуют изоморфный ряд и относятся к одному виду [Coombs et al., 1997; Passaglia, Sheppard, 2001].

ХАРАКТЕРИСТИКА ВОСТОЧНО- ПАУЖЕТСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ

Восточно-Паужетское термальное поле (ВПП) расположено на западном склоне Камбального вулканического хребта – резургентного тектономагматического поднятия в Паужетской вулканотектонической депрессии [Долгоживущий ..., 1980]. ВПП, как и другие приповерхностные об-

Таблица 1. Природные цеолиты, встречающиеся в гидротермально измененных породах Паужетской гидротермальной системы по литературным данным

№ п/п	[Набоко, 1963, 1980; Набоко и др., 1965]	[Лебедев, 1979]	[Коробов, 2019]
	Минералы		
1	Анальцим		Анальцим
2	Вайрацит	Вайрацит	Вайрацит
3	Гейландит	Гейландит	Гейландит (клиноптилолит)
4	Гармотом		
5	Десмин = стильбит*	Десмин (стеллерит)** = стильбит*	
6	Ломонтит	Ломонтит	Ломонтит β-леонгардит = ломонтит*
7	Птилолит = морденит*	Морденит	Морденит
8	Сколецит		
9	Томсонит	Томсонит	
10	Филлипсит		
11	Шабазит		

Примечание. *Название минерала согласно классификации, принятой Международной цеолитовой ассоциацией – IZA [Coombs et al., 1997]. **Стеллерит рассматривается как чисто кальциевая разновидность десмина [Лебедев, 1979].

ласти разгрузки парогидротерм Паужетской ГС, приурочено к кольцевому приподнятому блоку четвертичного возраста [Структура ..., 1993]. Общие размеры поля составляют $\geq 250 \times 500$ м, а наиболее прогретого участка – 60×120 м (рис. 1). Термопроявления представлены парящими грунтами, парогазовыми струями, грязеводными котлами и теплыми озерами. Максимальные температуры термальных вод, образующихся на дневной поверхности за счет конденсации пара, составляют 98°C , грунтов – $105\text{--}107^\circ\text{C}$, парогазовых струй – $108\text{--}109^\circ\text{C}$. Термальные воды кислые сульфатные и слабокислые гидрокарбонатно-сульфатные с широким катионным составом, общая минерализация не превышает 0.8 г/л.

Грунты представляют собой гидротермальные глины, образующие сплошной чехол и распространяющиеся далеко за пределы современного горячего участка. Обобщенный разрез аргиллизированных пород ВПП представлен на рис. 2. Толща глин имеет слоистое строение [Рычагов и др., 2017, 2019; Феофилактов и др., 2017]. Верхний горизонт является типичной зоной сернокислотного выщелачивания. Глины сложены каолинитом, гидроксидами и оксидами Fe и Ti; сульфатами Fe, Ca и др. металлов; опалом; халцедоном. Участками сохранилась псевдоморфная структурной отдельности исходных пород – лав андезитов. Мощность горизонта колеблется от $50\text{--}80$ см в центре горячего участка, до $>300\text{--}350$ см на его периферии. Ниже по разрезу располагается горизонт средней мощностью 150 см, сложенный монтмориллонитовыми пластичными глинами. Для него характерно наличие большого количества линз, пленок и тонких прожилков опала,

α-кварца и рассеянного в основной массе пирита. Этот горизонт и расположенные ниже, насыщенные сульфидами (до 20 об. % и выше), глины относятся к “синим глинам” [Рычагов и др., 2009]. Как было отмечено ранее, горизонт пластичных глин служит водоупором и тепловым экраном, что имеет определяющее значение для формирования разнообразных минеральных ассоциаций в структуре ВПП [Рычагов и др., 2017]. Под этим горизонтом в некоторых разрезах вскрываются две зоны (снизу – вверх): кремнисто-карбонатно-сульфидная и фосфатно-алюмосиликатно-сульфидная. По направлению к западной границе поля зоны объединяются в единую, более сложного состава. Подстилающий горизонт “сухих” сульфидизированных глин также выдержан по простиранию термального поля. Отложения здесь представлены смектитовыми глинами с обилием рассеянного крупнокристаллического (до $2\text{--}3$ мм) пирита и полуразложившихся обломков андезитов. Характерно наличие фрагментов (до $15\text{--}25$ об. %), насыщенных кремнисто-алюмосиликатным веществом: они образуют прослой, линзы и “пятна” в основной матрице. Вероятнее всего, фрагменты образованы метасоматическим путем за счет замещения обломков андезитов минералами кремнезема, а также смектитами и др. На периферии поля горизонт сложен типичными “синими глинами”, его мощность увеличивается.

Основание толщи глин представлено метасоматическими брекчиями по андезитам и интенсивно трещиноватыми андезитами. Андезиты почти полностью изменены в цеолит-карбонат-хлорит-кремнисто-алюмосиликатный агрегат, развитый как в основной массе (в цементе и во

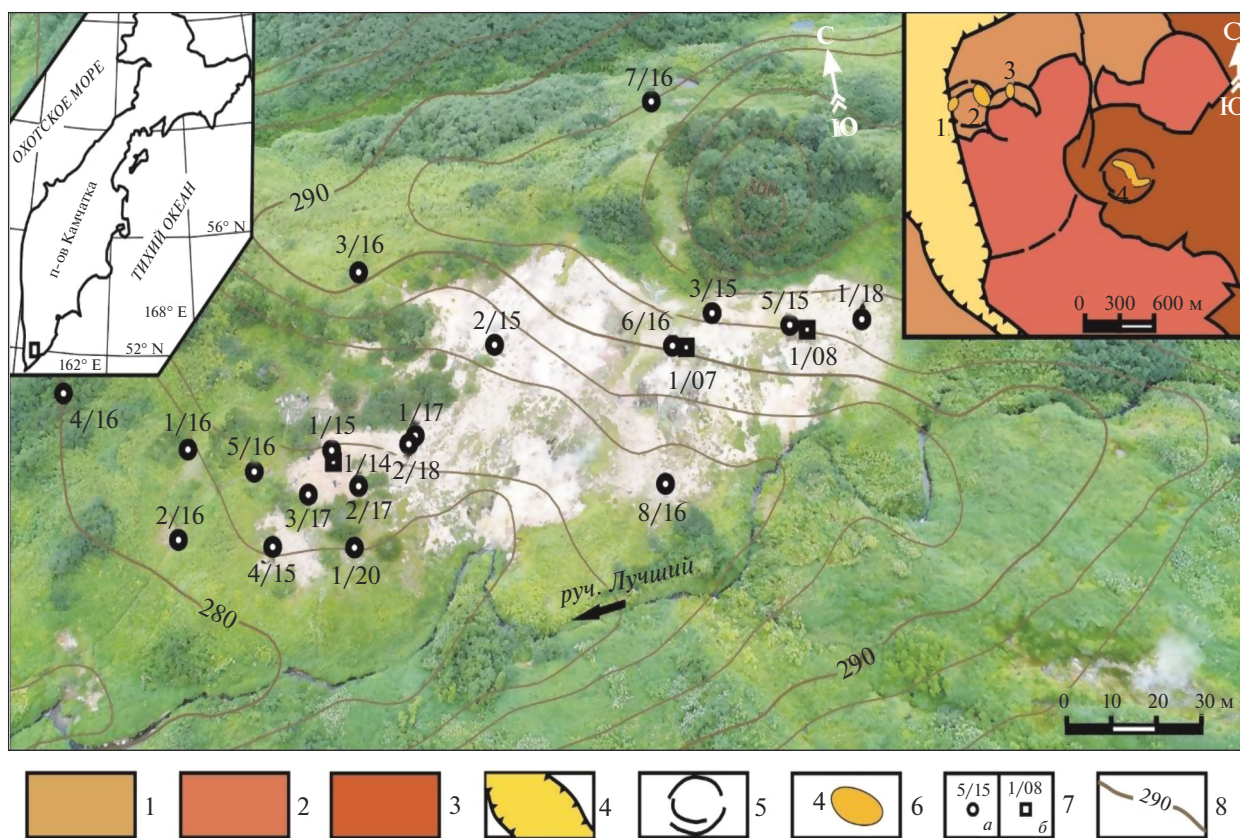


Рис. 1. Восточно-Паужетское термальное поле: ортофотоплан с горными выработками. На врезках обозначены контур Камчатки и упрощенная схема геологического строения Паужетской гидротермальной системы. 1 – верхнепаужетская подсвита; 2 – лаво-экструзивный комплекс дацитов и риолитов Камбального хребта; 3 – то же, андезибазальтов Камбального хребта; 4 – верхнечетвертичный Паужетский грабен; 5 – контуры кольцевых тектономагматических приподнятых блоков; 6 – термальные поля: 1 – Южно-Паужетское, 2 – Верхне-Паужетское, 3 – Нижне-Паужетское, 4 – Восточно-Паужетское; 7 – горные выработки: а – скважины колонкового бурения, б – шурфы; 8 – абсолютные отметки и изолинии рельефа.

фрагментах “обломков” брекчий), так и в трещинно-поровом пространстве [Рычагов и др., 2021]. Максимальная глубина охарактеризованного разреза, вскрытая скважинами, достигает 10 м.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы для исследований получены в результате проходки скважин колонкового бурения с помощью унифицированного малогабаритного станка КМБ-2-10 и детального послыйного отбора керна – в среднем через каждые 20 см геологического разреза.

Морфология, строение и химический состав цеолитов изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3, оснащенного аналитической приставкой OXFORD instruments X-MAX80 с фирменным программным обеспечением AZtec (Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, аналитик В.М. Чубаров, оператор Е.И. Сандиминова). Химические элементы определены путем

сравнения с серией эталонов, состав которых был проверен на однородность и содержание элементов: санидин (Si, Na, K), Al_2O_3 (Al); диопсид (Ca), MgO (Mg), Fe (Fe), $SrSO_4$ (Sr), $BaSO_4$ (Ba). Анализы проводились при выполнении всех стандартных условий с ускоряющим напряжением 20 kV и токе на контрольном эталоне Ni 700 pA, рабочее расстояние 15 мм, размер пучка зонда 2–4 мм. Исследовались аншлифы и рельефные поверхности образцов. Применялось углеродное напыление.

Дифрактограммы образцов записаны с помощью рентгеновского дифрактометра MaxXRD 7000 (Shimadzu), в диапазоне 6° – $65^\circ 2\theta$, с шагом $0.1^\circ 2\theta$, скорость сканирования 2 град./мин, что эквивалентно выдержке в точке 3 с. Параметры элементарных ячеек оценивались методом Ритвельда, который заключается в уточнении профильных параметров дифрактограмм в программе PowderCell 2.4. Колебательные спектры получены с помощью инфракрасного спектрофотометра с Фурье-преобразованием IRAffinity-1 (Shimadzu), в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см^{-1} , с раз-

H, см	Литологическая колонка	Краткая характеристика горизонтов
100		Глины зоны сернокислотного выщелачивания: каолинит опал, α -кварц, сульфаты Ca, Fe; др. (см. текст). Относительно сухие, полутвердые.
200		Глины зоны углекислотного выщелачивания, “синие глины”: монтмориллонит (сметиты), минералы кремнезема, сульфиды. Пластичные – от полутвердой до мягкопластичной, иногда и скрытотекучей консистенции. Обилие линз, прожилков, жеод с опалом, α -кварц и сульфидами.
300		Сметитовые глины с фосфатами Al, Fe, Se, ... и сульфидами.
400		Сметитовые глины с обилием обломков андезитов, опаловых фрагментов, пиритизированные. Сухие, твердые.
500		Мегасоматические брекчии по андезиту с прожилками и зонами интенсивных гидротермальных изменений.
800		Исходные андезиты с прожилками и зонами интенсивных гидротермальных изменений.

Рис. 2. Обобщенный разрез аргиллизированных пород ВПП (по [Рычагов и др., 2019] с уточнениями).

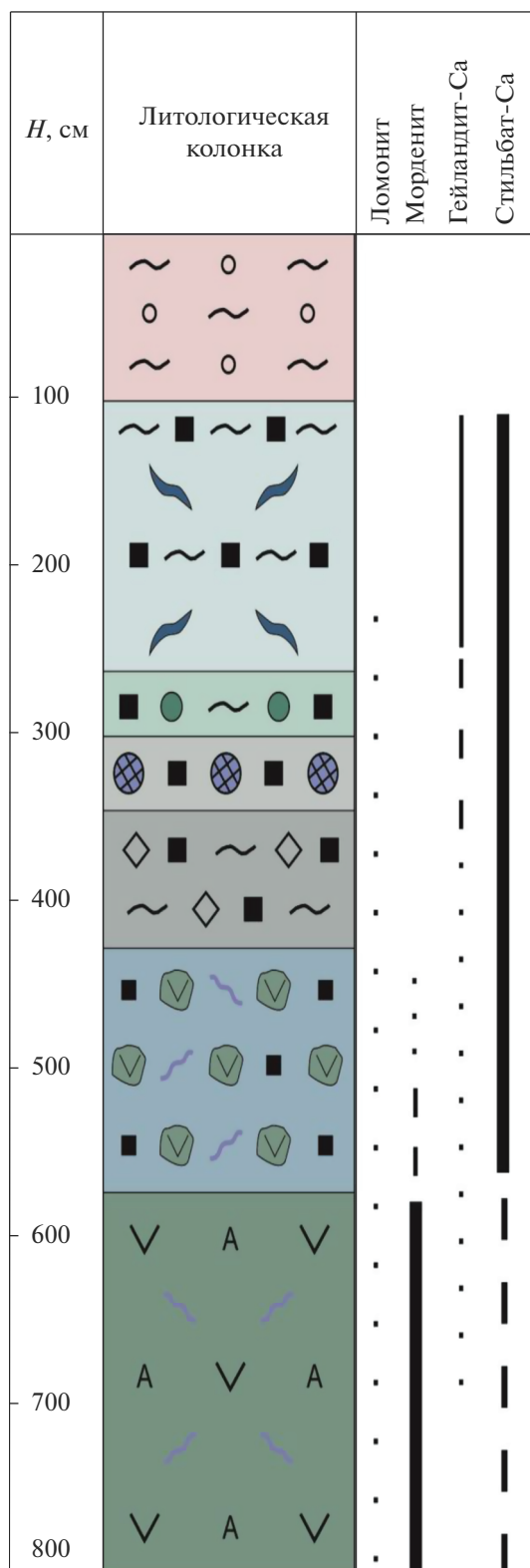


Рис. 3. Распределение цеолитовых минералов в разрезе аргиллизированных пород ВПП. Краткую характеристику словес см. рис. 2.

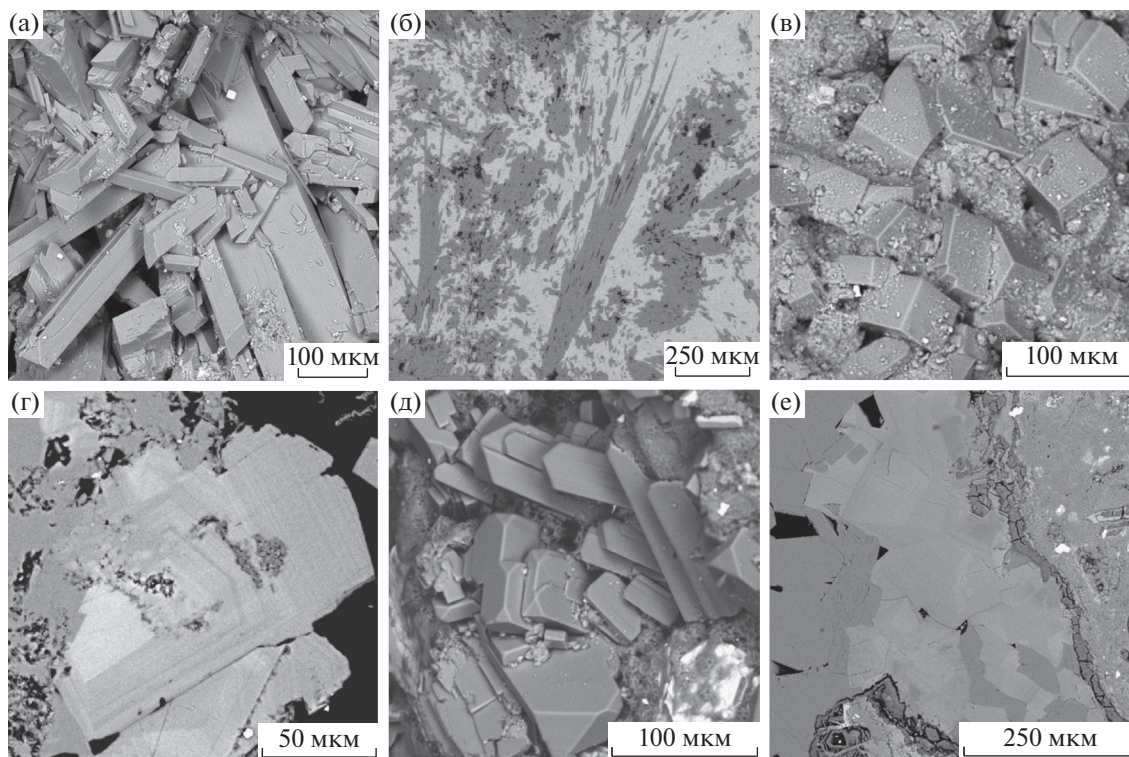


Рис. 4. Морфология и внутреннее строение цеолитов из аргиллизитов ВПП.

а – призматические кристаллы ломонтита из полости в аргиллизированном андезите, глубина 7 м; б – игольчатые кристаллы морденита (серое) в кальците (белое), аншлиф; в – кристаллы гейландита-Са в смектитовой массе; г – зональные кристаллы гейландита-Са, нарастающие на стильбит-Са (серое) на стенке трещины (аншлиф), ядро и светлые зоны в гейландите-Са обогащены барием; д – кристаллы стильбита-Са в смектитовой массе (белые зерна – пирит); е – стильбит-Са (серое слева) в сростании с зональным гейландитом-Са (оттенки светло-серого в центре) заполняют прожилки в измененном андезите (аншлиф), вдоль границ прожилка – смектит (темно-серое). Снимки BSE.

решением 4 см^{-1} , число сканов 100. Аналитические измерения проведены в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (Петропавловск-Камчатский), аналитики: М.А. Назарова, А.В. Сергеева.

ВИДОВОЙ СОСТАВ ЦЕОЛИТОВ ВОСТОЧНО-ПАУЖЕТСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ

Цеолитовая минерализация развивается во всех горизонтах толщи аргиллизитов термального поля, кроме верхнего, представленного каолиновыми глинами зоны сернокислотного выщелачивания (рис. 3). Цеолитовые отложения имеют белый цвет, нередко за счет присутствия в них кальцита. Максимальное количество цеолитов фиксируется в зоне перехода монтмориллонитовых “синих глин” в аргиллизированные андезиты и в самих интенсивно измененных андезитах, где они замещают до 20–30% объема породы. Цеолиты локализуются в виде обособлений неправильной формы размером до 3–5 см; отлагаются на стенках пустот и трещин в виде корок и щеток кристаллов размером до 0.6 мм; заполняют поры,

пустоты и трещины различной конфигурации и мощности, а также присутствуют в породе в виде отдельных мельчайших кристалликов и образованный неправильной формы. Густая сеть цеолитовых прожилков и материал, заполняющий пространство между обломками пород, подчеркивают брекчиевидную текстуру андезитов.

Ломонтит $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ присутствует в аргиллизитах в небольших количествах. Развивается, преимущественно, по плагиоклазам, а также образует самостоятельные кристаллы в измененной породе. Иногда встречается в пустотах в виде гнезд игольчатых кристаллов удлинено-призматического габитуса размером до 3 мм (рис. 4а). Жильный ломонтит наблюдается в виде плотных скоплений короткопризматических кристаллов клиновидной формы с совершенной спайностью размером до 0.1 мм в длину в массе, сложенной стильбитом-Са в ассоциации с опалом. Вероятно, мы наблюдаем несколько генераций ломонтита, что характерно для цеолитизированных пропилитов Паужетской ГС [Коробов, 2019].

У кристаллов ломонтита, образованного в трещинно-пустотном пространстве аргиллизирован-

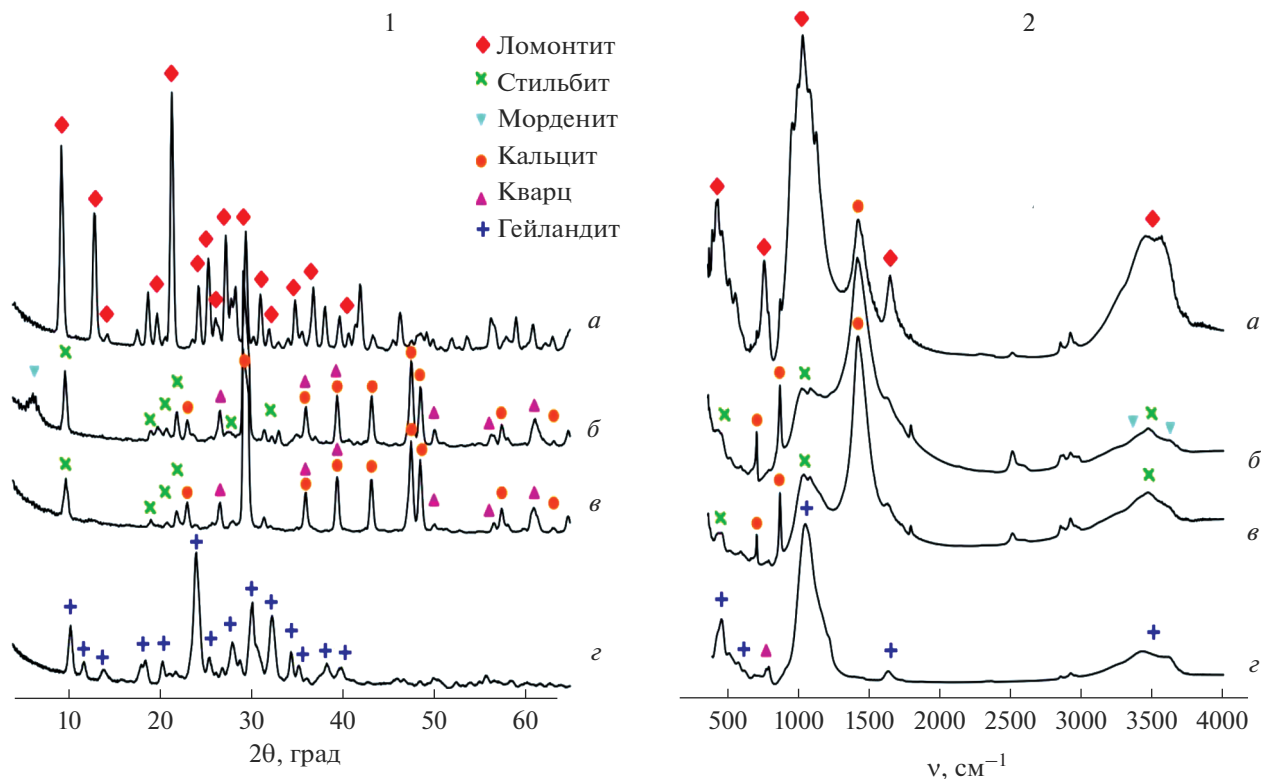


Рис. 5. Дифрактограммы (1) и инфракрасные спектры (2) ломонита (а), стильбита-Са и морденита в ассоциации с кварцем и магнийсодержащим кальцитом (б), стильбита-Са в ассоциации с кварцем и магнийсодержащим кальцитом (в), гейландита-Са с кварцем (г) из аргиллизитов ВПП.

ных андезитов на глубине около 7 м, определены параметры элементарной ячейки: $a = 14.72 \text{ \AA}$, $b = 13.08 \text{ \AA}$, $c = 7.56 \text{ \AA}$, $\beta = 112.0^\circ$. Ломонит имеет хорошую кристалличность, которая видна по четким рефлексам на дифрактограмме (рис. 5). В структуре данного цеолита отмечается высокое содержание тетраэдрически координированного алюминия, что отражается на виде ИК-спектра. В частности, наблюдаются четкие полосы около $765, 960, 968 \text{ см}^{-1}$, которые связаны с фрагментом $[\text{AlO}_4]$ и являются отличительной чертой спектров ломонита и цеолитов этого типа [Сергеева, 2019].

Морденит $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ имеет большое распространение в аргиллизированных андезитах. Он выполняет прожилки и пространство между обломками породы в виде сноповидных игольчатых бесцветных кристаллов или агрегатов белого цвета. Отдельные кристаллы достигают в длину 1 мм (см. рис. 4б). В более ранних прожилках морденит ассоциирует с хлоритом, в более поздних отложениях – с монтмориллонитом, кварцем, стильбитом-Са, гидросиликатом кальция (предположительно, окенитом) и карбонатом.

На дифрактограммах морденит идентифицируется по интенсивному, но размытому рефлексу

(110), расположенному около $6.4^\circ 2\theta$ (см. рис. 5). Остальные рефлексы морденита просматриваются слабо и не позволяют уточнить параметры элементарной ячейки. Размытость рефлексов свидетельствует о низкой степени раскристаллизации минерала. На ИК спектре основные полосы поглощения морденита расположены около $453, 1053, 1177, 1222, 3450, 3600 \text{ см}^{-1}$. Он отличается от других цеолитов профилем поглощения в области валентных колебаний молекул воды, $3000\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$ и наличием четких полос около 1177 и 1222 см^{-1} . В области $3000\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$ его полоса состоит из двух широких, сравнимых по интенсивности компонент, с максимумами около 3600 и 3450 см^{-1} . В области валентных и деформационных колебаний тетраэдров $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$, ниже 1200 см^{-1} , его спектр содержит две интенсивные полосы около 1053 ($\nu(\text{SiO}_4)$) и 453 ($\delta(\text{SiO}_4)$) см^{-1} , а также серию менее интенсивных полос.

Гейландит-Са $(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ распространен довольно широко, но в небольших количествах. Чаще всего минерал встречается в прожилках и пустотах “синих глин” совместно со стильбитом-Са. Для гейландита-Са характерен изометрический габитус кристаллов, размер которых не превышает 0.15 мм (см. рис. 4в). В срезе

кристаллы имеют трапециевидную форму, секториальное или зональное строение, которое обусловлено разным соотношением в составе зон и секторов таких элементов как Mg, Sr, Ba и K (см. рис. 4г). В менее кремнистых зонах содержание Sr, Ba и K почти в два раза выше, чем в более кремнистых, при примерно одинаковом содержании Ca. Гейландит-Ca кристаллизуется позже стильбита-Ca, выполняя пространство между кристаллами последнего и частично замещая его. При замещении в осветленных зонах по краю стильбита-Ca появляется барий (до 1.3 мас. % BaO).

Получены дифрактограммы и ИК спектры гейландита-Ca из образцов, которые были отобраны в пределах локальных выходов измененных пород на поверхности термального поля (см. рис. 5). Параметры элементарной ячейки гейландита-Ca, вычисленные по положению рефлексов на дифрактограмме, следующие: $a = 17.63 \text{ \AA}$, $b = 17.82 \text{ \AA}$, $c = 7.40 \text{ \AA}$, $\beta = 116.5^\circ$. По параметрам элементарной ячейки этот гейландит-Ca близок к природным гейландитам, содержащим в своем составе Ca, Sr, Ba, K и Na [Seryotkin, 2015]. На ИК спектре гейландита-Ca наблюдаются интенсивные полосы около 462, 1056, 3430, 3620 см^{-1} . В отличие от спектра морденита, здесь отсутствуют четкие полосы около 1177 и 1222 см^{-1} , а поглощение в диапазоне 3000–3650 см^{-1} имеет несимметричный характер – полоса около 3430 см^{-1} более интенсивна, чем полоса около 3620 см^{-1} .

Стильбит-Ca $\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ – самый распространенный в аргиллизитах минерал из группы цеолитов. Он отлагается в трещинах и на поверхности полостей в виде уплотненных полупрозрачных хорошо образованных пластинчатых кристаллов, их сростков, щеток и параллельно-листоватых агрегатов (см. рис. 4д, е). Кристаллы стильбита-Ca в длину достигают 0.6 мм и имеют разную габитусную форму – от удлиненных тонкопластинчатых и таблитчатых до изометричных толстотаблитчатых. На поверхности кристаллов иногда наблюдаются следы растворения.

В цементирующей массе аргиллизированных брекчий андезитов минерал наблюдается в виде сплошных масс, параллельно сросшихся пластинок, коротко- и удлиненно-столбчатых или клиновидной формы кристаллов и агрегатов, расщепленных сноповидных или радиально-лучистых образований. В более ранних прожилках стильбит-Ca ассоциирует с хлоритом, в более поздних мощных прожилках от края к центру можно наблюдать последовательно отложенные монтмориллонит, стильбит-Ca, гейландит-Ca, халцедон (или кварц) и кальцит.

Параметры элементарной ячейки стильбита-Ca следующие: $a = 13.62 \text{ \AA}$, $b = 18.26 \text{ \AA}$, $c = 11.28 \text{ \AA}$, $\beta = 127.8^\circ$. Эти параметры отвечают стильбиту-Ca состава $\text{Ca}_{3.5}\text{Na}(\text{Si}_{28}\text{Al}_8\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{40}$, но не исклю-

чаются и другие обменные катионы (K, Mg, Ba, Sr и др.). На ИК спектрах образцов со стильбитом-Ca полосы, отвечающие колебаниям тетраэдрического алюминия, очень слабые и накладываются на полосы кварца (см. рис. 5). В характере кривой поглощения в диапазоне 3000–4000 см^{-1} видны отличия спектров стильбита-Ca и ломонтита. Для ломонтита характерны две широкие интенсивные полосы с максимумами 3460 и 3560 см^{-1} , а на спектре стильбита-Ca – одна сравнительно узкая полоса 3620 см^{-1} и более широкая полоса с максимумом 3460 см^{-1} . На дифрактограммах в ассоциации со всеми цеолитами присутствует магнийсодержащий кальцит. Он отличается от чистого кальцита рефлексами, несколько смещенными в сторону больших углов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЦЕОЛИТОВ ВОСТОЧНО-ПАУЖЕТСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ ПО ДАННЫМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Существуют определенные ограничения электронно-зондового анализа при изучении высоководных цеолитовых минералов. Однако исследование цеолитов из щелочных массивов всего мира показало, что близкие по времени образования представители разных серий, в том числе допускающих полиморфизм, четко различаются по соотношениям главных или важных второстепенных компонентов [Пеков и др., 2004]. Расчет электронно-зондовых анализов этих цеолитов, в целом, показал хорошие результаты по стехиометрии, балансу зарядов и дефициту сумм. Результаты наших исследований позволяют сказать, что это справедливо и для цеолитов современной Паужетской ГС.

Предварительный анализ составов цеолитов показал, что по отношению атомных количеств Si/Al (2.05–5.31) и по содержанию основного компонента (CaO, мас. %), цеолиты ВПП относятся к средне- (2–3) и высококремнистым (>3) кальциевым разновидностям. На диаграмме Si/Al–CaO составы цеолитов разбиваются на 4 группы (рис. 6). В первой группе содержание CaO колеблется в пределах 8.75–12.36 мас. %, Si/Al – 2.02–2.34. Во второй группе – CaO 3.84–5.52, Si/Al 4.23–5.29; в третьей – CaO 4.44–7.01, Si/Al 2.75–3.80; в четвертой – CaO 6.13–9.25, Si/Al 2.83–4.28. Области составов двух групп с содержанием CaO 6.13–7.01 мас. % частично перекрываются. В этом случае отнесение анализа к той или иной группе осуществлялось согласно морфологии и особенностям внутреннего строения минерала. Таким образом, по химическому составу, морфологии и внутреннему строению минералы были определены как ло-

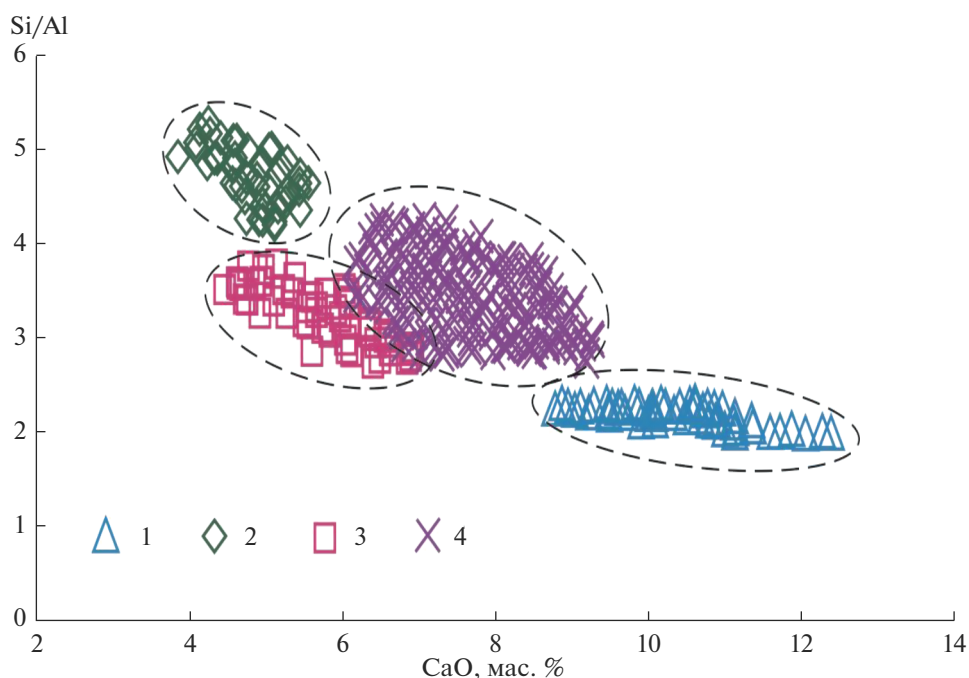


Рис. 6. Соотношение Si/Al (атомные количества) и CaO (мас. %) в цеолитах из аргиллизитов ВПП. 1 – ломонтит; 2 – морденит; 3 – гейландит-Са; 4 – стильбит-Са. Пунктиром ограничены области составов разных видов цеолитов.

монтит, морденит, гейландит-Са ($\text{Si}/\text{Al} < 4.0$) и стильбит-Са. Выделенные виды цеолитов подтвердились методами рентгеновской дифрактометрии и ИК спектроскопии.

Для расчета химического состава минералов использовано максимально возможное количество анализов – 1272: 79 анализов ломонтита, 108 – морденита, 103 – гейландита-Са и 973 – стильбита-Са. Из расчета исключены анализы, показавшие существенное отклонение от стехиометрии, баланс зарядов в которых превышал 10% в обе стороны [Passaglia, 1970; Passaglia, Sheppard, 2001]. Характерный состав цеолитов представлен в табл. 2. Усредненный состав цеолитов и пределы колебаний содержания главных компонентов приведены в табл. 3.

Состав каркаса цеолитов характеризуется величиной $T_{\text{Si}} = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$, которая показывает процент тетраэдров, занятых Si [Coombs et al., 1997; Passaglia, 1970; Passaglia, Sheppard, 2001]. У большинства цеолитов средняя величина T_{Si} превышает значения в их эмпирических формулах. Для ломонтита T_{Si} составляет 0.69, в то время как в эмпирической формуле это значение равно 0.67; у гейландита-Са – 0.76 против 0.75; у стильбита-Са – 0.77 против 0.75 (см. табл. 3). У морденита этот показатель немного ниже – 0.82 против 0.83. Диапазон значений T_{Si} у всех цеолитов ВПП совпадает с диапазоном значений, характерных для цеолитов этих видов, только у стильбита-Са макси-

мальная величина T_{Si} несколько выше и достигает 0.81 против 0.78 [Coombs et al., 1997; Passaglia, Sheppard, 2001]. Отклонения в составе природных цеолитов могут быть связаны с целым рядом причин, в том числе со структурными особенностями цеолитов, а также с присутствием в них “лишних” анионов или с неопределяемыми электронно-зондовым методом катионами (H^+ или H_3O^+) [Пеков и др., 2004].

Цеолиты имеют разную степень упорядоченности распределения Al и Si в каркасе, которая выражается отношением Si/Al. Для ломонтита с упорядоченным распределением значения Si/Al на диаграмме группируются компактно, для морденита и гейландита-Са с частично упорядоченным распределением область значений расширяется, а самые значительные вариации Si/Al наблюдаются в стильбите-Са с неупорядоченным распределением каркасных катионов (рис. 7). Кроме того, у гейландита-Са в распределении значений Si/Al появляется два тренда – “кремниевый” и “алюминиевый”, что, вероятно, связано с зональным строением минерала. В целом, значения T_{Si} и Si/Al у цеолитов ВПП указывают на обогащенность ломонтита, гейландита-Са и стильбита-Са кремнием, а морденита – алюминием.

Внекаркасные катионы в цеолитах представлены Mg, Ca, Sr, Ba, Na и K. Содержание главного катиона – Ca выше всего в ломонтите, в среднем 10.16 мас. % CaO. Затем следует стильбит-Са

Таблица 2. Химический состав цеолитов из аргиллизитов ВПП по данным энергодисперсионной спектроскопии (мас. %)

Минерал	Ломонтит			Морденит			Гейландит-Са			Стильбит-Са		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	51.39	51.82	49.06	65.74	65.98	67.34	56.94	56.52	57.20	59.00	58.14	57.83
Al ₂ O ₃	20.56	21.72	20.63	11.42	11.72	11.55	16.15	16.18	15.85	14.18	16.27	14.94
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.53	—
MgO	—	—	—	—	—	—	0.76	0.11	—	0.09	0.12	—
CaO	10.75	12.36	11.69	4.22	4.86	4.35	6.02	6.42	6.97	7.86	7.88	7.68
SrO	—	—	—	—	—	0.66	0.76	0.92	0.91	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	1.76	2.51	1.52	—	—	—
Na ₂ O	0.27	—	—	1.74	1.71	1.77	—	0.14	—	0.07	0.28	0.33
K ₂ O	0.14	—	—	0.29	0.19	0.19	0.89	0.82	0.78	—	0.67	—
Сумма	83.11	85.90	81.38	83.41	84.46	85.86	83.28	83.62	83.23	81.20	83.89	80.78

Формульные коэффициенты

	расчет на O ₄₈			расчет на O ₉₆			расчет на O ₇₂					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si	16.33	16.01	16.00	39.92	39.67	39.90	27.02	26.97	27.18	28.00	27.01	27.64
Al	7.71	7.92	7.94	8.18	8.31	8.08	9.04	9.11	8.89	7.94	8.92	8.42
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—
Σ к.а.	24.04	23.93	23.94	48.10	47.98	47.98	36.06	36.08	36.06	35.94	36.11	36.06
Mg	—	—	—	—	—	—	0.54	0.08	—	0.06	0.08	0
Ca	3.66	3.99	4.09	2.75	3.13	2.76	3.06	3.28	3.55	4.00	3.92	3.93
Sr	—	—	—	—	—	0.23	0.21	0.25	0.25	—	—	—
Ba	—	—	—	—	—	—	0.33	0.47	0.28	—	—	—
Na	0.17	—	—	2.05	1.99	2.03	—	0.13	—	0.06	0.25	0.31
K	0.06	—	—	0.22	0.15	0.14	0.54	0.50	0.47	—	0.40	—
Σ вн.к.	3.88	3.99	4.09	5.02	5.27	5.17	4.67	4.71	4.55	4.12	4.65	4.24

Примечание. Σ к.а. — сумма каркасных атомов, Σ вн.к. — сумма внекаркасных катионов.

Таблица 3. Усредненный состав цеолитов ВПП по данным энергодисперсионной спектроскопии (мас. %)

Минерал*	Ломонтит	Морденит	Гейландит-Са	Стильбит-Са
Формула**	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Структурный тип**	LAU	MOR	HEU	STI
Упорядоченность Si и Al**	У	Ч	Ч	Н
1	2	3	4	5
SiO ₂	$\frac{51.10}{48.39-54.56}$	$\frac{65.01}{62.21-69.00}$	$\frac{58.02}{54.82-62.83}$	$\frac{58.28}{52.65-66.49}$
Al ₂ O ₃	$\frac{19.55}{18.27-22.18}$	$\frac{11.75}{10.61-13.01}$	$\frac{15.44}{13.61-17.63}$	$\frac{14.41}{12.33-17.16}$
Fe ₂ O ₃	$\frac{0}{0-0.11}$	$\frac{0.01}{0-0.63}$	$\frac{0}{0-0}$	$\frac{0.03}{0-1.00}$
MgO	$\frac{0.01}{0-0.12}$	$\frac{0.01}{0-0.36}$	$\frac{0.58}{0-1.95}$	$\frac{0.07}{0-0.96}$
CaO	$\frac{10.21}{8.75-12.36}$	$\frac{4.87}{3.84-5.52}$	$\frac{6.18}{4.44-7.01}$	$\frac{7.68}{6.13-9.25}$
SrO	$\frac{0.01}{0-0.57}$	$\frac{0.28}{0-1.11}$	$\frac{0.53}{0-1.35}$	$\frac{0.15}{0-1.98}$
BaO	$\frac{0.01}{0-0.14}$	$\frac{0.01}{0-0.26}$	$\frac{1.37}{0.24-3.19}$	$\frac{0.06}{0-1.57}$
Na ₂ O	$\frac{0.16}{0-0.38}$	$\frac{1.43}{0.47-2.15}$	$\frac{0.05}{0-0.26}$	$\frac{0.15}{0-0.86}$
K ₂ O	$\frac{0.38}{0-0.92}$	$\frac{0.22}{0-0.59}$	$\frac{0.59}{0.13-0.98}$	$\frac{0.24}{0-1.25}$
Сумма	$\frac{81.43}{77.07-87.20}$	$\frac{83.59}{80.37-87.81}$	$\frac{82.77}{79.18-86.43}$	$\frac{81.12}{74.40-89.82}$
Д.С.А.	$\frac{18.57}{12.80-22.93}$	$\frac{16.41}{12.19-19.63}$	$\frac{17.23}{13.57-20.82}$	$\frac{18.48}{10.18-25.60}$
H ₂ O	$\frac{20.18}{12.98-26.13}$	$\frac{33.43}{23.62-41.46}$	$\frac{27.27}{26.52-28.59}$	$\frac{29.49}{14.57-44.18}$
Si	$\frac{16.56}{16.00-16.84}$	$\frac{39.56}{38.59-40.46}$	$\frac{27.46}{26.52-28.59}$	$\frac{27.70}{26.41-29.08}$
Al	$\frac{7.47}{7.17-7.96}$	$\frac{8.44}{7.66-9.15}$	$\frac{8.63}{7.52-9.66}$	$\frac{8.08}{6.80-9.41}$
Fe ⁺⁺⁺	$\frac{0}{0-0.03}$	$\frac{0.01}{0-0.29}$	$\frac{0}{0-0}$	$\frac{0.01}{0-0.35}$
Mg	$\frac{0.01}{0-0.06}$	$\frac{0.01}{0-0.34}$	$\frac{0.41}{0-1.31}$	$\frac{0.05}{0-0.68}$
Ca	$\frac{3.55}{3.12-4.09}$	$\frac{3.18}{2.55-3.53}$	$\frac{3.14}{2.22-3.58}$	$\frac{3.91}{3.14-4.75}$
Sr	$\frac{0}{0-0.11}$	$\frac{0.10}{0-0.40}$	$\frac{0.15}{0-0.37}$	$\frac{0.05}{0-0.54}$
Ba	$\frac{0}{0-0.02}$	$\frac{0}{0-0.06}$	$\frac{0.25}{0.04-0.60}$	$\frac{0.01}{0-0.30}$

Таблица 3. Окончание

Минерал*	Ломонтит	Морденит	Гейландит-Са	Стильбит-Са
Формула**	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Структурный тип**	LAU	MOR	HEU	STI
Упорядоченность Si и Al**	У	Ч	Ч	Н
1	2	3	4	5
Na	$\frac{0.10}{0-0.24}$	$\frac{1.69}{0.57-2.50}$	$\frac{0.05}{0-0.24}$	$\frac{0.13}{0-0.76}$
K	$\frac{0.15}{0-0.37}$	$\frac{0.17}{0-0.47}$	$\frac{0.36}{0.08-0.60}$	$\frac{0.15}{0-0.77}$
Сумма	$\frac{27.84}{27.97-27.99}$	$\frac{53.15}{52.54-54.08}$	$\frac{40.44}{39.69-41.08}$	$\frac{40.10}{39.51-41.34}$
$\Sigma_{\text{к.а.}}$	$\frac{24.03}{23.81-24.16}$	$\frac{48.00}{47.78-48.18}$	$\frac{36.08}{35.93-36.20}$	$\frac{35.79}{35.75-36.19}$
$\Sigma_{\text{вн.к.}}$	$\frac{3.81}{3.53-4.26}$	$\frac{5.15}{4.43-6.28}$	$\frac{4.35}{3.58-5.05}$	$\frac{4.31}{3.38-5.60}$
T_{Si}	$\frac{0.69}{0.67-0.70}$	$\frac{0.82}{0.81-0.84}$	$\frac{0.76}{0.73-0.79}$	$\frac{0.77}{0.74-0.81}$
Si/Al	$\frac{2.22}{2.02-2.34}$	$\frac{4.70}{4.23-5.29}$	$\frac{3.20}{2.75-3.80}$	$\frac{3.43}{2.83-4.28}$
$\text{H}_2\text{O}/\text{к.к.}$	$\frac{0.75}{0.74-0.76}$	$\frac{0.58}{0.58-0.59}$	$\frac{0.67}{0.66-0.67}$	$\frac{0.78}{0.77-0.78}$
FD	17.7	17.2	17.0	16.9
Ч.А.	79	108	103	973
O	48	96	72	72

Примечание. * Рекомендуемая номенклатура цеолитовых минералов [Coombs et al., 1997], ** [Gottardi, Galli, 1985; Armbruster, Gunter, 2001]. Минералы расположены в соответствии с классификационной системой, принятой Международной цеолитовой ассоциацией – IZA [Armbruster, Gunter, 2001]. Степень упорядоченности: У – упорядоченный, Ч – частично упорядоченный, Н – неупорядоченный. В числителе цифры вычислены как средние арифметические значения по всем анализам соответствующих минералов, в знаменателе – вариации содержания компонентов. Fe_2O_3 рассчитано, исходя из $\text{FeO}_{\text{общ.}}$. Д.С.А. – дефицит суммы в анализах. Содержание воды (H_2O) рассчитано по дефициту суммы анализов. $\Sigma_{\text{вн.к.}}$ – сумма внекаркасных катионов (Mg + Ca + Ba + Sr + Na + K); $\Sigma_{\text{к.а.}}$ – сумма каркасных атомов (Si + Al + Fe). $T_{\text{Si}} = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$. $\text{H}_2\text{O}/\text{к.к.}$ – отношение числа молекул воды в формуле к числу каркасных катионов. FD – плотность каркаса [Armbruster, Gunter, 2001]. Ч.А. – число анализов, по которым приведены данные. O – число атомов кислорода в формуле.

(7.68), гейландит-Са (6.18) и морденит (4.87 мас. % СаО). Расчет формулы стильбита-Са показывает, что по содержанию кальция он близок к стеллериту с формулой $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [Passaglia, Sheppard, 2001], который является чисто кальциевым членом изоморфного ряда структурной группы стильбита. Однако для надежной классификации стеллерита требуется дополнительное проведение точного рентгеноструктурного анализа.

Цеолиты достаточно хорошо различаются по содержанию второстепенных катионов. В ломонтите примеси второстепенных катионов неустойчивы и очень низки: MgO – 0.01, SrO – 0.01, BaO – 0.01, Na_2O – 0.16 и K_2O – 0.38 мас. %. В мордените в существенном количестве содержится Na (в

среднем 1.43 мас. % Na_2O), эпизодически в нем присутствует Sr (до 1.11 мас. % SrO). Гейландит-Са является главным концентратом Mg, Ba и K (в среднем 0.58 мас. % MgO, 1.37 BaO и 0.59 K_2O), а отдельные зоны в нем обогащены Sr (в среднем 0.53 мас. % SrO). При этом менее кремнистые зоны содержат более высокие концентрации K, Ba и Sr при примерно одном и том же количестве Са во всех зонах. В стильбите-Са средние содержания второстепенных катионов неустойчивы и невысоки, но в целом выше, чем в ломонтите: MgO – 0.07, SrO – 0.15 мас. %, BaO – 0.06, Na_2O – 0.15 и K_2O – 0.24 мас. % (см. табл. 3). Особенно отчетливо различия цеолитов в составе внекаркасных катионов видны на диаграмме Na–K–Sr (рис. 8).

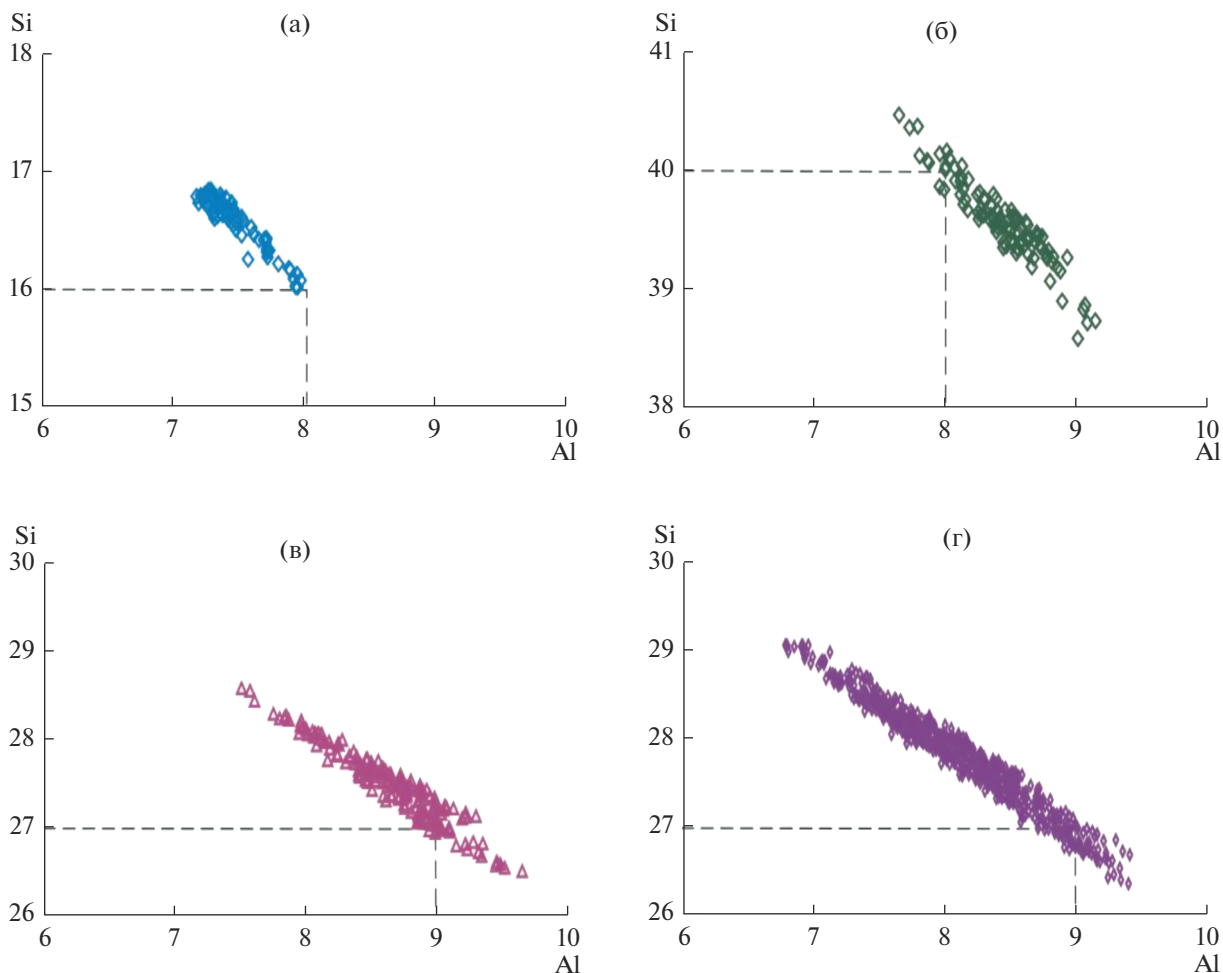


Рис. 7. Соотношение Si и Al (формульные единицы) в ломонтите (а), мордените (б), гейландите-Са (в) и стильбите-Са (г) из аргиллизитов ВПП. Пунктирными линиями показаны “идеальные” величины: Al_8Si_{16} – для ломонтита, Al_8Si_{40} – для морденита, Al_9Si_{27} – для гейландита-Са и стильбита-Са.

Общая последовательность накопления катионов в цеолитах ВПП во времени выглядит следующим образом: Ca + K (ломонтит) → Ca + Na (морденит) → Ca + K + Na + Sr (стильбит-Са) → Ca + Ba + K + Mg + Sr (гейландит-Са). Элементы расположены по убыванию.

Рассчитанное среднее количество воды в цеолитах в целом близко к количеству воды в формулах (см. табл. 3). Диапазон значений рассчитанного количества воды достаточно широк для ломонтита, морденита и стильбита-Са, что может быть связано с габитусными формами анализируемых кристаллов. Так, в анализах, сделанных вдоль удлинения игольчатых кристаллов морденита, содержание воды ниже, чем в анализах поперечного среза.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ ВОСТОЧНО-ПАУЖЕТСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ

Развитие цеолитовой минерализации в породах Паужетской ГС в целом подчинено вертикальной метасоматической зональности и контролируется температурой, химическим составом термальных растворов, их минерализацией и величиной pH [Набоко, 1963; Набоко и др., 1965; Коробов и др., 1992; Структура ..., 1993]. Согласно представлениям А.Д. Коробова, в современной гидротермальной системе цеолитовая фация входит в состав зоны аргиллизации пород области разгрузки парогидротерм [Коробов, 2019].

Известно, что температуры пород и геотермального теплоносителя современной Паужет-

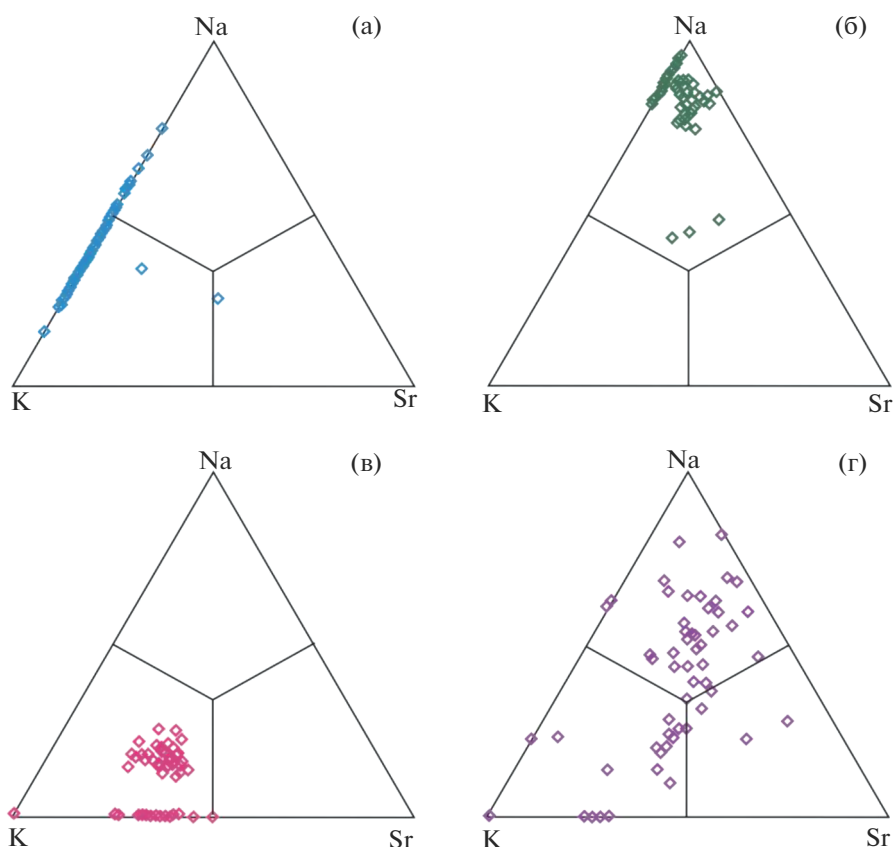


Рис. 8. Соотношения Na, K и Sr (атомные количества) в ломонтите (а), мордените (б), геиландите-Са (в) и стилъбите-Са (г) из аргиллизитов ВПП.

ской ГС достигают 200–220°C [Белюсов и др., 1976; Структура ..., 1993]. Соответственно, аргиллизация пород протекает при температурах не выше отмеченных. Изучение газовой-жидких включений во вторичных минералах показало [Коробов, 2019], что жильный кальцит, часто ассоциирующий с цеолитами, образуется при температуре 50–170°C, клиноптилолит (геиландит?) – 80–110°C, морденит – 90–135°C, а низкотемпературный β -леонгардит (ломонтит) – 170–180°C.

Измеренная температура керн “синих глин” из разреза ВПП (глубина 2–4 м) составляет 70–98°C. Температура подстилающих аргиллизированных андезитов выше – 105–110°C и, по-видимому, может достигать 150°C. Данные по температурному профилю зоны аргиллизации пород ВПП согласуются с последовательностью отложения цеолитов и их распределением в разрезе. В нижней части разреза (на глубине 6–10 м), при относительно высокой температуре, наибольшее распространение имеет морденит. Стилъбит-Са встречается на протяжении всего разреза, но отлагается позже морденита, а геиландит-Са отлагается позже стилъбита-Са и отмечен в значи-

тельных количествах только в верхней части разреза. Ломонтит эпизодически встречается на протяжении всего разреза, но чаще всего в нижних горизонтах приповерхностной зоны аргиллизации пород. По ранее полученным данным ломонтит особенно широко распространен в пронцаемых туфах средне- и нижнепаужетской подсветы (на глубине от 100–120 до 500 м) с температурой пластовых вод $\leq 200^\circ\text{C}$, где замещает до 50–60% измененной породы [Лебедев, 1979; Набоко и др., 1965; Набоко, 1980; Структура ..., 1993]. По экспериментальным данным метасоматическая граница между зоной развития ломонтита и зоной образования стилъбита при низком соотношении $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{общее}}$ и наличии в жидкой фазе NaCl, CO₂ и S находится при температуре ниже 150°C [Лиоу, 1971]. Соответственно, находит свое объяснение доминирование ломонтита при гидротермально-метасоматическом изменении туфов нижне- и среднепаужетской подсветы.

Гидротермы Паужетской ГС, вскрытые глубокими скважинами, близнеитральные или щелочные (pH 7.0–8.2), хлоридно-натриевые минерализованные (до 2.8–4.1 г/л), обогащены углекис-

Таблица 4. Средние (медианные) значения содержаний (г/л) компонентов поровых растворов в контрастных зонах сернокислотного и углекислотного выщелачивания ВПП

Показатель, компонент	Зона сернокислотного выщелачивания, глубина <3 м, $t < 70^{\circ}\text{C}$	Зона углекислотного выщелачивания, глубина >3 м, $t = 70-100-150^{\circ}\text{C}$
pH	3.69	7.09
HCO_3^-	0.001	0.589
F^-	0.003	0.01
Cl^-	0.028	0.071
SO_4^{2-}	1.686	0.311
Na^+	0.023	0.065
K^+	0.01	0.108
Ca^{2+}	0.017	0.39
Mg^{2+}	0.008	0.194
Fe^{2+}	0.028	0.005
Fe^{3+}	0.004	0.005
Al^{3+}	0.26	0.22
Sr^{2+}	0.00019	0.0006
Ba^{2+}	0.00024	0.00045
NH_4^+	0.008	0.022
H_3BO_3	0.007	0.014
H_4SiO_4 раств.	0.28	1.042
Минерализация	2.3	2.4

Примечание. Данные по содержанию Al, Sr и Ba получены методом индуктивно-связанной плазмы (ICP) в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск) с помощью масс-спектрометра высокого разрешения для высокоточного элементного анализа ICP/HRMS ELEMENT 2, аналитики: Г.П. Сандмирова, Е.В. Смирнова. Остальные анализы выполнены на базе АЦ ИВиС ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский), аналитики: С.В. Сергеева, В.В. Дунин-Барковская, А.А. Кузьмина, Н.А. Соловьева.

лотой и сероводородом, содержат повышенные концентрации кремнекислоты (до 0.8 г/л); сумма щелочных металлов в них резко преобладает над щелочноземельными, а содержание Sr достигает 1.1 мг/л [Пампура, 1980]. Одним из главных внекаркасных катионов в цеолитах является Ba, который, как и Sr, считается глубинным элементом. По результатам анализа, выполненного нами в Институте геохимии СО РАН методом ICP-MS (аналитик Г.П. Сандмирова), содержание Ba в воде, изливающейся из скважины ГК-3, достигает 0.053 мг/л.

Предполагается, что термальные воды ВПП представляют собой различного типа конденсаты [Пампура, 1977]. Близповерхностные конденсаты парогазовых струй в центральной части поля представлены бикарбонатно-аммонийными кальциевыми водами низкой минерализации (0.035–0.2 г/л) с pH 7–8, содержание Sr в них колеблется от 0.1 до 0.6 мг/л. Они содержат большое количество растворенной углекислоты и сероводорода (CO_2 – 0.265–0.348 г/л, H_2S – 0.039–0.073 г/л). Поверхностные конденсаты из грязевых воронок имеют более кислый (pH 3–4) сульфатно-аммонийный магний-кальциевый состав с минерализацией до 0.7 г/л, высокими концентрациями железа, цинка и кремнекислоты. В конденсатах сумма щелочноземельных элементов преобладает над щелочными. Известно, что конденсатные воды зоны разгрузки гидротермальной системы формируются под влиянием свободно циркулирующих, в т. ч. напорных восходящих растворов [Пампура, 1977]. На примере ВПП, а также Южно-Камбального Центрального термального поля, нами было показано, что зоны карбонатизации и цеолитизации пород, а также зоны с фосфатной и кремнисто-карбонатно-сульфидной минерализацией в основании толщи гидротермальных глин образуются за счет поступления глубинных щелочных термальных вод, их вскипания и, по-видимому, активного смешения с конденсатами парогазовых струй [Рычагов и др., 2017, 2021].

Поровые растворы формируются при взаимодействии глубинного флюида с вмещающей породой, происходит активное выщелачивание эндогенных минералов. Поэтому растворы имеют более сложный химический состав, они более минерализованные (до 6–7 г/л) и в большей степени обогащены кремнеземом [Рычагов и др., 2017]. По составу поровых растворов в разрезе термального поля отчетливо выделяются две зоны – серно- и углекислотного выщелачивания. В зоне сернокислотного выщелачивания, представленной, преимущественно, каолинитовыми глинами, средние (медианные) значения сумм щелочных метал-

лов (по 23 анализам) составляют 0.033 г/л, щелочноземельных – 0.025 г/л, рН раствора – 3.7; отмечается высокое содержание железа (0.032 г/л), низкое – аммония (0.008 г/л) (табл. 4). Значения таких микроэлементов, как Sr и Ba, равны 0.19 и 0.24 мг/л соответственно. Общая минерализация растворов равна 2.3 г/л.

В зоне углекислотного выщелачивания с преимущественным развитием монтмориллонитовых глин и широким развитием цеолитовой минерализации (прежде всего, стильбита-Са), рН возрастает до 7 и выше, уменьшается содержание сульфат-ионов и начинает доминировать гидрокарбонат-ион, количество которого составляет 0.6 г/л. Содержание хлора и фтора возрастает в три раза – до 0.071 и 0.01 г/л соответственно. Сумма щелочных металлов составляет 0.2 г/л, калий доминирует над натрием по сравнению с их отношением в вышележащем горизонте. Содержания кальция и магния резко возрастают и в сумме могут достигать 0.6 г/л. Значения Sr и Ba в этой зоне также возрастают до 0.6 и 0.45 мг/л соответственно. Общая минерализация растворов в среднем равна 2.4 г/л, но достигает 6–7 г/л.

Полученные значения концентраций ионов являются отражением составов тех растворов, которые послужили средой для образования цеолитов. При этом выдерживается общая тенденция изменения состава поровых растворов по разрезу термального поля – рост концентраций компонентов к основанию толщи глин и сохранение таковых ниже в аргиллизированных андезитах. Значения рН и температуры к основанию разреза также возрастают. Соответственно, именно в основании толщи гидротермальных глин и в аргиллизированных андезитах наблюдается наиболее интенсивное развитие цеолитовой минерализации.

Известно, что для синтеза цеолитов используют щелочные растворы [Мамедова, 2019; Сендеров, Хитаров, 1970]. В таких растворах ионы $[H_nSiO_4]^{n-4}$ и $[Al(OH)_4]^-$ тетраэдрической координации образуют цепи по механизму поликонденсации, в результате чего в растворе формируются гетерополицепи, которые являются исходными строительными блоками цеолитовых каркасов [Айлер, 1982; Жданов и др., 1981].

Щелочность термальных растворов Паужетского месторождения обусловлена, прежде всего, высоким содержанием в них карбонат-иона. По мере подъема вод к верхним горизонтам месторождения происходит дегазация растворов по схеме $2HCO_3^- = CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O$. Образующийся карбонат-ион вступает в реакцию с водой с об-

разованием щелочи: $H_2O + CO_3^{2-} = HCO_3^- + OH^-$. При высоких температурах, если раствор обогащается карбонат-ионом и катионами щелочных металлов (что может происходить в недрах Паужетской ГС в результате привноса редких и основных щелочных элементов глубинными термальными водами [Структура ..., 1993]), превращение идет активно и рН может достигать 10. Такие воды обладают повышенной агрессивностью в отношении многих алюмосиликатов, но среднекремнистые цеолиты (в частности, ломонтит), достаточно устойчивы [Копорулин, 2013]. В Паужетской ГС высокая щелочность характерна также для поровых растворов из глубинных зон развития ломонтита. Поровый раствор здесь имеет усложненный хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый состав, высокую минерализацию (около 10 г/л), повышенное содержание кремнезема и рН 8–10 [Набоко, 1980]. Снижение характеристик поровых растворов зоны приповерхностной аргиллизации пород ВПП обусловлено процессами смешения восходящих гидротерм с конденсатными водами, что мы отмечали выше, а также окислением серосодержащих соединений и солей железа в растворе [Сергеева и др., 2022].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в разрезе аргиллизированных пород Восточно-Паужетского термального поля цеолитовая минерализация имеет широкое распространение. Она представлена четырьмя видами цеолитов: ломонтитом, морденитом, гейландитом-Са и стильбитом-Са. Наибольшее распространение среди них имеет стильбит-Са.

Цеолиты формируются в зоне углекислотного выщелачивания при относительно невысоких давлениях (от 2–3 до 6 атм.) и температуре от 150°C и ниже. При этом минералообразующие растворы имеют характеристики, близкие к гидротермам, поступающим из нижнего водоносного горизонта Паужетского геотермального месторождения: хлоридно-натриевый состав с высоким содержанием карбонат-иона и преобладанием щелочноземельных элементов над щелочными, повышенные концентрации растворенного и коллоидного кремнезема и гидроксоалюминат-ионов, высокие концентрации Sr и Ba, рН = 6–8 (в основании разреза ≥ 9).

Анализ большого массива данных по химическому составу каждого вида цеолита (ранее такие исследования не проводились) показал, что состав внекаркасных катионов цеолитовых минералов

определяется составом термальных растворов, обогащенных выщелоченными из алюмосиликатов элементами, среди которых существенную роль играют такие элементы как Ca, Mg, Sr, Ba, Na и K. Вхождение этих элементов в структуру цеолита зависит, вероятнее всего, от особенностей строения самого цеолита и его селективной способности. Например, на поздних этапах гидротермального процесса главным концентратором Ba и Sr среди цеолитов является широкопористый гейландит-Sa с субслоистым строением каркаса. Стоит также отметить, что Ba и Sr в цеолитовых минералах Паужетской ГС определены впервые, и их присутствие в составе цеолитов еще раз подтверждает глубинный щелочной характер термальных растворов.

Пространственное сонахождение разных видов цеолитов в измененных породах ВПП свидетельствует об их устойчивости в данных условиях. При этом видовой состав цеолитов отражает изменение физико-химических параметров среды минералообразования как в целом в гидротермальной системе, так и в приповерхностной зоне разгрузки гидротерм: наблюдается общая тенденция смены среднекремнистого ломонтита в пропилитах глубоких горизонтов гидротермальной системы и в измененных андезитах основания толщи глин на высококремнистый стильбит-Sa в аргиллизитах термального поля.

Таким образом, подтверждается общий вывод о регрессивной направленности процессов гидротермального изменения пород Паужетской ГС, выражающийся в последовательной смене стадий гидротермального метаморфизма от среднетемпературных пропилов палеоэтапа к современным низкотемпературным аргиллизитам [Коровов, 2019; Структура..., 1993]. Снижение температуры пород снизу вверх по разрезу и падение парциального давления углекислого газа в поднимающихся к дневной поверхности термальных водах в закрытой системе приводит к их ошелачиванию (повышению щелочности среды) и широкому развитию среднекремнистых кальциевых цеолитов, прежде всего, ломонтита. В приповерхностных зонах аргиллизации пород в открытой системе на фоне снижения всех показателей среды минералообразования создаются благоприятные условия для отложения, преимущественно, высококремнистых кальциевых цеолитов, в основном, из группы стильбита. При этом формирующаяся последовательность цеолитообразования (ломонтит → морденит → стильбит-Sa → гейландит-Sa) в зоне интенсивной разгрузки щелочных растворов в основании толщи гидротермальных глин, в определенной степени отра-

жает смену фаций цеолитов в глубоких горизонтах Паужетской ГС. Такая корреляция представляет большой интерес: последовательная смена фаций цеолитообразования в приповерхностной зоне разгрузки гидротерм может служить критерием оценки изменения условий минералообразования в недрах длительноживущей гидротермальной системы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны всем коллегам Южнокамчатско-Курильской экспедиции за практическую поддержку при полевых работах и сотрудникам АЦ ИВиС ДВО РАН и Института геохимии СО РАН (г. Иркутск) за большой объем аналитических исследований.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-00102).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айлер Р.* Химия кремнезёма. Часть I. М.: Мир, 1982. 416 с.
- Белоусов В.И., Сугробов В.М., Сугрובה Н.Г.* Геологическое строение и гидрогеологические особенности Паужетской гидротермальной системы // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 23–57.
- Бетехтин А.Г.* Минералогия. М.: Госгеоллиздат, 1950. 957 с.
- Буров А.И., Козовая Т.В., Сибгатуллин А.Х. и др.* Цеолитсодержащие породы Камчатки // Природные цеолиты России: геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды. Т. 1. Новосибирск: Ин-т минералогии и петрографии СО РАН, 1992. С. 45–48.
- Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.
- Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. и др.* Природные сорбенты СССР. М.: Недра, 1990. 206 с.
- Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки. М.: Наука, 1980. 172 с.
- Ероцев-Шак В.А.* Гидротермальный субповерхностный литогенез Курило-Камчатского региона. М.: Наука, 1992. 132 с.
- Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты: кристаллизация, структурно-химическое модифицирование, адсорбционные свойства. М.: Химия, 1981. 264 с.
- Карпов Г.А.* Экспериментальные исследования минералообразования в геотермальных скважинах. М.: Наука, 1976. 172 с.
- Копорулин В.И.* О формировании ломонтита в осадочных отложениях (на примере осадочных толщ России) // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 2. С. 128–144.

- Коробов А.Д.* Гидротермальный литогенез в областях наземного вулканизма. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 2019. 120 с.
- Коробов А.Д., Гончаренко О.П., Рихтер Я.А. и др.* Стадийность постмагматических процессов Паужетской гидротермальной системы (Южная Камчатка) // Современное вулканогенно-гидротермальное минералообразование. Часть I. Владивосток, 1992. С. 81–94.
- Коссовская А.Г.* Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций // Литология и полез. ископаемые. 1975. № 2. С. 23–44.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д., Кац М.Я.* Генетические типы цеолитов клиноптилолит–гейландитовой группы континентов и океанов // Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 8–30.
- Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1971. 606 с.
- Лебедев Л.М.* Минералы современных гидротерм. М.: Наука, 1979. 200 с.
- Мамедова Г.А.* Модификация природного цеолита Нахчывана в щелочной среде // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 1. С. 65–73.
- Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрей / Пер. с англ. Л.: Недра, 1985. 512 с.
- Набоко С.И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.
- Набоко С.И.* Закономерности формирования цеолитовых пород в областях разгрузки гидротермальных систем // Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 38–53.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Высококремнистые цеолиты Долины Гейзеров на Камчатке // Бюлл. вулканол. станций. 1978. № 55. С. 101–106.
- Набоко С.И., Карпов Г.А., Розникова А.П.* Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование // Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965. С. 76–118.
- Набоко С.И., Лебедев Л.М.* Современное гидротермальное образование ломонтита на Паужетке // Современный вулканизм Северо-Восточной Сибири. М.: Наука, 1964. С. 78–83.
- Наседкин В.В., Соловьева Т.Н., Нистратова И.Е. и др.* Сравнительная характеристика минерального состава цеолитовых пород горы Ягодной и продуктов современного минералообразования долины р. Банной, п-ов Камчатка // Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1988. С. 70–85.
- Пампура В.Д.* Гидротермальная активность Паужетской вулcano-тектонической депрессии // Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки. М.: Наука, 1980. С. 139–156.
- Пампура В.Д.* Минералообразование в гидротермальных системах. М.: Наука, 1977. 204 с.
- Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965. 208 с.
- Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В. и др.* Цеолиты щелочных массивов. М.: Ассоциация “Экост”, 2004. 168 с.
- Петрова В.В.* Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезе. М.: ГЕОС, 2005. 247 с.
- Природные цеолиты / Под ред. А.Г. Коссовской. М.: Наука, 1980. 230 с.
- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В.* Гидротермальные глины и пирит геотермальных полей: значение в геохимии современных эндогенных процессов (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2009. № 2. С. 39–55.
- Рычагов С.Н., Кравченко О.В., Нурдаев А.А., Чернов М.С.* Литология толщи глин Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Материалы XXII научной конференции, посвященной Дню вулканолога: “Вулканизм и связанные с ним процессы”, 28–29 марта 2019 г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2019. С. 213–216.
- Рычагов С.Н., Сандимирова Е.И., Кравченко О.В., Чернов М.С.* Влияние щелочного флюида на зону аргиллизации современной гидротермальной системы // Материалы XIII Всероссийского Петрографического совещания (с участием зарубежных ученых): “Петрология и геодинамика геологических процессов”, Иркутск, 6–13 сентября 2021 г. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. Т. 3. С. 25–29.
- Рычагов С.Н., Сергеева А.В., Чернов М.С.* Минеральные ассоциации основания толщи глин как индикаторы флюидного режима Паужетской гидротермальной системы (Камчатка) // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36. № 6. С. 90–106.
- Сандимирова Е.И., Рычагов С.Н., Чубаров В.М.* Цеолиты в аргиллизитах Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Материалы XIII Всероссийского Петрографического совещания (с участием зарубежных ученых): “Петрология и геодинамика геологических процессов”, Иркутск, 6–13 сентября 2021 г. Иркутск: Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. Т. 3. С. 52–54.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И.* Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970. 283 с.
- Сергеева А.В.* Спектральная характеристика ломонтита Восточно-Паужетского термального поля // Материалы научной конференции, посвященной Дню вулканолога: “Вулканизм и связанные с ним процессы”, 28–29 марта 2019 г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2019. С. 228–231.
- Сергеева А.В., Житова Е.С., Нурдаев А.А., Назарова М.А.* Моделирование процесса минералообразования на термоаномалиях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (рН) // Вулканология и сейсмология. 2022. № 1. С. 39–53.
- Структура гидротермальной системы. М.: Наука, 1993. 298 с.

- Супрычев В.А., Кирикилица С.И.* Генетическая типизация цеолитов стратифицированных формаций. М.: Наука, 1980. 51 с.
- Супрычев В.А.* Цеолиты вулканогенных и плутоногенных рудных формаций // Изв. вузов. Геология и разведка. 1978. № 9. С. 54–60.
- Супрычев В.А.* Метагенетические цеолиты стадий катагенеза и протометаморфизма осадочных и осадочно-вулканогенных формаций // Изв. вузов. Геология и разведка. 1980. № 1. С. 37–42.
- Феофилактов С.О., Рычагов С.Н., Букатов Ю.Ю. и др.* Новые данные о строении зоны разгрузки гидротерм в районе Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2017. № 5. С. 36–50.
- Ферсман А.Е.* Цеолиты России и их минералогия. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 567–702.
- Челищев Н.Ф.* К вопросу о номенклатуре и классификации природных цеолитов // Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 99–103.
- Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф.* Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
- Шевчук В.Д.* Перспективы и проблемы промышленного использования природных цеолитов Камчатки // Горный Вестник Камчатки. 2008. Вып. 3. С. 32–34.
- Armbruster T., Gunter M.E.* Crystal Structures of Natural Zeolites // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001. V. 45. № 1. P. 1–67.
- Aoki M.* Hydrothermal alteration of chabazite // J. Japan Assoc. Miner. Petr. Econom. Geol. 1978. V. 73. P. 155–166.
- Barth-Wirching U., Holler H.* Experimental studies on zeolite formation conditions // Eur. J. Miner. 1989. V. 1. № 4. P. 489–506.
- Boles J.R.* Zeolites in deep-sea sediments. Mineralogy and geology of natural zeolites // Miner. Soc. Amer. 1977. V. 4. P. 130–163.
- Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T. et al.* Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names // The Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. P. 1571–1606.
- Coombs D.S., Ellis A.J., Fyfe W.S., Taylor A.M.* The zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses // Geochim. Cosmochim. Acta. 1959. V. 17. № 1/2. P. 53–107.
- Gottardi G.* The genesis of zeolites // Eur. J. Mineral. 1989. V. 1. № 4. P. 479–487.
- Gottardi G., Galli E.* Natural Zeolites // Part of the Minerals and Rocks book series // Minerals. 1985. V. 18. 409 p.
- Jijima A., Utada M.* A critical review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japan // Jap. J. Geol. and Geogr. 1972. V. 42. № 1/4. P. 61–83.
- Liou J.G.* Stilbite–laumontite equilibrium // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1971. V. 31. № 3. P. 171–177.
- Marantos I., Christidis G.E., Ulmanu M.* Zeolite formation and deposits // Natural Zeolites Handbook. Bentham Science Publishers Ltd, 2011. P. 19–36.
- Moncure G.K., Surdam R.C., Mokague H.L.* Zeolite diagenesis below Pahute Mesa, Nevada test site // Clays and Clay Miner. 1981. V. 29. № 5. P. 385–396.
- Mumpton F.A.* La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America J. 1999. V. 96. № 7. P. 3463–3470.
- Ortiz F.A.Q., Valenzuela J.T., Reyes C.A.R.* Zeolitization of Neogene sedimentary and pyroclastic rocks exposed in Paipa (Boyaca), in the Colombian Andes: simulating their natural formation conditions // Earth Sci. Res. J. 2011. V. 15. № 2. P. 2–20.
- Passaglia E., Sheppard R.A.* The Crystal Chemistry of Zeolites // Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001. V. 45. P. 69–116.
- Passaglia E.* The crystal chemistry of chabazites // American Mineralogist. 1970. V. 55. P. 1278–1301.
- Rochler H.W.* Zonal distribution of montmorillonite and zeolites in Laney Shala Member of the Green River Formation in the Washakie Basin, Wyoming // Geol. Survey Professional Paper. Washington: United States Government Printing Office, 1972. № 800-B. P. 121–124.
- Rychagov S.N., Sandimirova E.I., Chernov M.S., Sergeyeva A.V.* Formation of Alkaline Mineralization in Acid Leaching Zone of Pauzhetka Hydrothermal System (South Kamchatka) // Proceedings of XXXV International Conference Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits, Moscow, 3–7 September 2018. M.: GEOKHI RAS, 2018. P. 255–259.
- Sheppard R.A.* Zeolites in sedimentary rocks // Geol. Survey Professional Paper. Washington: United States Government Printing Office, 1973. № 820. P. 279–310.
- Sheppard R.A., Gude A.J.* Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in Tuffaceous Rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona // Geol. Survey Professional Paper. Washington: United States Government Printing Office, 1973. № 830. P. 543–578.
- Seryotkin Y.V.* Influence of content of pressure-transmitting medium on structural evolution of heulandite: Single-crystal X-ray diffraction study // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 214. P. 127–135.
- Smith J.V., Rinaldi R., Dent Glasser L.S.* Structures with a Chabazite Framework: II. Hydrated Ca-Chabazite at Room Temperature // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 45–53.
- Zozulya D.R., Kullerud K., Ravna E.K. et al.* Mineralogical and Geochemical Constraints on Magma Evolution and Late-Stage Crystallization History of the Breivikboth Sili-carbonatite, Seiland Igneous Province in Northern Norway: Prerequisites for Zeolite Deposits in Carbonatite Complexes // Minerals. 2018. V. 8. № 537. P. 1–23.

Zeolite Mineralization in Argillizites of the East Pauzhetka Thermal Field as the Indicator of Alkaline Fluid Unloading in the Modern Hydrothermal System (Southern Kamchatka)

E. I. Sandimirova^{1, *}, S. N. Rychagov^{1, **}, A. V. Sergeyeva¹, and V. M. Chubarov¹

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

**e-mail: sand@kscnet.ru*

***e-mail: rychn@kscnet.ru*

In argillizites of the East Pauzhetka thermal field of Pauzhetka hydrothermal system the zone of an intensive zeolitization which is presented by average- and high-siliceous calcic types of zeolites – lomontite, mor-denite, geilandite-Ca and stilbite-Ca is revealed. It is most widespread stilbite-Ca. Zeolites well differ as based on the ratio of Si and Al entering a framework of zeolites and on the maintenance of extra frame cations (Ca, Mg, Na, K, Sr, Ba). The zeolites formation are happens in the lower horizons of hydrothermal clays and in the argillizirovanny andesites of the basis of thickness and when unloading deep alkaline chloridno-sodium solutions and their mixture to acid vapor condensates. The formed sequence of zeolites in a near-surface zone of unloading of alkaline solutions to some extent reflects change of zeolites facies in the deep system horizons: from average-siliceous lomontite – to high-siliceous stilbite-Ca. The general conclusion about regressive orientation of processes of hydrothermal metamorphism in structure of the Pauzhetka system is confirmed – from medium temperature ancient propylites to modern low-temperature argillizites.

Keywords: hydrothermal system, argillizites, unloading alkaline solutions, average- and high-siliceous zeolites