

УДК 551.217 (552.12)

ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ ЯГОДНИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КАМЧАТСКИЙ КРАЙ)

© 2024 г. П. Е. Белоусов^{а, *}, А. О. Румянцева^а, П. Э. Кайлачаков^{а, б}

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН),
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^бРоссийский университет дружбы народов, Инженерная академия (РУДН),
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: pitbl@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 10.10.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Данная работа посвящена типизации, изучению особенностей состава и свойств гидротермальных цеолитов Ягоднинского месторождения (Камчатский край), образовавшихся по вулканическим породам. Для проведения исследований были использованы рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, определена величина удельной поверхности, распределение пор по размерам, а также емкость катионного обмена цеолитов. В результате исследований выделено 4 основных типа пород: исходные не измененные перлиты, собственно цеолиты, цеолитизированные туфы, а также слабоцеолитизированные туфобрекчии. Содержание минералов группы цеолита достигает 70%, и в основном представлены клиноптилолитом и в меньшей степени морденитом, стильбитом и гейландитом. Цеолиты относятся к щелочному типу, емкость катионного обмена которых составляет 205.9 мг-экв/100 г. Установлено, что образование цеолитов происходило в основном по перлитам и туфобрекчиям. Отмечено, что цеолиты Ягоднинского месторождения обладают высоким качеством сырья и являются перспективным объектом для дальнейшей разработки.

Ключевые слова: Камчатка, вулканические породы, Ягоднинское месторождение, цеолит, перлит, клиноптилолит, природные сорбенты, гидротермальный генезис

DOI: 10.31857/S0203030624030011, EDN: JRAVLI

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты — ценное индустриальное сырье: помимо сорбентов, цеолиты используются в нефтехимии, строительстве, сельском хозяйстве, животноводстве, пищевой промышленности и медицине. Цеолиты представляют собой группу минералов, таких как клиноптилолит, морденит, гейландит, шабазит и ряд др. За счет изоморфных замещений и специфической структуры цеолиты обладают высокой емкостью катионного обмена, чем и обусловлена их эффективность в качестве сорбента при сорбции тяжелых металлов и некоторых органических соединений.

На территории России выявлено около 120 месторождений и проявлений цеолитов, однако государственным балансом запасов учитываются всего 18 месторождений цеолитов с запасами категории $A+B+C_1$ — 594 млн т и категории C_2 — 799 млн т [Государственный баланс, 2019]. Из них разрабатывается только 3 месторождения: Хотынецкое (Орловская область), Хонгуруу (Республика Саха) и Холинское (Забайкальский край). Всего же в мире добывают порядка 944 тыс. т цеолита ежегодно. Россия занимает 10 место, с годовой добычей цеолитового сырья порядка 60–80 тыс. т. Также несколько тысяч тонн цеолитового сырья ежегодно импортируются Россией из стран ближнего зарубежья.

В России цеолиты в основном применяются в качестве наполнителей в бетон, при производстве пеностекла, как пищевая добавка для людей и животных, конденсатор влаги и грунт для растений, а также в качестве гигиенических подстилок для животных. Использование вулканических цеолитов с целью очистки бытовых и производственных вод весьма ограничено. Основными требованиями к качеству цеолитового сырья являются емкость катионного обмена, содержание минералов группы цеолита, прочностные свойства породы, а также отсутствие вредных примесей, тяжелых металлов и радионуклидов.

Столь незначительная степень освоения цеолитового сырья в России в основном связана с тем, что высококачественные вулканические цеолиты приурочены к дальневосточному региону и имеют сложную логистику.

Рассматривая условия образования цеолитов, можно выделить их основные генетические типы: вулканогенно-осадочные, гидротермально-метасоматические и осадочные [Дистанов, 2000]. В России выявлены все три типа.

1. Для **осадочного типа** месторождений цеолитов характерно образование в морских, платформенных бассейнах со спокойной гидродинамической обстановкой, в условиях гумидного или полуаридного климата. Материалом для образования служат алюмосиликатные гели, глинистые минералы и аморфный биогенный кремнезем (диатомовые водоросли, трепел). Этот материал поступает с речными стоками в морские и озерные бассейны. Для данного типа характерны месторождения, так называемого цеолитсодержащего трепела, диатомита и опоки, в которых содержание цеолитов не превышает 30–35% [Белоусов, 2023]. Месторождения этого типа широко распространены в центральной России и Сибири.
2. Цеолиты **вулканогенно-осадочного типа** образуются в условиях морских и озерных бассейнов в аридном или гумидном климате. Необходимое условие для их образования — высокий pH среды осадконакопления (>7.5), замкнутый тип бассейна седиментации или наличие стоячих вод, низкое соотношение вода/вулканический

пепел, избыток свободного кремнезема и достаточное количество щелочей в растворе. Процесс цеолитообразования связан с девитрификацией вулканического пепла и туфов в щелочных растворах. Окончательное формирование цеолитизированной залежи происходит на стадии диагенеза. В плане тектонической позиции, данный тип месторождений приурочен к областям мезозойско-кайнозойской складчатости и активизации, окраинно-континентальным и рифтогенным структурам: зоны краевых платформ, межгорных впадин и областям активного тектонического режима. Зачастую, цеолиты данного генетического типа, как и бентонитовые глины [Белоусов, Румянцева, 2023], образуются в пространственной связи с угольными бассейнами, но в отличие от бентонитов расположены по их периферии. Цеолиты представлены клиноптилолитом, гейландитом, филлипситом и т.д.

3. Ягоднинское месторождение относится к **гидротермальному типу**, процесс образования которого схож с вулканогенно-осадочным типом — метасоматическое замещение туфов и вулканических пород кислого состава в результате низкотемпературного выщелачивания. Данный тип месторождений приурочен к вулканическим поясам, когда месторождения формируются на склонах палеовулканов, и иногда располагаются вблизи зон глубинных разломов. Цеолиты гидротермального генезиса зачастую залегают в одной геологической структуре с месторождениями перлитов и бентонитов, а иногда находятся и в пределах одного комплексного месторождения. Для данного типа характерно высокое качество сырья.

Основные исследования геологического строения и минерального состава пород Ягоднинского месторождения пришлось на 1980–1990 гг. и отображены в работе В.В. Наседкина

[Наседкин, 1985] и отчетах¹ Л.П. Жданова и А.В. Маханько. Современные исследования посвящены петрофизическим свойствам цеолитов [Demina, 2015] и изменениям физико-механических свойств перлитов [Фролова, 2017].

Основная цель данной статьи – проведение типизации гидротермальных цеолитов Ягоднинского месторождения на основе детальных минералогических исследований, выявление структурно-текстурных особенностей пород, а также в изучение их свойств.

ГЕОЛОГИЯ ЯГОДНИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ягоднинское месторождение расположено на юге п-ова Камчатка в Елизовском районе, в 60 км к западу от г. Петропавловска-Камчатского, в 5 км к северу от Больше-Банных термальных источников и находится вблизи одноименного месторождения перлитов. Район представляет горно-вулканическую область с абсолютными отметками 900–1200 м.

В геологическом отношении район приурочен к Верхнекарымшинской вулcano-тектонической структуре, входящей в Южно-Камчатский антиклинорий. Верхнекарымшинская структура характеризуется сложным тектоническим строением, она разбита системой субширотных, северо-восточных и кольцевых разломов (рис. 1). Вдоль одного из таких крупных разломов субширотного простирания происходит разгрузка термальных вод современной Больше-Банной гидротермальной системы [Наседкин, 1985].

По возрасту, характеру дислокаций в структурном плане, образования района месторождения отнесены к одному структурному ярусу, где выделено три подъяруса: нижний структурный подъярус сложен образованиями паратунской и березовской свит; средний – вулканогенными

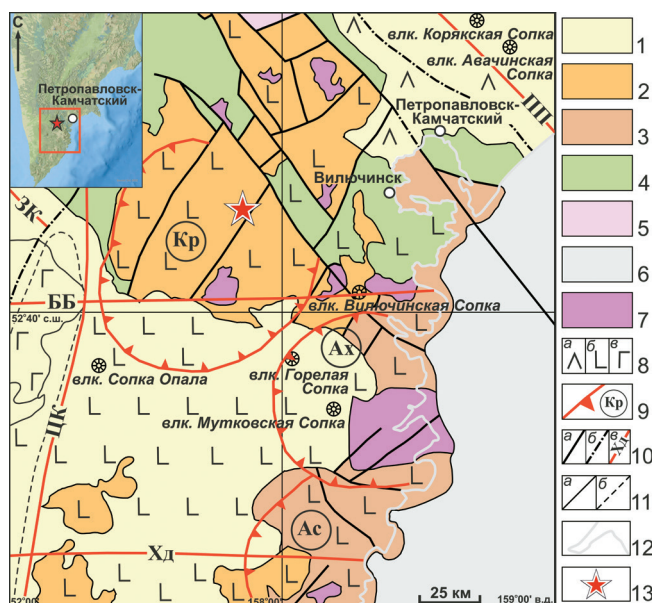


Рис. 1. Тектоническая схема района работ, по [Сляднев и др., 2006] с изменениями и дополнениями (на врезке звездой – позиция месторождения).

1, 2 – среднемиоцен-четвертичный структурный ярус: 1 – прибрежно-морские и вулканические образования плиоцен-четвертичного подъяруса, 2 – осадочные отложения и вулканические образования среднемиоцен-плиоценового подъяруса; 3 – осадочные отложения и вулканические образования среднеэоцен-нижнемиоценового структурного яруса; 4 – метаморфизованные терригенные отложения, терригенно-вулканогенные и вулканические образования нижнемел-нижнеэоценового структурного яруса; 5 – метаморфические образования домезозойского структурного яруса; 6 – третично-четвертичные нерасчлененные терригенно-кремнисто-вулканогенные образования (в пределах акватории); 7 – интрузивные образования эоцен-плиоценового возраста разного состава; 8 – наложенные вулканические пояса и зоны (а – Восточно-Камчатский пояс; б – Южно-Камчатский пояс; в – Толбачикско-Ключевская рифтогенная вулканическая зона); 9 – вулcano-тектонические структуры (Кр – Карымшинская, Ах – Ахотенская, Ас – Асачинская); 10 – разломы (а – главные структурообразующие, выходящие на дневную поверхность; б – скрытые под вышележащими образованиями; в – глубинные разломы по геофизическим данным (ББ – Больше-Банный, ЗК – Западно-Камчатский, ЦК – Центрально-Камчатский, ПП – Петропавловский, Хд – Ходуткинский)); 11 – границы (а – ярусов, подъярусов, наложенных вулканических поясов и зон, интрузивных тел; б – грабенных и горстов); 12 – граница континентального склона; 13 – Ягоднинское месторождение.

¹ Жданов Л.П., Козовая Т.В., Мурахтова Е.М. и др. Отчет о результатах поисков цеолитового сырья на перспективных площадях в районе Ягоднинского месторождения активных добавок и бассейнах рек Банной, Лево́й Быстрой, Карымшиной, Плотниковой в 1987–1989 гг. Камчатская обл. Петропавловск-Камчатский: Камчатгеология, 1989. 110 с.

Маханько А.В., Козовая Т.В. Отчет о результатах предварительной разведки Ягоднинского месторождения цеолитового сырья и активных минеральных добавок. Петропавловск-Камчатский: ОАО “Камчатцемент”, 1998. 110 с.

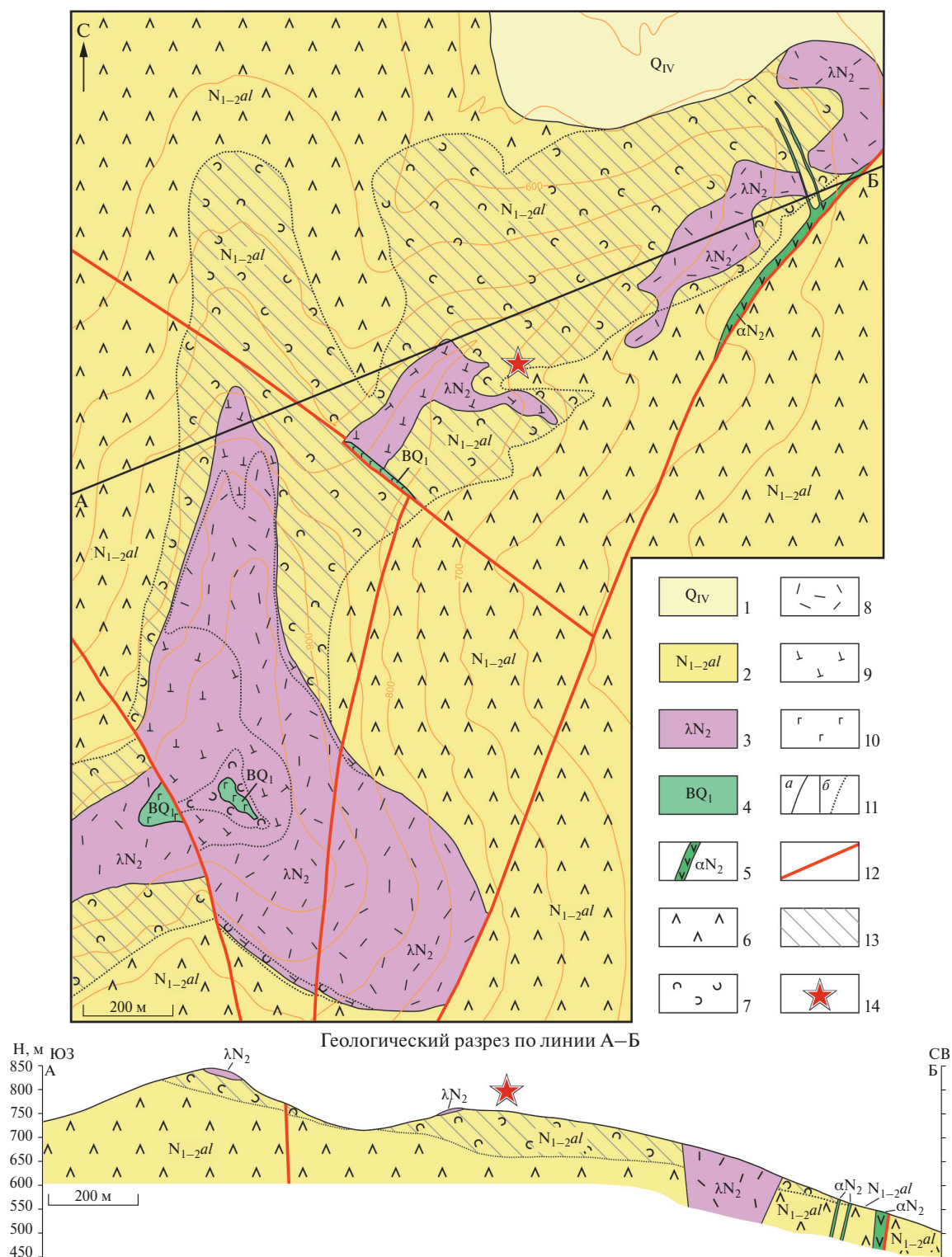


Рис. 2. Геологическая карта Ягоднинского месторождения, по [Наседкин, 1985] с изменениями и дополнениями. 1 – пролювиальные отложения четвертичных отложений (глыбы, щебень, дресва, супесь); 2 – миоцен-плиоценовые дациты, цеолитизированные туфы кислого состава; 3 – плиоценовые экструзии липаритов; 4 – нижне-четвертичные штокообразные тела базальтов и дайки; 5 – дайки андезитов плиоценовые; 6 – дациты; 7 – туфы кислого (липаритового) и кисло-среднего состава; 8 – липариты тонкоплитчатые, сферолитсодержащие и их лавобреккии; 9 – вулканические стекла (перлиты); 10 – базальты; 11 – геологические границы: а – установленные, б – однообразные литологических подразделений; 12 – тектонические нарушения; 13 – продуктивная толща цеолитизированных туфов Ягоднинского месторождения; 14 – место отбора проб.

образованиями алнейской серии и нижнечетвертичными вулканитами; верхний структурный подъярус отнесен к рыхлым четвертичным отложениям и вулканитам.

В центральной части района расположен кислый вулканический массив верхнемиоцен-плиоценового возраста, с которым непосредственно связано месторождение перлита и цеолитов. Вулкан представляет собой сложную систему лавовых потоков, пирокластических отложений и экструзивных тел (рис. 2). Кратерная выемка выполнена туфами и туффитами, прорванными базальтовыми телами изометричной формы. Туфогенные породы представлены грубообломочными образованиями [Наседкин, 1985].

В геологическом строении месторождения принимают участие вулканиты кислого состава верхнемиоцен-плиоценового возраста, перекрытые современными элювиально-делювиально-пролювиальными отложениями. На данной площади преимущественно распространены разнообломочные цеолитизированные туфы кислого состава, а также перлиты.

Подстилающие туфы породы на месторождении представлены дацитами алнейской серии. Они имеют брекчиевидную, пористую, субпараллельную текстуру и слабо затронуты вторичными процессами. На дацитах залегает толща разнообломочных интенсивно цеолитизированных туфов кислого состава. Она повторяет палеорельеф дацитов, имея полого-наклонное залегание к северо-северо-западу под углами до 30°. Мощность туфовой толщи колеблется от 5 до 100 м.

Продуктивная толща представлена несколькими разновидностями туфов: разнообломочными витрокластическими, литовитрокластическими, пемзокластическими, пепловыми. Они не выдержаны по простирацию, контакты между ними не четкие, присутствует значительная гидротермальная проработка пород с образованием вторичных минералов. В данной туфовой толще выделено четыре горизонта:

Нижний горизонт туфовой толщи представлен переслаиванием литовитрокластических разнообломочных цеолитизированных туфов кисло-среднего и кислого составов. Туфы кисло-среднего состава обычно приурочены

к подошве горизонта, максимальная мощность которых достигает 6 м. Породы интенсивно переработаны гидротермальными растворами, содержание цеолитов варьирует в пределах 27–80%, при среднем содержании 50%.

Второй горизонт представлен витрокластическими цеолитизированными туфами со средней мощностью в 14 м. Породы плотные, крепкие, монолитные светло-зеленого и белесоватого цветов. Содержание цеолитов по данному горизонту туфов колеблется в пределах 34–98%, среднее – 72%.

Третий горизонт состоит из туфов с преобладанием лито-витрокластических разнообломочных разностей. Он прослежен по всему месторождению. Мощность данного горизонта выдержанна и колеблется в пределах 31–47.6 м. Распределение обломочного материала в туфах неравномерное, цветовая гамма разнообразна: зеленоватые, сероватые, коричневатые, розоватые расцветки. Литовитрокластические туфы имеют псефитовую и псаммитовую структуры. Вторичные изменения в туфах выражены в интенсивной цеолитизации. Содержание цеолитов по горизонту составляет от 20 до 100%, в среднем – 65%.

Верхний горизонт представлен преимущественно витрокластическими туфами. Его средняя мощность составляет 17 м. Витрокластические туфы плотные крепкие породы зеленоватого, участками, розоватого цвета. Для них характерна крупноглыбовая отдельность. Туфы интенсивно цеолитизированы и аргилизированы. Содержание цеолитов в туфах колеблется в пределах 30–92%, при среднем – 73%. К данному горизонту и приурочено место проведения полевых работ и отбора проб.

Стоит отметить, что цеолитизация туфов кислого состава носит на месторождении площадной характер. Туфовая толща кислого состава в пределах участка разведки прорвана небольшими экструзивными телами, приуроченными к тектоническим нарушениям северо-западного и северо-восточного простираения и сложена перлитами и флюидальными риолитами. В пределах месторождения фиксируется серия разломов западного, северо-западного, северо-восточного простираения и зоны интенсивной трещиноватости пород.



Рис. 3. Вскрытая толща цеолитовой породы на Ягоднинском месторождении.

Образование цеолитов связано с воздействием гидротермальных растворов на первичные туфы кислого состава и перлиты, что привело к образованию цеолитов по вулканическому стеклу.

В 1990-х гг. на месторождении велась незначительная добыча цеолитов с подготовленной промышленной площадки (рис. 3). В настоящее время месторождение числится на балансе, но не разрабатывается. Запасы цеолитового сырья составляют 7.2 млн т категории A+B+C₁ и 12.4 млн т категории C₂.

Помимо цеолитового сырья в районе исследований расположено одноименное месторождение перлита и активных минеральных добавок, однако добыча на данный момент не ведется.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования послужили более 30 кг образцов, представленных цеолитами, перлитами и вулканическими породами различной степени цеолитизации отобранных отрядом ИГЕМ РАН на Ягоднинском месторождении в 2022 г.

Минеральный состав определен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ULTIMA-IV компании Rigaku, Япония;

рабочий режим — 40 кВ, 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений — 3–65°2 θ с шагом 0.02°2 θ ; полупроводниковый детектор нового поколения — DTex/Ultra, скорость сканирования 5°2 θ /минуту. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [Дриц, Коссовская, 1990; Moore, Reynolds, 1997].

Количественный минералогический анализ осуществляли методом Ритвельда в программном пакете PROFEX GUI для BGMN.

Определение концентрации порообразующих химических элементов в пробах выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре последовательного действия Axios Advanced производства компании PANalytical (Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh анодом. Максимальное напряжение на трубке — 60 кВ; максимальный анодный ток — 160 мА. Потери при прокаливании определялись при 1000°C, в атмосфере воздуха до установления постоянной массы образца.

Площадь удельной поверхности определяли на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77.35 K). Адсорбатом служил азот с чистотой 99.999%,

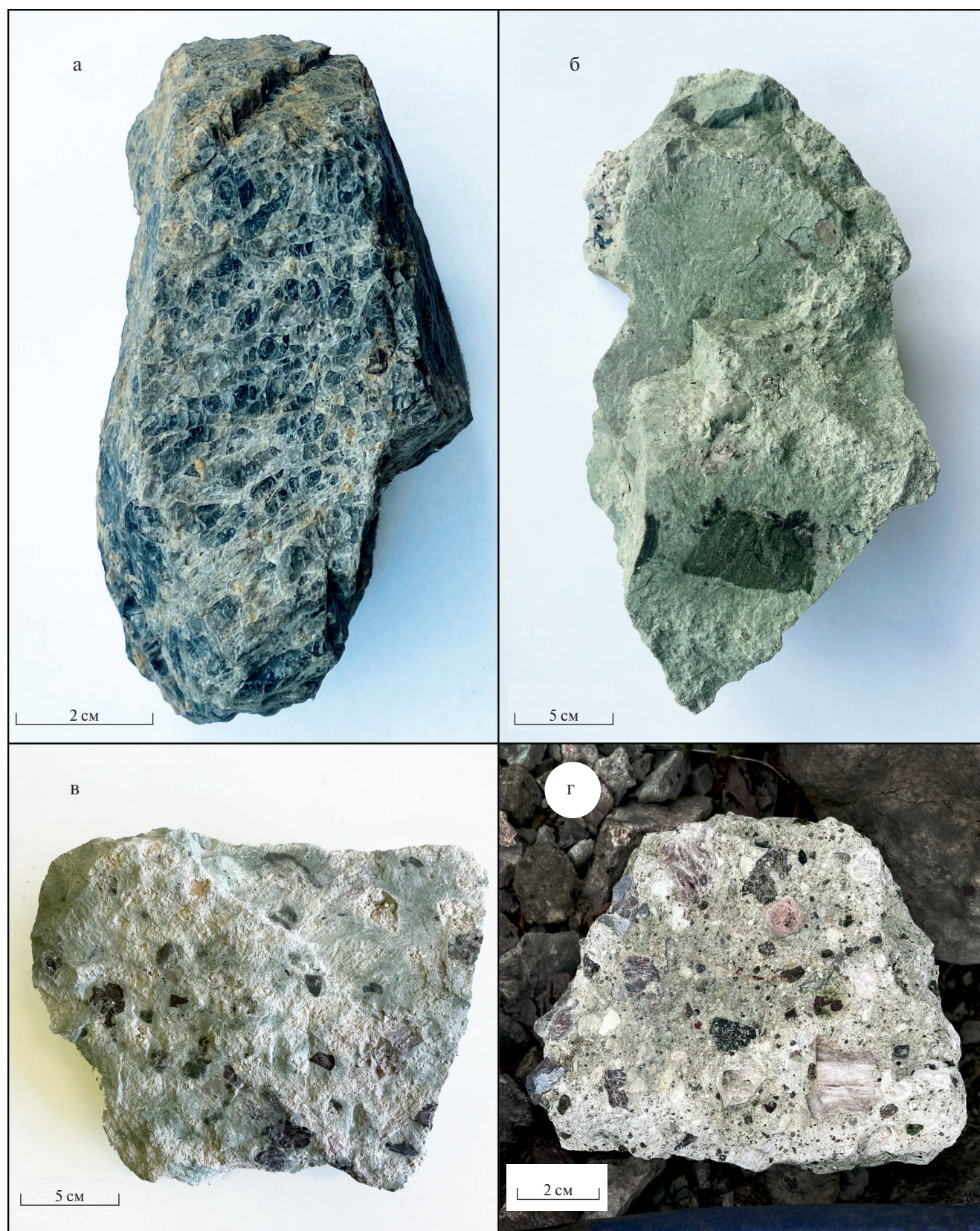


Рис. 4. Макрофотографии образцов Ягоднинского месторождения.

а — неизменный перлит; б — цеолитовая порода; в — цеолитизированные туфы; г — слабоцеолитизированные туфы с брекчиевой структурой.

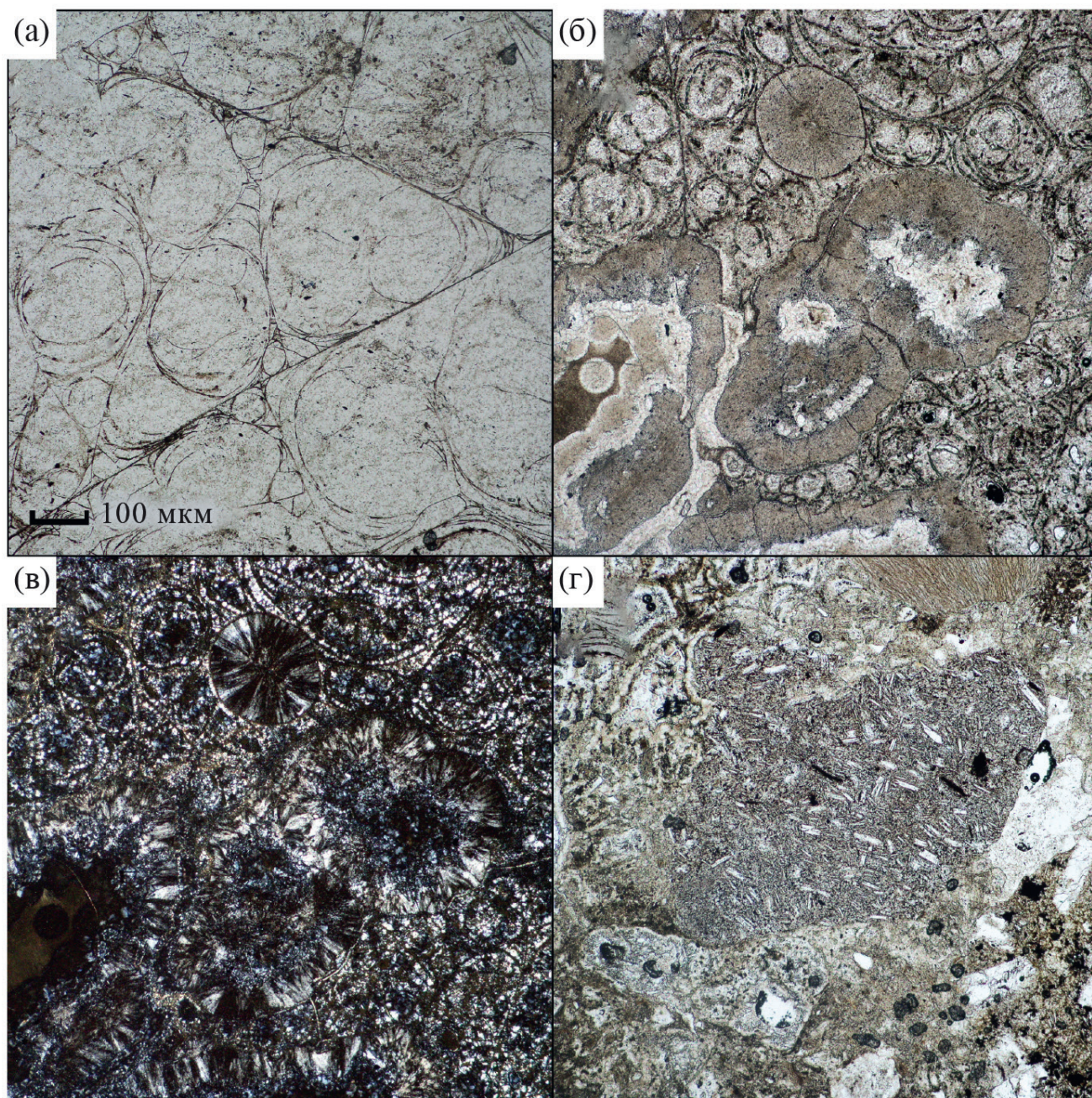


Рис. 5. Микрофотографии прозрачных шлифов образцов Ягоднинского месторождения.

а — неизмененный перлит; б — цеолитовая порода; в — цеолитовая порода (в скрещенных николях); г — обломок породы, замещенный кристаллами клиноптилолита в цеолитизированной брекчии.

для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99.9999%). Расчет поверхности проводили методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30. Образцы предварительно высушивали в вакуумной установке при 100°C в течение определенного времени (5–24 ч) в зависимости от свойств исходных образцов.

Определение емкости катионного обмена (ЕКО) проводили методом многократного замещения обменных катионов хлоридом аммония. Состав обменных катионов в растворе определяли методом ICP-MS.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на покрытом углеродом (15 нм) образце с использованием микроскопа

Таблица 1. Минеральный состав пород Ягоднинского месторождения, мас. %

Образец	Цеолит	Смектит	Иллит	Кварц	Опал-кristобалит	Микроклин	Альбит
Перлит	—	—	—	5	90	5	—
Цеолитовая порода	69.3	—	14.1	—	7.8	8.8	—
Цеолитизированный туф	40.7	14.8	4.0	2.9	4.2	18.1	15.3
Гнездо смектита	23.4	34.2	—	1	5.1	26.4	9.8

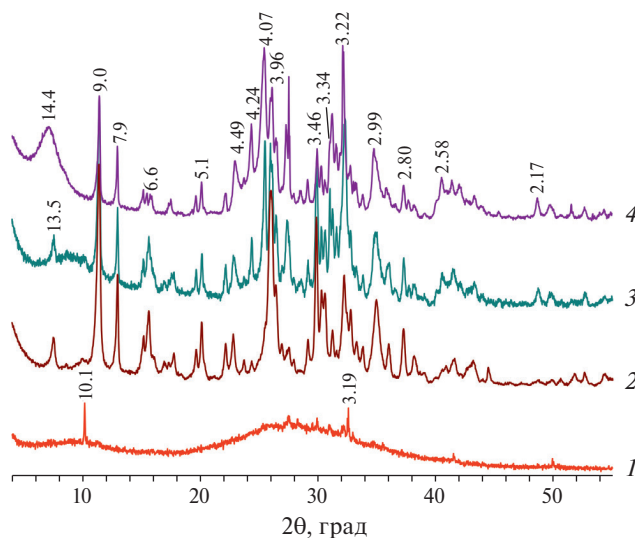
TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного рентгено-флуоресцентным энергодисперсионным детектором OXFORD X-Max 50, с кристаллическим детектором Si/Li. Ускоряющее напряжение составило 20 кВ при силе тока в диапазоне 3.5–12.2 нА.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате полевых и аналитических работ на Ягоднинском месторождении были выделены основные типы цеолитов.

К первому типу относятся неизменные перлиты (рис. 4а). Данные породы темно-коричневого до черного цвета, характеризуются ярко выраженной перлитовой структурой, поверхность покрыта серией концентрических и радиальных трещин, образовавшихся в результате гидратации вулканического стекла (рис. 5а). По минеральному составу эти породы в основном состоят из опал-кristобалитовой фазы с примесью полевых шпатов и кварца (табл. 1, рис. 6).

Собственно, цеолиты или сильноцеолитизированные туфы с содержанием минералов группы цеолита 60–70%, представлены однородными скальными породами зеленоватого и серо-зеленоватого цвета с массивной текстурой и реликтами литокластов величиной до 5–10 см в длину (см. рис. 4). Они имеют высокую механическую прочность. Из минералов группы цеолитов в основном присутствует клиноптилолит и в меньшей степени морденит и стильбит (см. табл. 1, рис. 6). В виде примеси присутствуют иллит, кристобалит и микроклин — типичная ассоциация для цеолитов гидротермального генезиса. Для данных пород

**Рис. 6.** Рентгеновская дифрактограмма образцов цеолита.

1 — перлит; 2 — цеолитовая порода; 3 — цеолитизированный туф; 4 — гнездо смектита.

также характерна перлитовая микроструктура, однако, основная их масса представлена скрытокристаллическим веществом, по-видимому, состоящим из клиноптилолита (см. рис. 4).

В цеолитах и перлитах широко развиты сферолиты (стяжения радиального строения) и выделения в виде корок. Размер этих образований колеблется в широких пределах, от 200 мкм до 1–2 см (см. рис. 5б, 5в). Однако, если в исходных перлитах встречаются крупные разновидности, то в цеолитовой породе в основном микровключения. Макроскопически сферолиты имеют темно-коричневый цвет, имеют волокнистое, радиальное строение (см. рис. 5в). Природа подобных сферолитов рассматривалась в работах Ю.В. Фроловой с соавторами [Фролова и др., 2017], в которых было показано, что

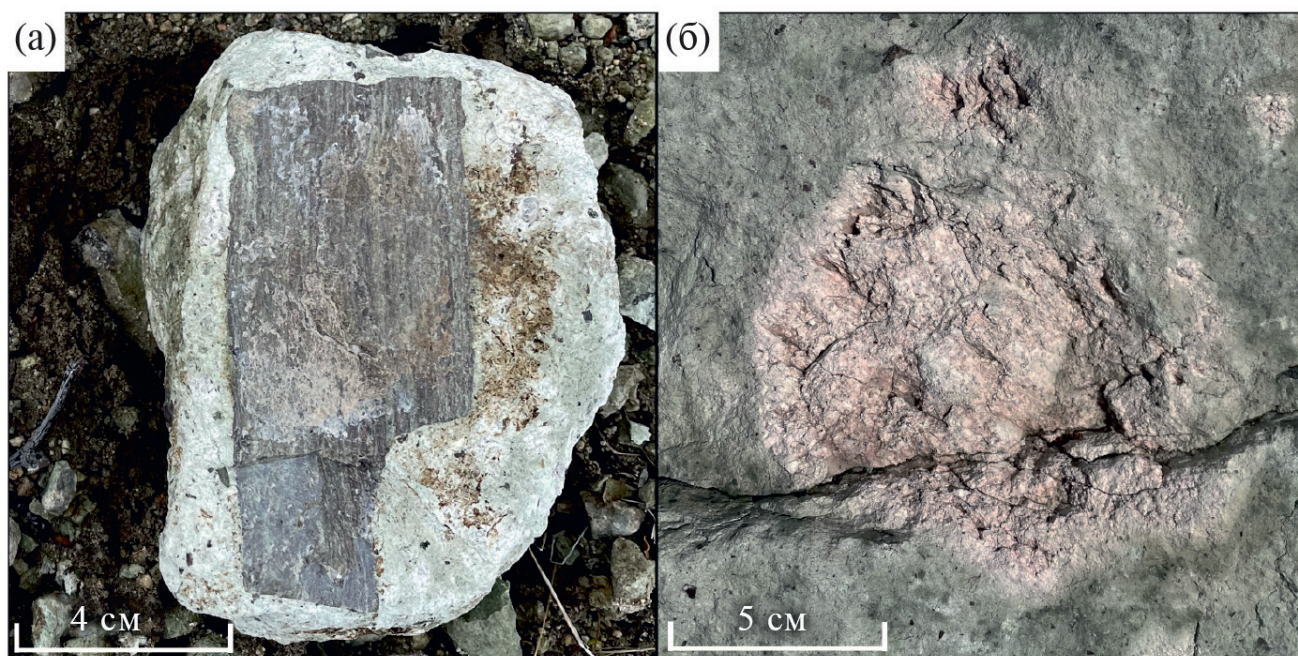


Рис. 7. Макрофотографии образцов цеолитов.

а — цеолит с включением крупного литокласта; б — гнездо смектита в цеолитовой породе.

подобные стяжения сложены агрегатами калиевого или калий-натрового полевого шпата и микрокристаллического кварца с включениями ильменита, гематита, а их образование связано с раскристаллизацией кислого, калийсодержащего гидратированного вулканического стекла в постмагматический период.

К третьему типу пород относятся цеолитизированные туфы, в которых содержание минералов группы цеолита составляет 30–60%. Визуально они схожи с цеолитовой породой — имеют бледно зеленоватый оттенок, содержат большое количество включений литокластов и угловатых обломков различного цвета до 2–3 см в диаметре. В некоторых случаях породы данного типа имеют брекчиевую текстуру, где основная цементирующая масса — цеолит. Последний, в основном представлен смесью клиноптилолита и гейландита, и в меньшей степени морденитом. В виде примеси присутствуют смектит, полевые шпаты, а также иллит, опал-кristобалит и кварц.

Слабоцеолитизированные туфобрекчии в основном сложены грубообломочным материалом, состоящим из классических туфов, в которых процессы цеолитизации проходили менее активно, в связи с чем их содержание не превышает 20–30% (см. рис. 4г). Зачастую породы

унаследовали брекчиевую текстуру, а цеолитизация исходного материала прошла выборочно. На микрофотографиях (см. рис. 5г) видно, что зачастую некоторые обломки материнского вещества полностью замещаются хорошо раскристаллизовавшимися агрегатами цеолита размером до 80 мкм в длину.

Кроме четырех типов пород, перечисленных выше, встречаются разновидности цеолитов с крупными реликтами литокластов до 10–15 см в длину, в основном коричневого цвета (рис. 7а), а также породы с гнездами розового цвета до 10 см в диаметре (см. рис. 7б). Результаты рентгенофазового анализа показали, что состав этих гнезд соответствует смектиту с примесью цеолитов, полевого шпата и кварца.

Основная масса цеолитовой породы представлена плотными агрегатами со скрытокристаллической структурой. Однако в порах и пустотах наблюдаются хорошо раскристаллизованные цеолиты различной морфологии. Данные структурно-текстурные особенности характерны для всех вышеописанных типов пород. Встречаются как призматические, так и таблитчатые кристаллы размером до 20 мкм (рис. 8а, 8б), а также сферические агрегаты до 20–30 мкм в диаметре, которые в свою очередь состоят из тонкопластинчатых кристаллов

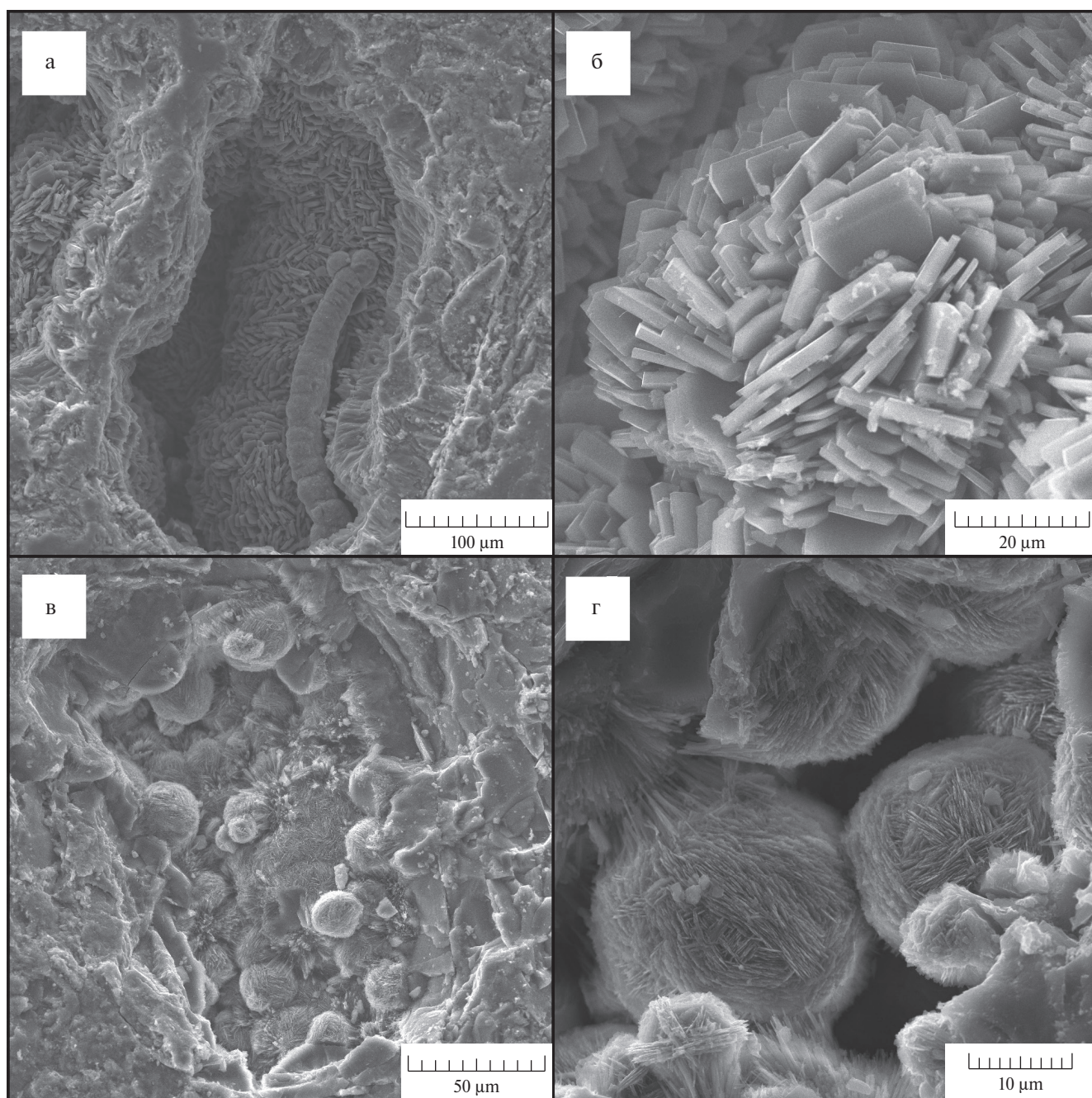


Рис. 8. Микрофотографии образца цеолитовой породы.

а — пора, заполненная кристаллами цеолита; б — таблитчатые кристаллы цеолита; в — сферические агрегаты цеолита; г — тонкопластинчатые кристаллы субмикронной размерности, слагающие сферический агрегат.

микронной и субмикронной размерности (см. рис. 8в, 8г).

Все 4 типа пород отличаются высоким содержанием кремнезема (67–72%) и низким содержанием глинозема (12–14%). Титановый модуль TiO_2/Al_2O_3 всех проб составил менее 0.02, что соответствует кислым породам (табл. 2). Максимальное содержание кремнезема установлено

в исходных перлитах. Также для последних характерно высокое содержание калия ~5.1%, его содержание в цеолитах составляет 4.5% (см. табл. 2).

Соотношение породообразующих и микро-элементов, в соответствии с диаграммой Винчестера–Флойда [Winchester, Floyd, 1977; Spears, Kanaris-Sotiriou, 1979], позволило отнести

Таблица 2. Химический состав породообразующих элементов, мас. %

Образец	ППП	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
Перлит	4.77	3.63	0.10	12.30	72.38	5.10	0.62	0.14	0.075	0.80	0.01	
Цеолит	6.29	1.66	0.33	11.85	71.81	4.54	2.27	0.14	0.052	0.91	0.01	<0.01
Цеолитизированный туф	7.47	2.42	0.47	14.03	67.47	4.51	1.78	0.28	0.064	1.48	0.01	<0.01
Гнездо смектита	3.15	1.42	1.11	15.09	70.94	5.16	1.04	0.28	0.141	1.56	0.02	

Таблица 3. Химический состав микроэлементов, г/т

Образец	Cr	V	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba	U	Th	Y	Nb	Pb	As	Cl	Mo	La	W
Перлит	193	18	53	3	6	34	115	48	165	695	9	8	14	8	14	<10	757	<5	—	<5
Цеолит	9	37	7	6	13	39	63	86	149	821	<5	8	24	7	11	<10	85	<5	—	<5
Цеолитизированный туф	27	31	<5	10	9	43	104	91	152	719	<5	9	17	8	14	<5	20	<5	24	<5
Гнездо смектита	15	37	<5	6	18	43	63	96	134	946	<5	<5	24	7	16	<5	47	<5	58	<5

Таблица 4. Емкость катионного обмена некоторых месторождений цеолита России, мг-экв/100 г

Месторождение	ЕКО _{NH₄Cl}				
	Всего	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Хотынецкое (Орловская обл.)	78.1	12.2	18.7	40.1	7.1
Ягоднинское (Камчатка)	205.9	43.5	71.3	81.0	10.1
Хонгуруу (Республика Саха)	203.4	74.3	7.4	90.4	31.3

Таблица 5. Величина удельной поверхности и распределение пор по размеру некоторых месторождений цеолита России

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, нм	Средний диаметр, нм	Объем микропор, см ³ /г	Распределение пор по размеру, %	
					микропоры	мезо-макропоры
Хотынецкое (Орловская обл.)	26.8	0.089	3.77	<0.001	14	86
Ягоднинское (Камчатка)	25.3	0.068	8.14	0.002	16	84
Хонгуруу (Республика Саха)	13.3	0.042	8.46	<0.001	<1	100

исходные материнские породы к кислым риодацитам и дацитам, что не противоречит геологическим данным (табл. 3).

В результате изучения свойств было установлено, что емкость катионного обмена цеолитовой породы составляет 205.9 мг-экв/100 г, в основном обменные катионы представлены катионами щелочных металлов — калия и натрия (табл. 4). Сравнивая Ягоднинские цеолиты с другими разрабатываемыми месторождениями

России можно сказать, что данное сырье обладает высокими емкостными свойствами и в отличие от остальных относится к наиболее ценному щелочному типу.

Величина удельной поверхности цеолитов Ягоднинского месторождения составила $25.3 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 5). Стоит отметить, что метод измерения удельной поверхности по адсорбции азота способен охарактеризовать только внешнюю поверхность частиц и поровое пространство между ними, тогда как внутренние каналы цеолитов остаются недоступны для молекулы азота. Основная поверхность приходится на мезо- ($>50 \text{ нм}$) и макропоры ($50\text{--}2 \text{ нм}$), а их суммарный объем составляет 84% от общей пористости. Микропоры ($<2 \text{ нм}$) занимают всего 16% от общего объема. Средний диаметр пор составляет 8.14 нм . Данные свойства поверхности сопоставимы с другими разрабатываемыми месторождениями цеолита России (см. табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что образование цеолитов Ягоднинского месторождения происходило в основном по перлитам и туфобрекциям. Выделяются 4 основных типа пород: 1) неизмененные перлиты с характерной перлитовой структурой; 2) собственно цеолитовые породы зеленоватого и серо-зеленоватого цвета с массивной текстурой и с содержанием минералов группы цеолита порядка 60–70%; 3) цеолитизированные туфы бледно-зеленого цвета с массивной текстурой и содержанием минералов группы цеолита 30–60%; 4) слабоцеолитизированные туфобрекции, состоящие из грубообломочного материала, и содержанием цеолитов 20–30%.

Для изучаемых пород характерны включения сферолитов темно-коричневого цвета с волокнистым и радиальным строением размером от 200 мкм до $2\text{--}3 \text{ см}$, реликтов, хорошо сохранившихся литокластов коричневого цвета до $10\text{--}15 \text{ см}$ в длину, а также гнезд розового цвета до 10 см в диаметре, преимущественно смектитового состава, с примесью цеолитов, полевого шпата и кварца.

Цеолиты в основном представлены клиноптилолитом и в меньшей степени гейландитом, морденитом и стильбитом. Основная масса

цеолитовой породы сложена плотными агрегатами со скрытокристаллической структурой. В порах и пустотах наблюдаются хорошо раскристаллизованные цеолиты призматической и таблитчатой формы размером от субмикронного размера до 20 мкм (см. рис. 1а, 1б), которые, в некоторых случаях, образуют сферические агрегаты до $20\text{--}30 \text{ мкм}$ в диаметре.

Емкость катионного обмена цеолитовой породы составляет $205.9 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$, а состав обменного комплекса в основном представлен катионами щелочных металлов, что позволяет отнести изученные цеолиты к наиболее ценному щелочному типу. Величина удельной поверхности цеолитовой породы составляет $25.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Основная часть поверхности приходится на мезо- и макропоры. Средний диаметр пор составляет 8.14 нм .

Полученные результаты позволяют отнести цеолиты Ягоднинского месторождения к высококачественному сырью, разработка которого позволит не только покрыть существующий дефицит данного сырья в России, но и развивать новые высокотехнологические направления промышленности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. г.-м. н. В.В. Крупской и Т.А. Королевой за помощь в проведении исследований методами рентгеновской дифракции, к. т. н. Е.А. Тюпиной за проведенные измерения удельной поверхности и пористости, генеральному директору ООО “Стройизделия” В.В. Боброву за помощь в проведении полевых работ на Ягоднинском месторождении.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Полевые работы на Ягоднинском месторождении были проведены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-77-10050.

Аналитические работы по изучению образцов цеолитов были проведены в рамках базовой темы ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белоусов П.Е., Румянцева А.О.* Особенности минерального состава, свойств и условий образования цеолитов различного генезиса: материалы Всероссийской научной конференции “Фундаментальные проблемы изучения вулканогенно-осадочных, терригенных и карбонатных комплексов (Литол 2023)”. М., 2023. С. 16–19.
- Белоусов П.Е., Карелина Н.Д., Морозов И.А., Рудмин М.А., Милютин В.В., Некрасова Н.А., Румянцева А.О., Крупская В.В.* Особенности условий образования, минерального состава и сорбционных свойств цеолитосодержащего трепела Хотынецкого месторождения (Орловская обл.) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 5. С. 70–84.
<https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/4001>
- Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации: “Цеолиты”. М., 2019.
- Дриц В.А., Косовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. М.: Наука, 1990. 214 с.
- Дистанов У.Г., Аксенов Е.М., Сабитов А.А. и др.* Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерагения неметаллов. М.: Геоинформатика, 2000. 400 с.
- Наседкин В.В., Соловьева Т.Н., Магер А.В. и др.* Комплексное изучение сырьевой базы и физико-механических свойств вулканических пород (пемз, шлаков, туфов, перлитов) Дальнего Востока и Камчатки. М.: Наука, 1985. 425 с.
- Сляднев В.И., Хасанов Ш.Г., Крикун Н.Ф.* Государственная геологическая карта масштаба 1:1000000 лист N-57. СПб.: ФГУП ВСЕГЕИ, ФГУГП Камчатгеология, 2006.
- Фролова Ю.В., Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Рычагов С.Н., Большаков И.Е.* Изменение физико-механических свойств перлитов под действием гидротермальных процессов (Ягоднинское месторождение, Южная Камчатка) // Инженерная геология. 2017. Т. 12. № 5. С. 26–38.
- Demina Y., Frolova J., Rychagov S.* Hydrothermal Alterations and Petrophysical Properties: A Case Study of Yagodninskoe Zeolite Deposit, Kamchatka Peninsula // Proceedings World Geothermal Congress. Melbourne, Australia, 2015.
- Moore D.M., Reynolds R.C.* X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: Univ. Press, 1997. 378 p.
- Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R.* A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins // Sedimentology. 1979. V. 26. P. 407–425.
- Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, USA, 2022. <https://pubs.usgs.gov/publication/mcs2022>
- Winchester J.A., Floyd P.A.* Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements // Chem. Geol. 1977. V. 20. P. 325–343.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(77\)90057-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(77)90057-2)

Volcanic Zeolites from the Yagodninskoe Deposit (Kamchatka Krai)

P. E. Belousov^{1, *}, A. O. Rumyantseva¹, P. E. Kailachakov^{1, 2}

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS),
Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

²*Peoples' Friendship University of Russia, Academy of Engineering
(RUDN University), Miklouho-Maklaya str., 6, Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: pitbl@mail.ru*

This work is devoted to typification, study of the compositional features and properties of hydrothermal zeolites of the Yagodninskoe deposit (Kamchatka Krai), formed over volcanic rocks. To carry out the research, X-ray phase and X-ray fluorescence analyses, optical and scanning electron microscopy were used; the specific surface area, pore size distribution, and cation exchange capacity of zeolites were determined. As a result of the research, 4 main types of rocks found at the deposit were identified: original unaltered perlites, zeolites themselves, zeolitized tuffs, and weakly zeolitized tuff breccias. The content of zeolite group minerals reaches 70%, and are mainly represented by clinoptilolite and to a lesser extent mordenite, stilbite and heulandite. Zeolites are of the alkaline type, the cation exchange capacity of which is 205.9 mEq/100 g. It was established that the formation of zeolites occurred mainly in perlites and tuff breccias. It is noted that the zeolites of the Yagodninskoye deposit have high quality raw materials and are the promising object for further development.

Keywords: Kamchatka, volcanic rocks, Yagodninskoe deposit, zeolite, perlite, clinoptilolite, natural sorbents, hydrothermal genesis